

Titre: Développement de nouveaux fluides caloporeurs pour
Title: l'électronique de puissance à base d'émulsions de Pickering

Auteur: Isabelle Courteau
Author:

Date: 2021

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Courteau, I. (2021). Développement de nouveaux fluides caloporeurs pour
l'électronique de puissance à base d'émulsions de Pickering [Mémoire de
maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/6322/>

Document en libre accès dans PolyPublie Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6322/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Nick Virgilio, & France Chabert
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement de nouveaux fluides caloporeurs pour l'électronique de
puissance à base d'émulsions de Pickering**

ISABELLE COURTEAU

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Mai 2021

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Développement de nouveaux fluides caloporeurs pour l'électronique de puissance à base d'émulsions de Pickering

présenté par **Isabelle COURTEAU**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Basil FAVIS, président

Nick VIRGILIO, membre et directeur de recherche

France CHABERT membre et codirectrice de recherche

Louis FRADETTE, membre

DÉDICACE

Avec l'expression de ma gratitude, je dédie ce travail aux personnes qui m'ont soutenue tout au long de ce projet.

À mon compagnon de vie qui a su raviver ma motivation lorsque celle-ci s'est fait rare,

À ma famille pour leur soutien émotionnel lorsque je me sentais seule et débordée,

À mon directeur de recherche qui a cru en moi et m'a offert l'opportunité de travailler ensemble,

À ma codirectrice qui m'a fait sentir comme une partie de la famille malgré l'océan qui me séparent de chez moi.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à toutes les personnes ayant contribué à la réalisation de mon projet de recherche, ainsi qu'à la rédaction de ce mémoire.

Je tiens d'abord à exprimer ma reconnaissance envers mon directeur, Nick Virgilio, et ma codirectrice, France Chabert, pour leur accueil chaleureux dans leurs équipes de recherche, leurs conseils, idées et critiques. Leur aide et leurs réponses à mes questions m'ont été précieuses et ont permis de structurer ma recherche et d'enrichir mes réflexions.

Je tiens à remercier l'équipe de Polytechnique Montréal pour leur soutien technique, notamment Wendell Raphaël, Teodora Gancheva, Faezeh Sabri et Matthieu Gauthier qui m'ont guidée et formée à la manipulation de nombreux appareils au laboratoire. Sans oublier Gino Robin et Martine Lamarche, grâce à qui je n'ai jamais manqué de quoi que ce soit lors de mes expérimentations.

Par ailleurs, je remercie Lisa Delattre et Sylvain Taschereau pour le support qu'ils m'ont apporté dans la réalisation d'expériences et la recherche de littérature. Leur implication a permis de réduire mon stress et ma charge de travail.

Je remercie aussi l'équipe de l'École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes (ÉNIT) en France en commençant par France Chabert et Marie Robert pour leur accueil chaleureux, ainsi que leur support dans la réalisation des démarches administratives nécessaires à mon séjour. Par ailleurs, l'aide de Christian Garnier et d'Hélène Welemane qui m'ont assisté lors de tests délicats m'a permis de développer mon savoir-faire technique et d'accéder à des appareils que je n'aurais autrement pas pu utiliser. Finalement, je remercie Amandine Abadie, Guillaume Morel et le reste de l'équipe de Matériaux et Interfaces Fonctionnels, qui m'ont formé à l'utilisation de nombreux appareils, m'ont procuré des fournitures de laboratoire et ont partagé leur espace avec moi.

Enfin, je remercie ma famille et mon compagnon. Leur soutien inconditionnel, leur confiance, l'intérêt qu'ils ont démontré pour mon projet, ainsi que leurs encouragements m'ont soutenu tout au long de ce projet.

RÉSUMÉ

Au cours des dernières décennies, des systèmes électroniques toujours plus puissants et plus compacts ont été développés. Or, l'augmentation de la puissance des composants électroniques s'accompagne de dégagements de chaleur plus importants, que les systèmes traditionnels de refroidissement peinent à dissiper car ils sont limités par la capacité du fluide utilisé pour dissiper la chaleur. Pour être utilisés dans des applications d'électronique, ces fluides doivent être chimiquement inertes, être isolants électriques, être non inflammables, posséder de bonnes propriétés d'écoulement et posséder une conductivité thermique élevée. Ce projet s'intéresse donc au développement de nouveaux fluides caloporteurs pour l'électronique de puissance à base d'émulsions de Pickering.

Pour ce faire, des formulations d'émulsions de Pickering huile/huile et eau/huile stabilisées par des particules de nitre de bore (NB), ou de bore calciné (NBC) ont été préparées, puis étudiées afin d'établir un lien entre les propriétés thermiques, la formulation, et la microstructure des émulsions. L'hypothèse de recherche avancée est qu'une émulsion de Pickering concentrée donnera une structure particulière percolée qui permettra d'augmenter significativement la conductivité thermique par rapport aux fluides purs, tout en limitant la hausse de viscosité du fluide.

Les matériaux proposés ont été choisis afin de satisfaire aux contraintes d'un fluide caloporteur pour l'électronique. Les huiles sont utilisées car elles sont chimiquement inertes et ne conduisent pas l'électricité. Les particules de NB et de NBC possèdent quant à elles une excellente conductivité thermique, ne conduisent pas l'électricité, sont inertes et non toxiques.

Des tests de miscibilité ont d'abord été faits afin d'identifier les paires de fluides susceptibles de former des émulsions, puis des tests d'affinité afin de déterminer l'affinité préférentielle des particules pour les divers fluides. Un protocole a par après été développé pour la préparation des émulsions dont la conduction thermique et la microstructure ont été étudiées.

Plusieurs émulsions de type H/H ont été préparées, soit une émulsion d'huile de silicium 100 cSt dans l'huile de paraffine stabilisée par du NBC, une émulsion d'huile minérale dans l'huile de silicium 100 cSt stabilisée par du NBC et une émulsion d'huile de paraffine dans l'huile de silicium 100 cSt stabilisée par des particules d'oxyde de fer (OF). La composition maximale obtenue pour la phase dispersée a atteint 55 à 60% - soit la limite inférieure de ce qui est considéré comme une

émulsion concentrée. Au-delà de ces valeurs, une inversion catastrophique de phase a été observée, qui ne permet pas la formation d'émulsions stables pour le moment.

Les émulsions produites présentaient une structure commune, soit un réseau de particules et de gouttelettes de petite taille reliant de plus grosses gouttelettes entre elles. La taille des gouttelettes était inférieure pour les fluides moins polaires et pour des concentrations supérieures en particules.

La conduction thermique des émulsions a été évalué à diverses fractions volumiques en phase dispersée à contenu constant en particules. Ainsi, pour une émulsion d'eau dans l'huile de silicone 100 cSt stabilisées par 4 % $\frac{m}{v}$ de particules de NBC, la conduction thermique entre 35 et 60 % volumiques de phase dispersée augmente de façon linéaire. Plus intéressant, la conductivité thermique observée correspond exactement à la moyenne pondérée de la conductivité thermique des fluides purs et varie de $0.334 \frac{W}{m \cdot k}$ à $0.450 \frac{W}{m \cdot k}$ pour 35 à 60 % volumiques de phase dispersée respectivement. Les conductivités thermiques observées étaient donc toujours intermédiaires à celles des fluides purs.

L'impact de la concentration en particules à composition constante des fluides a aussi été étudiée. Les valeurs de conductivité thermique trouvées pour les émulsions ont été comparées à celles des suspensions dans les fluides purs à même concentration. Ainsi, la conductivité thermique des suspensions dans les huiles augmente de façon linéaire tandis qu'une évolution à tendance quadratique est observée pour les suspensions aqueuses, entre 2 et 40 % $\frac{m}{v}$ en particules de NBC.

La conductivité thermique des émulsions augmente de façon linéaire, pour une concentration allant de 2 à 15 % $\frac{m}{v}$ en particules de NBC. Les valeurs obtenues pour les émulsions restent cependant intermédiaires aux conductivités thermiques des suspensions. L'émulsion d'eau dans l'huile de silicone 100 cSt (50/50 % vol.) présente néanmoins une conductivité thermique de $0.506 \frac{W}{m \cdot k}$ à 10 % $\frac{m}{v}$ en NBC, soit près du double de $0.260 \frac{W}{m \cdot k}$, la conductivité de la suspension de 10 % $\frac{m}{v}$ de NBC dans l'huile de silicone 100 cSt.

Globalement, l'impact des particules de NB et de NBC sur la conductivité thermique des émulsions et des suspensions s'est avéré limité. L'utilisation de particules très conductrices thermiquement n'a pas mené à la formation d'émulsions très conductrices. La conductivité thermique des

émulsions évolue plutôt de façon linéaire avec l'augmentation de la concentration en particules, tout en restant intermédiaire à la conductivité thermique des suspensions dans les fluides purs.

ABSTRACT

Over the past few decades, new generations of electronics, always smaller and more powerful than the previous ones, have been developed. This increase in performance is accompanied by higher heat generation in electronics. As a result, the cooling systems are starting to have a hard time dissipating heat due to the low thermal conductivity of the cooling fluids typically employed. These fluids are subject to multiple constraints for electronics applications: they must be chemically inert, be electrically insulating, non-flammable, possess good flow properties and have a high thermal conductivity. This project's interest thus is to develop new Pickering emulsion-based cooling fluids for power electronics.

To achieve the development of such fluids, oil-in-oil Pickering emulsions stabilized by boron nitride (NB) and calcinated boron nitride (NBC) particles have been prepared. The objective was to establish the relations between their compositions, their structures, and their thermal properties. The research hypothesis of this thesis is that concentrated oil-in-oil Pickering emulsions will form a percolated structure, which will significantly increase the fluid's thermal conductivity, while limiting the impact on the viscosity.

The materials used have been chosen since they satisfied most of the constraints imposed for electronics cooling fluids. Even though oils possess a low thermal conductivity, they are chemically inert and do not conduct electricity. The NB and NBC particles on the other hand possess an excellent thermal conductivity while being electrically insulating, inert and non-toxic.

To identify which fluids could potentially form emulsions, miscibility tests have been realized. This test was followed by qualitative affinity tests in order to evaluate the relative affinity of the particles for different fluids. Afterward, a protocol for the formation of Pickering emulsions stabilized by BN particles was developed and their structure and thermal conductivity were characterized and measured.

Three oil-in-oil Pickering emulsions were produced: a silicon oil in paraffine oil emulsion stabilized by calcinated boron nitride (NBC); a mineral oil in silicon oil emulsion stabilized by NBC; and a paraffine oil in silicon oil emulsion stabilized by ferrous oxide nanoparticles. The preparation of concentrated Pickering emulsions can still be improved: for the systems studied, a catastrophic phase inversion was observed when the dispersed phase reached a volume

concentration between 55 and 60 %. While these concentrations correspond to the lower limit for concentrated emulsions, the targeted volume concentration of dispersed phase was 70 %.

A common structure was observed for the different emulsions prepared: larger droplets were interconnected by a network of particles and smaller emulsion droplets. A smaller droplet size was observed when non-polar fluids were used as the continuous phase as well as for higher particle concentrations.

The thermal conductivity of emulsions was measured at multiple contents in dispersed phase while keeping the particle concentration constant. A water in 100 cSt silicon oil emulsion stabilized by 4 % $\frac{m}{v}$ of NBC particles displayed a linear increase of its thermal conductivity as the volume fraction of dispersed phase increased from 35 to 60 %, from $0.334 \frac{W}{m \cdot k}$ to $0.450 \frac{W}{m \cdot k}$. More interestingly, the measured thermal conductivity corresponds exactly to the weighted average of the thermal conductivity of the pure fluids. The emulsions thermal conductivities therefore were always intermediate to those of the pure fluids.

The impact of particle concentration at constant fluids compositions was studied as well. The measured emulsions' thermal conductivities were compared to those of the suspensions at the same concentrations. The thermal conductivity of suspensions in oil increased in a linear trend, while a quadratic trend was observed for aqueous suspensions when the NBC particle concentration increased from 2 to 40 % $\frac{m}{v}$. The emulsions' thermal conductivity increased linearly when the NBC particle concentration varied from 2 to 15 % $\frac{m}{v}$, with values always intermediate to those of the suspensions at equal particle concentration. It is still interesting to notice that the measured thermal conductivity of $0.506 \frac{W}{m \cdot k}$, for a water in 100 cSt silicone oil (50/50 % vol.) with 10 % $\frac{m}{v}$ NBC particles, is almost twice as much as $0.260 \frac{W}{m \cdot k}$, the thermal conductivity of a suspension of 10 % $\frac{m}{v}$ NBC particles in 100 cSt silicone oil.

Globally, NB and NBC particles showed to have a limited impact on the thermal conductivity of the emulsions and suspensions. An interesting result is that using highly conductive particles did not lead to the formation of highly conductive emulsions. The emulsion's thermal conductivity increased linearly with the particle concentration, but its value was always in-between the thermal conductivity values of suspensions in pure fluids.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES	XV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XX
LISTE DES ANNEXES.....	XXII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	8
2.1 Fluides caloporteurs pour le refroidissement de l'électronique de pointe	8
2.1.1 Eau.....	11
2.1.2 Fluides organiques.....	11
2.1.3 Nanofluides	15
2.2 Émulsions de Pickering.....	16
2.2.1 Stabilité des émulsions de Pickering	20
2.2.2 Formation des émulsions de Pickering.....	23
2.2.3 Propriétés thermiques	25
2.2.4 Émulsions de Pickering concentrées et réseau percolé de particules	30
2.2.5 Émulsions huile-huile.....	31
2.2.6 Émulsions stabilisées par le nitrure de bore	34
2.3 Mécanismes de transfert de chaleur	38

2.3.1	Conduction	38
2.3.2	Résistance thermique.....	40
2.3.3	Convection	41
CHAPITRE 3	MÉTHODOLOGIE.....	44
3.1	Matériaux	44
3.1.1	Fluides	44
3.1.2	Particules	45
3.2	Méthodes	47
3.2.1	Tests de miscibilité.....	47
3.2.2	Test d'affinité	48
3.2.3	Préparation de suspensions.....	49
3.2.4	Préparation d'émulsions.....	49
3.3	Caractérisation.....	52
3.3.1	Microscopie optique/ Microscopie optique numérique.....	52
3.3.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
3.3.3	Analyse des images obtenues par microscopie	54
3.3.4	Conductivité thermique	55
3.3.5	Thermographie infrarouge.....	57
CHAPITRE 4	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	60
4.1	Dispersion du nitrure de bore	60
4.2	Tests de miscibilité.....	62
4.3	Tests d'affinité.....	64
4.3.1	Observation de l'épaisseur d'un lit de particules dans un fluide.....	65
4.3.2	Affinité relative du nitrure de bore pour divers fluides.....	66

4.4	Stabilité et analyse microstructurale des émulsions préparées.....	69
4.4.1	Émulsions stabilisées par des particules conductrices	70
4.4.2	Impact de la nature des huiles sur la structure des émulsions	72
4.4.3	Impact de la composition sur la structure des émulsions	80
4.4.4	Impact de la concentration en particules sur la structure des émulsions.....	86
4.5	Propriétés thermiques	93
4.5.1	Conductivité thermique	93
4.5.2	Thermographie infrarouge.....	101
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE	106
CHAPITRE 6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	111
RÉFÉRENCES	114	
ANNEXES	132	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Classement des technologies de refroidissement [3].....	4
Tableau 2.1 Comparaison des propriétés de quelques fluides caloporteurs à 25°C.....	10
Tableau 2.2 Exigences minimales pour une eau de bonne qualité [24]	11
Tableau 2.3 Émulsions H/H répertoriées dans la littérature.....	32
Tableau 2.4 Émulsions stabilisées par des particules de nitre de bore	38
Tableau 3.1 Quelques propriétés physiques des fluides utilisés	45
Tableau 3.2 Quelques propriétés des poudres	47
Tableau 4.1 Miscibilité de paires de liquides	63
Tableau 4.2 Épaisseur du lit de particules	65
Tableau 4.3 Observations découlant des tests d'affinité.....	68
Tableau 4.4 Émulsions stabilisées par des particules conductrices	71
Tableau 4.5 Tension de surface des liquides et matériaux	73
Tableau 4.6 Angles de contact de systèmes ternaires	74
Tableau 4.7 Pourcentage de l'interface couvert de particules de nitre de bore calciné.....	86
Tableau A.1 Exemples de flux de chaleur évacués par diverses technologies [136].....	132
Tableau A.2 Principaux critères de choix des fluides organiques [20].....	134
Tableau A.3 Liste de nanofluides et impact sur la conductivité thermique [48]	136
Tableau A.4 Récapitulatif des propriétés des formes de nitre de bores comparées au carbone diamant [129]	139
Tableau A.5 Émulsions stabilisées par du NB et du NBC	140
Tableau A.6 Taille de gouttelettes d'émulsion E/H stabilisées par du NB avec diverses huiles .	140
Tableau A.7 Taille de gouttelettes d'émulsion stabilisées par du NBC avec diverses huiles.....	141
Tableau A.8 Impact du ratio volumique sur la taille des particules d'une émulsion eau/M7s+EB	141

Tableau A.9 Impact du ratio volumique sur la taille des particules d'une émulsion eau/HS100	142
Tableau A.10 Impact du ratio volumique sur la taille des particules d'une émulsion eau/M7s ..	142
Tableau A.11 Diamètre moyen des gouttelettes d'émulsions M7s/HS100 à diverses concentrations en NBC	143
Tableau A.12 Taille des gouttelettes d'émulsions eau/M7s + BE à diverses concentrations en NB	143
Tableau A.13 Taille des gouttelettes d'émulsions eau/BE à diverses concentrations en NB	143
Tableau A.14 Taille des gouttelettes d'émulsions eau/HS100 à diverses concentrations en NBC	144
Tableau A.15 Taille des gouttelettes d'émulsions eau/M7s à diverses concentrations en NBC .	144
Tableau A.16 Tailles des gouttelettes d'émulsion entre deux huiles à diverses concentrations en NBC.....	145
Tableau A.17 Conduction thermique d'émulsions stabilisées par du nitrure de bore.....	146
Tableau A.18 Émulsions préparées entre deux huiles.....	150
Tableau A.19 Impact du ratio volumique sur la conduction thermique d'une émulsion eau/HS100	150
Tableau A.20 Impact du ratio volumique sur la conduction thermique d'une émulsion eau/M7s	151
Tableau A.21 Conduction thermique d'émulsions eau/HS100 à diverses concentrations en NBC	152
Tableau A.22 Conduction thermique d'une émulsion H/H à diverses concentrations en NBC ..	153
Tableau A.23 Conduction thermique d'émulsions eau/M7s à diverses concentrations en NBC.	153

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Revue des méthodes de refroidissement : (a) à l'état solide, (b) à l'état gazeux, (c) avec un fluide, et (d) à l'état biphasique [3]	5
Figure 1.2 Chemin préférentiel pour le transfert chaleur dans la structure de l'émulsion de Pickering	7
Figure 2.1 Structure a) de l'éthylène glycol et b) du propylène glycol	12
Figure 2.2 Divers composés présents dans les huiles minérales [42]	13
Figure 2.3 Formule chimique typique d'une huile de silicone [20].....	14
Figure 2.4 Conductivités thermiques de fluides et de particules conductrices [20].....	16
Figure 2.5 Structure d'un tensioactif [54].....	17
Figure 2.6 Différence entre une émulsion traditionnelle et une émulsion de Pickering [56]	18
Figure 2.7 Vue d'une émulsion de Pickering a) à l'interface d'une goutte et b) à l'oeil nu [60]....	18
Figure 2.8 Effet de l'angle de contact sur la structure de l'émulsion [64]	19
Figure 2.9 a) Pression capillaire maximale en fonction de la rugosité des particules pour des émulsions décane/eau. Cercles: 1.8% mv de particules de 0.9 μm agitées à 4400 rpm pendant 2h. Carrés: 3.2% mv de particules de 0.96 μm agitées à 4400 rpm pendant 1h.....	21
Figure 2.10 Surface de gouttelettes d'émulsion et ponts entre les gouttelettes [70].....	22
Figure 2.11 Mécanismes de dégradation des émulsions de Pickering [58]	23
Figure 2.12 Structure d'une émulsion a) 10 min après qu'un champ électrique ait été retiré et b) lorsque l'émulsion est soumise à un champ électrique [86].....	27
Figure 2.13 Conductivité thermique en fonction du volume de phase dispersée pour une émulsion E/H [86].....	28
Figure 2.14 Mesure des flux de chaleurs dans une émulsion par DSC [67]	29
Figure 2.15 Émulsions de PDMS dans l'huile de tournesol (50/50 % vol.) stabilisées par diverses concentrations massiques en particules de silice. a) Vue macroscopique des échantillons et b) vue en microscopie optique pour des concentrations de 0.5, 1 et 2 % m. [92]	33

Figure 2.16 Structure du nitrure de bore a) hexagonal, b) cubique et c) wurtzite [97]	34
Figure 2.17 Structure en feuillets du nitrure de bore hexagonal [99]	35
Figure 2.18 Émulsion d'eau dans l'éthyle benzoate stabilisée par 2 % massique de NB: a) vue à l'œil et b) par microscopie optique [96]	36
Figure 2.19 Conductivité thermique de matériaux [115]	39
Figure 2.20 Conductivité thermique de fluides via conduction et convection forcée [47]	42
Figure 3.1 Changements de structure du nitrure de bore suite à la calcination [128]	46
Figure 3.2 Montage expérimental avec l'homogénéiseur OV5	50
Figure 3.3 Homogénéiseur à ultrason (sonicateur)	51
Figure 3.4 Microscope optique numérique VHX 2000 de Keyence	53
Figure 3.5 Appareil de mesure de conductivité thermique Hot Disk TPS 2500 [132]	55
Figure 3.6 Sonde et cellule pour liquide du dispositif de mesure de conduction thermique [132] (Morel, communication personnelle, 4 février 2019)	56
Figure 3.7 Montage de thermographie infrarouge, porte-échantillon et élément chauffant	58
Figure 3.8 Vue de haut du a) porte-échantillon et b) profil de température du porte-échantillon .	59
Figure 4.1 Microscopie électronique à balayage montrant les particules et feuillets de : a) NB sans agitation; b) NB agité 5 min à 30 000 rpm; c) NBC sans agitation; et d) NBC agité 5 min à 30 000 rpm.	60
Figure 4.2 Vue rapprochée au MEB des feuillets de a) NB et b) NBC.	61
Figure 4.3 Estimation de la taille d'agrégats de nitrure de bore calcinés	62
Figure 4.4 Test d'affinité des particules de nitrure de bore NB avec les paires de liquides suivantes : a) HP – HS100; b) HP – Eau; c) HS100 – BE; d) HS100 – Eau; e) Eau – BE; f) M7s – HS100; g) M7s – Eau; h) M7s – FC40; et i) HS100 – FC40	67
Figure 4.5 Émulsion eau/HS100 stabilisée par 0.15 % de particules de NC	70
Figure 4.6 Structure macroscopique d'émulsions eau/HS100 (30/70 % vol.) stabilisées par a) 0.15 % de NC et b) 0.5 % de NC	71

Figure 4.7 Gouttelette d'un liquide à l'équilibre sur une surface solide	74
Figure 4.8 Microscopie optique d'émulsions E/H de composition 50/50 % vol. stabilisées par 2 % de NB: a) eau/BE; b) eau/M7s+BE (ratio 2 : 1 de M7s : BE); c) eau/M7s; et d) eau/HS100. À noter : les échelles ne sont pas identiques d'une image à l'autre.....	76
Figure 4.9 Diamètre moyen des gouttelettes d'émulsions eau/BE, eau/M7s+BE (2 : 1), eau/M7s et eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisées par 2% <i>mv</i> de particules de NB.....	76
Figure 4.10 Vue d'émulsions de ratio volumique 50/50 % vol. stabilisées par 2 % de NBC : a) HS100/HP; microscopie des émulsions b) HS100/HP; c) eau/M7s; et d) eau/HS100.....	77
Figure 4.11 Diamètre moyen des gouttelettes d'émulsions HS100/HP, eau/M7s et eau/HS100 stabilisées par 2% <i>mv</i> de particules de NBC	78
Figure 4.12 Émulsions eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisées par 2 % de particules de a) NB et b) de NBC.....	79
Figure 4.13 Diamètre moyen des gouttelettes d'émulsions eau/HS100 et eau/M7s (50/50 % vol.) stabilisées par 2% <i>mv</i> de particules de NB et de NBC	79
Figure 4.14 Microscopie optique d'émulsions eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisées par 2 % a) de NB et b) de NBC	80
Figure 4.15 Émulsions eau/HS100 stabilisées par 4 % de particules de NBC. Fraction volumique en eau de a) 50 %, b) 55 % et c) 60 %	81
Figure 4.16 Microscopie optique d'émulsions eau/HS100 stabilisées par 4 % <i>mv</i> de NBC. Fraction volumique d'eau a) de 35 %, b) 40 %, c) 45 %, d) 50 %, e) 55 % et f) 60 %.....	82
Figure 4.17 Diamètre moyen en nombre (bleu) et en volume (orange) des gouttelettes d'émulsions eau/HS100 stabilisées par 4 % de particules de NBC en fonction de la fraction volumique de phase dispersée (eau).....	83
Figure 4.18 Indice de polydispersité de gouttelettes d'émulsions eau/HS100 stabilisées par 4 % de particules de NBC en fonction de la fraction volumique de phase dispersée (eau)	84
Figure 4.19 Impact de la fraction volumique de phase dispersée sur la concentration en particules nécessaire pour couvrir l'interface d'une émulsion eau/HS100 stabilisée par 4% de NBC ..	85

Figure 4.20 Émulsions eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisées par a) 2 %, b) 4 %, c) 6 %, d) 6 %, e) 10 % et f) 15 % de particules de NBC	87
Figure 4.21 Émulsions HS100/HP (50/50 % vol.) stabilisées par a) 2 %, b) 4 %, c) 7 %, d) 10 % et e) 15 % de particules de NBC	87
Figure 4.22 Microscopie optique d'émulsions eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisées par a) 4 %, b) 6 %, c) 10 %, et e) 15 % <i>mv</i> de particules de NBC	88
Figure 4.23 Microscopie optique d'émulsions HS100/HP (50/50 % vol.) stabilisées par a) 2 %, b) 4 %, c) 10 %, et e) 15 % <i>mv</i> de particules de NBC	89
Figure 4.24 Impact de la concentration en particules de NBC sur le diamètre moyen en nombre et en volume des gouttelettes d'émulsions eau/HS100 et HS100/HP (50/50 % vol.)	90
Figure 4.25 Impact de la concentration en particules de NBC sur l'indice de polydispersité d'émulsions eau/HS100 et HS100/HP (50/50 % vol.)	91
Figure 4.26 Concentration en particules nécessaire pour couvrir l'interface d'une émulsion d'eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisée par diverses concentrations en NBC	92
Figure 4.27 Concentration en particules nécessaire pour couvrir l'interface d'une émulsion HS100/HP (50/50 % vol.) stabilisée par diverses concentrations en NBC	92
Figure 4.28 Conduction thermique de suspensions de 2% NB et de NBC dans l'eau, l'huile de paraffine et l'huile de silicone 100 cSt, comparativement aux fluides purs	94
Figure 4.29 Effet de la concentration en particule NBC sur la conductivité thermique des suspensions de particules dans les fluides utilisés	95
Figure 4.30 Conductivité thermique d'une émulsion eau/HS100 stabilisée par 4 % de particules de NBC en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée (eau).	96
Figure 4.31 Effet de la concentration en NBC sur la conductivité thermique d'émulsions eau/HS100 (50/50 % vol), comparée aux valeurs des suspensions de NBC dans les fluides utilisés	98
Figure 4.32 Effet de la concentration en NBC sur la conductivité thermique d'émulsions d'huile de silicone 100 cSt (HS100) dans de l'huile de paraffine (HP) (50/50 % vol.), comparée à des suspensions de NBC dans les fluides utilisés.....	100

Figure 4.33 Profil de température dans a) l'huile de silicone HS100 et b) l'émulsion eau/HS100	102
Figure 4.34 Température en fonction du temps pour trois points dans a) l'huile HS100, b) une suspension de 2 % <i>mv</i> de NBC, c) une émulsion eau/HS100 et d) une émulsion HS100/HP	103
Figure A.1 Conductivité thermique des émulsions eau/M7s stabilisées par 2% de NB (BC6) et de NBC (AC1), des fluides purs et de suspensions de particules dans les fluides purs.....	147
Figure A.2 Conductivité thermique des émulsions eau dans un mélange BE/M7s stabilisées par 2% de NB (BC7) et de NBC (AC2), des fluides purs et de suspensions de particules dans l'eau	148
Figure A.3 Conductivité thermique des émulsions eau/HP stabilisées par 2% de NB (BC10) et de NBC (AC4), des fluides purs et de suspensions de particules dans les fluides purs.....	149
Figure A.4 Impact du ratio volumique de phase dispersée sur la conduction thermique d'émulsions eau/M7s stabilisées par 4 % massique de NBC	151
Figure A.5 Conductivité thermique d'une émulsion eau/M7s et de suspensions dans les fluides purs en fonction de la concentration en particules de NBC	154

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACN	Acétonitrile
BE	Benzoate d'éthyle
DMF	Diméthylformamide
E/H	Eau dans l'huile
E/H/E	Eau dans l'huile dans l'eau
EG	Éthylène-glycol
EGW	Solution d'éthylène-glycol et d'eau
FC40	Fluorinert TM FC-40
GO	Oxyde de graphène
H/E	Huile dans l'eau
HFE	Hydrofluoréthers
H/H	Huile-dans-l 'huile
HLB	Équilibre hydrophile-lipophile
HS	Huile de silicone
HS10	Huile de silicone de viscosité 10cSt
HS20	Huile de silicone de viscosité 20cSt
HS50	Huile de silicone de viscosité 50cSt
HS100	Huile de silicone de viscosité 100cSt
M7s	Huile minérale Puretol 7s
M15	Huile minérale Puretol 15
M55	Huile minérale Puretol 55
MEB	Microscopie électronique à balayage
NB	Nitrure de bore

NBC	Nitrure de bore calciné
NC	Noir de carbone
OF	Oxyde de fer
PAO	Poly-alpha-oléfine
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PEO	Poly (oxyde d'éthylène)
PFC	Perfluorocarbures
PFPMIE	Perfluoropolymethylisopropyl-ether
PG	Propylène-glycol
PGW	Solution de propylène-glycol et d'eau
PPO	Poly (oxyde de propylène)
PS	Polystyrène

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Flux de chaleur par technologie	132
Annexe B Critères de choix pour un fluide organique.....	134
Annexe C Nanofluides	136
Annexe D Propriétés du nitrure de bore.....	139
Annexe E Analyse structurale des émulsions	140
Annexe F Conductivité thermique des émulsions.....	146
Annexe G Thermographie infrarouge	155

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Au cours des cinquante dernières années, l'informatique et l'électronique ont connu une évolution fulgurante. Cette évolution est observable dans de nombreux domaines : des premiers ordinateurs aux ordinateurs portables et tablettes; de la télévision cathodique à l'écran plat; des premiers téléphones satellites aux téléphones portables [1].

Actuellement, les innovations dans le domaine de l'électronique se concentrent sur la miniaturisation des systèmes et des composantes informatiques toujours plus puissants. Selon la loi de Moore, de cette quête de puissance découle la production de puces informatiques deux fois plus puissantes que les précédentes tous les dix-huit mois tout en restant aussi petites [2] [3]. Cela implique qu'au cours des vingt dernières années, les puces des circuits intégrés ont donc vu leur puissance augmenter d'un facteur 100 [4] [5].

Ce développement rapide de l'électronique a vu l'émergence de plusieurs problèmes qui nous intéressent:

- L'augmentation de la puissance des composants électroniques génère des dégagements de chaleur plus importants que ce que les technologies d'évacuation de chaleur traditionnelles, telles la convection naturelle et la convection forcée à l'air, permettent de dissiper [4] [5].
- Des études ont démontré que la température est la cause principale de dysfonctionnement, de perte de durabilité et de fiabilité des systèmes électroniques [6] [3] [7].
- Le développement de composantes électroniques de puissance supérieure étant plus rapide que le développement des technologies de refroidissement, les systèmes de refroidissement limitent maintenant la taille des systèmes informatiques. Il devient donc plus difficile de développer des systèmes compacts plus puissants [8].
- Les recherches dans le domaine s'intéressent à développer des systèmes plus puissants, fiables et possédant une haute efficacité énergétique sans pour autant augmenter les coûts des systèmes de refroidissement [9] [10].
- Avec l'avènement de l'ère du numérique, l'utilisation plus répandue de l'internet et l'augmentation du nombre d'appareils électroniques personnels, la quantité de données

stockées en ligne et sur le Cloud a grandement augmenté : estimée à 0.1 ZB en 2005, des chercheurs projetaient la quantité stockée en 2020 à près de 40 ZB [9].

- Le stockage de masse de données en ligne requiert la mise en place d'équipements de stockage de données à grande échelle dégageant des quantités importantes de chaleur et consommant des quantités importantes d'énergie [9]. Le traitement et le stockage de données ont consommé environ 13 EJ d'énergie en 2019, soit autant d'énergie que le Canada qui se place 6^e pays le plus énergivore au monde [11] [12], dont 50% sont alloués au refroidissement des équipements électroniques [13]. L'amélioration des systèmes de refroidissement permettrait donc d'en réduire l'empreinte environnementale et les coûts d'opérations.

L'amélioration des technologies de refroidissement apparaît comme une piste de solution pour la majorité des problèmes énumérés ci-haut. Les premiers efforts de recherche pour le refroidissement de l'électronique entre 1975 et 1990 se concentraient majoritairement sur l'amélioration des méthodes de refroidissement basées sur la convection forcée à l'air [4].

Dès les années 90, l'apparition de flux de chaleurs localisés très élevés (dits « hot spots » en anglais) motive le développement de structures et d'architectures multi-cœurs permettant une meilleure uniformisation et dissipation de la chaleur telles les plaques à micro-canaux. S'ensuivent des recherches sur l'amélioration des propriétés de surfaces des matériaux utilisés pour de telles structures [9] [14].

Dès le début des années 2000, il devient évident que malgré le développement de nouvelles structures, le refroidissement par convection forcée à l'air ne sera plus suffisant. Les chercheurs orientent alors leurs efforts de recherche vers des technologies de refroidissement faisant appel à des fluides conducteurs pour microprocesseurs haute-puissance et pour le refroidissement d'équipements informatiques en raques (salles d'équipements, serveurs, systèmes de stockages de données, etc.) [15] [4] [16] [9] [3] [13].

C'est pour de telles installations (salles d'équipements, serveurs, etc.) que les premiers systèmes de refroidissements hybrides ont été développés : les puces et l'électronique de puissance sont refroidies par immersion directe dans un liquide de refroidissement, tandis que la convection forcée à l'air est employée pour le reste [16] [9].

Les diverses recherches réalisées dans le cadre de ce projet permettent de déterminer qu'un bon système de refroidissement pour l'électronique de pointe se doit de satisfaire un certain nombre de critères :

- Ils doivent être peu bruyants ou disposer de systèmes d'étouffement du son adéquats [14] [9].
- Pour les industries de pointe telles que l'aviation, les trains haute vitesse, etc., les systèmes de refroidissement se doivent d'être légers, soit de maximiser la conduction par unité de masse (kW/kg). Les fluides super-conducteurs présentent à ce jour les valeurs les plus avantageuses [7].
- L'environnement dans lequel se trouve l'équipement électronique (salle des machines, bureau, centre de télécommunications, etc.) doit être contrôlable et en mesure de dissiper la chaleur émise par les appareils électroniques [4] [6].
- La température des composantes électroniques doit être maintenue à de faibles niveaux (préférablement inférieure à 85°C) afin de conserver leur performance et fiabilité malgré des flux de chaleur localisés très élevés [14] [6] [3]. En effet, les puces et micro-processeurs contemporains peuvent produire des flux de chaleurs de $300 \frac{W}{cm^2}$ [6] [10] et des flux de chaleur localisés de plus de $2000 \frac{W}{cm^2}$ [3].

Suite au développement des premiers systèmes de refroidissement, de nombreuses techniques ont vu le jour. Certaines méthodes employées sont directes, c'est-à-dire que la composante à refroidir est en contact direct avec le fluide de refroidissement, tandis que d'autres sont indirectes, un échangeur de chaleur est alors mis en contact avec la pièce à refroidir [17]. Dans une revue de la littérature, Ebadian et Lin (2011) répertorient des études portant sur diverses technologies de refroidissement en mentionnant les fluides utilisés, ainsi que les flux de chaleur que ces systèmes sont en mesure de dissiper. Un tableau récapitulatif de ces technologies est présenté à l'**Annexe A**.

Dans une autre revue, ces technologies ont été classées par mécanisme de transfert de chaleur (conduction, convection naturelle et convection forcée) et par état du fluide utilisé (gazeux(air), solide, liquide, biphasique) tel que présenté au Tableau 1.1:

Tableau 1.1 Classement des technologies de refroidissement [3]

	Solid	Gas (air)	Liquid	Two- phases
Transfer mechanism ↓ Conduction	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Conduction plates and Heat sinks (a.1) [24] ▪ Thermal Interface Materials (a.1) [25-27] ▪ Advanced conduction plates (a.1) [24] 			
Natural convection		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Air cooling (b.1) [41-42] 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Immersion (c.4)) [66,85-86] 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Immersion (c.4) [66,85-86]
Forced convection		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Standard fans (b.2) [41-44] ▪ Piezoelectric devices (b.3) [45-49] ▪ Synthetic Jet impingement (b.4) [50-51] ▪ Electrohydrodynamics (b.5) [52-59] ▪ Thermoacoustic (b.6) [60-62] 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cold plates (c.1) [22-23] ▪ Microchannel (c.2) [68-79] ▪ Electrowetting (c.3) [80-84] ▪ Immersion (c.4) [66,85-86] ▪ Jet impingement (c.5) [68], [87] 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cold plates (c.1) [22-23] ▪ Microchannel (c.2) [68-79] ▪ Electrowetting (c.3) [80-84] ▪ Immersion (c.4) [66,85-86] ▪ Jet impingement (c.5) [68], [87] ▪ Heat pipes (d.1) [90-93] ▪ Spray (d.2) [94-95] ▪ Phase change material (d.3) [96-98]
Magnetocaloric effect	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Magnetic cooling (a.2) [28-30] 			
Peltier effect				
Tunnel and Thermionic effects	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Thermoelectric cooling (a.3) [31-34] ▪ Thermotunnelling and Thermionic cooling (a.4) [35-40] 			

Pour chacune de ces technologies, la maturité en termes de développement, les coûts, ainsi que le transfert de chaleur maximal ont été évalués afin d'être en mesure de les comparer. À la Figure 1.1 à la page suivante, on remarque que les méthodes à l'état solide (a) et gazeux (b) offrent un faible potentiel malgré le degré de maturité des recherches sur ces technologies. En effet, aux Figures 1.1a et 1.1b, les bandes indiquent des valeurs de Q_{max} très faibles en comparaison des bandes correspondant à la maturité des technologies. Les valeurs de Q_{max} en 1.1a et 1.1b sont d'ailleurs largement inférieures à celles présentées en 1.1c et 1.1d. Les microcanaux, ainsi que la méthode par collision de jet (*jet impingement*) semblent prometteurs, permettant l'emploi de fluides avec plusieurs phases. Ces technologies sont cependant limitées par la faible capacité thermique des fluides de refroidissement disponibles [5] [18] [16].

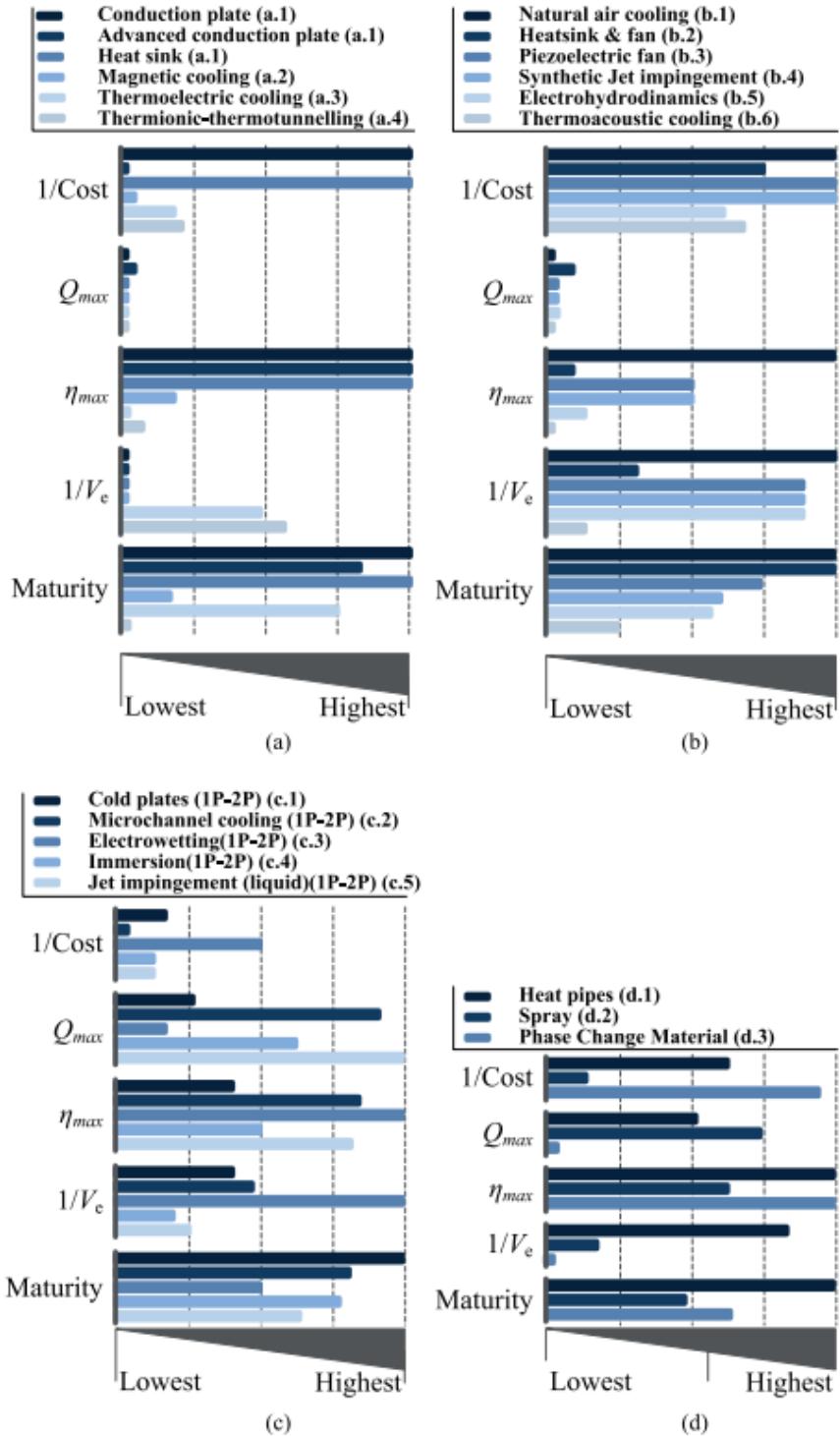


Figure 1.1 Revue des méthodes de refroidissement : (a) à l'état solide, (b) à l'état gazeux, (c) avec un fluide, et (d) à l'état biphasique [3]

Le développement de technologies de refroidissement employant un fluide à une ou deux phases a permis le développement de fluides échangeant de la chaleur, dit fluides caloporteurs, plus performants que le refroidissement traditionnel par ventilation. Ces fluides sont cependant encore trop peu performants et ne permettent pas d'exploiter le plein potentiel des technologies basées sur les microcanaux, la collision de jet (*jet impingement*), l'immersion directe, etc. [16] [5] [18].

En effet, les fluides traditionnels tels que l'air, l'huile, l'eau et les mélanges eau/éthylène glycol et glycol/méthanol possèdent malheureusement des propriétés thermiques (conductivité thermique et coefficient de transfert de chaleur) insuffisantes pour refroidir efficacement l'électronique de pointe [6]. De plus, ces fluides doivent satisfaire à de nombreuses contraintes pour être appliqués à l'électronique. Très peu sont donc disponibles et ces-derniers ne possèdent pas de bonnes propriétés thermiques. Par exemple, les huiles fluorées, principal fluide de refroidissement utilisé avec l'électronique, possèdent une conductivité thermique de $0.063 \frac{W}{m \cdot K}$, soit dix fois inférieure à celle de l'eau [19]. Les fluides caloporteurs se présentent donc comme un sujet de recherche intéressant et innovateur.

Objectif général de la maîtrise :

Face à la difficulté croissante que représente le refroidissement des composantes électroniques de pointe, l'objectif principal de ce projet de recherche consiste à développer un fluide caloporteur haute performance possédant de bonnes propriétés thermiques et d'écoulement tout en étant isolant électrique et chimiquement inerte.

Hypothèse de recherche :

L'hypothèse de recherche est qu'une émulsion de Pickering concentrée, composée de deux huiles non miscibles et stabilisée par des microparticules de nitrate de bore, donnera une structure particulière percolée qui permettra d'augmenter significativement la conductivité thermique du fluide. La Figure 1.2 présente un schéma du chemin préférentiel attendu pour le transfert de chaleur.

Objectifs spécifiques :

- 1) Développer des formulations d'émulsions de Pickering huile/huile stabilisées par des particules de nitrate de bore.
- 2) Établir le lien entre les propriétés thermiques, la formulation et la microstructure des émulsions.

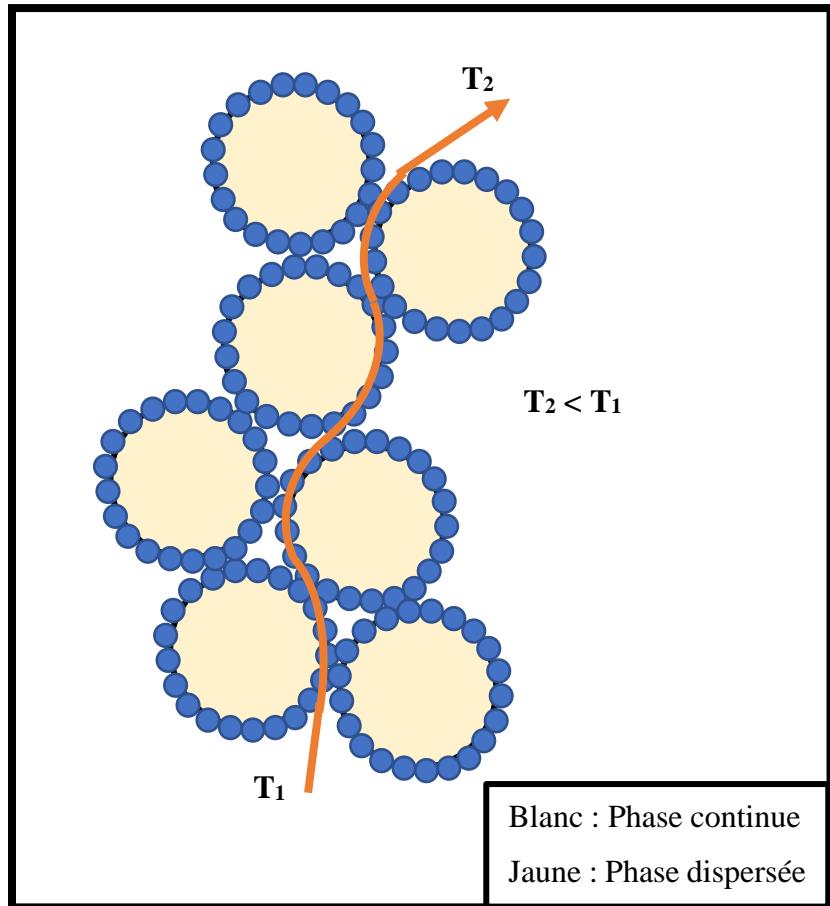


Figure 1.2 Chemin préférentiel pour le transfert chaleur dans la structure de l'émulsion de Pickering

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Fluides caloporteurs pour le refroidissement de l'électronique de pointe

Les applications de refroidissement de la matière font souvent appel à des fluides, souvent liquides ou gazeux. Ces fluides dont la fonction est de participer à des échanges de chaleur sont appelés fluides caloporteurs. Un fluide caloporteur en électronique doit posséder des propriétés spécifiques [17] [6] [20]. Il doit:

- Être chimiquement inerte;
- Être non inflammable;
- Être non conducteur ou isolant électrique;
- Avoir de bonnes propriétés thermiques : être stable sur une large gamme de températures et posséder une conductivité thermique élevée, préférablement supérieure à $1 \frac{W}{m \cdot K}$;
- Posséder une température d'ébullition et un point éclair atmosphérique élevés ($>150^{\circ}C$);
- Posséder un point de fusion atmosphérique bas;
- Être non-toxique;
- Être non-corrosif;
- Posséder de bonnes propriétés d'écoulement;
- Et être peu dispendieux.

Les fluides caloporteurs englobent une grande variété de substances, sous forme gazeuse ou liquide. Les familles les plus communes de fluides caloporteurs sont : les gaz, l'eau, les fluides organiques, les sels fondus, les métaux liquides, les nanofluides et les liquides ioniques. Les fluides diélectriques sont présentement les fluides les mieux adaptés et les plus utilisés avec l'électronique de puissance. Plus spécifiquement, on parle des huiles minérales, de paraffine ou de silicone de conductivité thermique avoisinant $0.13 \frac{W}{m \cdot K}$ pour les machines électriques dans le domaine de l'aviation, et les fluides de type FluorinertTM de conductivité thermique avoisinant $0.066 \frac{W}{m \cdot K}$ pour l'électronique sensible [20] [21] [7].

Pour une application telle l'électronique de pointe, les sels fondus et les métaux liquides ne sont pas compatibles. En effet, bien que les sels fondus et les métaux liquides soient stables et possèdent une excellente conductivité thermique, leurs domaines d'applications s'étendent respectivement de 150 à 550 °C et de 200 à 700 °C, tandis que l'électronique de pointe nécessite des températures inférieures à 100 °C. Ces deux types de fluides sont plutôt employés pour des applications telles que le refroidissement de réacteurs chimiques et dans les centrales solaires [20]. Des systèmes employant des métaux liquides pour retirer les flux de chaleur des microprocesseurs sont toutefois en cours de développement et devraient donc faire leur apparition dans le domaine assez rapidement [17].

Les gaz les plus couramment utilisés comme fluides caloporteurs sont l'air, l'azote et le dioxyde de carbone. Ces gaz peuvent être utilisés sur une large plage de températures, de 0 à 1000 °C pour l'air par exemple [20]. Leurs propriétés thermiques sont cependant très faibles. En effet, la conductivité thermique de l'air sec à 25 °C est d'environ $0.0262 \frac{W}{m \cdot K}$ tandis que celle de l'eau à la même température est plutôt de $0.625 \frac{W}{m \cdot K}$, soit une différence de près de 24 fois la conductivité thermique de l'air [22]. Pour que les gaz soient efficaces pour traiter les dégagements de chaleur importants liés à l'électronique de pointe, il faudrait que ces derniers soient sous pression et qu'un débit important soit utilisé en raison de leur faible capacité thermique massique [14] [3] [6] [9].

Le Tableau 2.1 présente un résumé simplifié des propriétés d'intérêt des fluides étudiés dans ce chapitre. Un tableau détaillé présentant de nombreuses propriétés et les principaux critères de choix pour des fluides organiques (huiles minérales, synthétiques, de silicium et fluides halogénés) est présenté à l'**Annexe B**. Il inclue notamment des paramètres qui n'ont pas été abordés dans le cadre de ce travail de recherche, notamment des informations quant aux effets environnementaux et à la toxicité relative de ces fluides.

Tableau 2.1 Comparaison des propriétés de quelques fluides caloporteurs à 25°C

Fluide caloporteur	Conductivité thermique (W/m·K)	Conductivité électrique	Réactivité	Viscosité
Air	0.0262 [22]	Non conducteur	Inerte	Faible
Eau	0.625 [22]	Conducteur	Corrosif	Faible
Eau déionisée	0.607 [23]	Non conducteur [24]	Très corrosif [24]	Faible
Éthylène glycol (EG)	0.250-0.260 [25] [26]	Conducteur [27]	Faible [17]	Faible [24] [28]
EGW (50% eau)	0.370 [17] [28]	Conducteur [27]	Faible [17]	Faible [24] [28]
Propylène glycol (PG)	0.147 [25]	Conducteur [27]	Faible [17]	Moyenne [17] [28]
PGW (50% eau)	0.36 [17] [28]	Conducteur [27]	Faible [17]	Moyenne [17] [28]
Huiles minérales	0.120-0.140 [29] [30]	Non conducteur [20]	Faible [20]	Faible (huile de paraffine) à élevé (cire) [31]
Poly-alpha-oléfine (PAO)	0.137-0.143 [17] [32] [24]	Non conducteur [24]	Faible [20]	Faible [32]
Huiles de silicium	0.117-0.159 [33] [34] [35] [36]	Faible à non conducteur [24] [34]	Inerte [20]	Faible à élevé [37]
FC-72	0.066 [14]			
FC-77	0.060-0.063 [17] [24]	Non conducteur [20]	Inerte [20]	Faible [17]
Fluorinert™				

2.1.1 Eau

L'eau est le fluide de refroidissement le plus couramment utilisé en raison de son abondance, de ses excellentes propriétés thermiques et de sa faible viscosité (bonnes propriétés en écoulement). Bien que l'eau possède la meilleure conductivité thermique parmi les fluides caloporteurs traditionnels, elle est peu utilisée en électronique en raison de son important caractère corrosif, ainsi que de ses faibles propriétés diélectriques qui en limitent l'utilisation à des systèmes de refroidissement indirects [14] [24] [20] [6] [21].

Pour des applications en refroidissement, l'eau utilisée est souvent traitée afin de limiter la concentration en impuretés et en métaux (fer, cuivre, etc.) [24] [20] [21]. Les seuils de concentrations recommandées sont présentés au Tableau 2.2.

Tableau 2.2 Exigences minimales pour une eau de bonne qualité [24]

Minéraux	Limite recommandée
Calcium	< 50 ppm
Magnésium	< 50 ppm
Chlorures	< 25 ppm
Sulfates	< 25 ppm

Malgré le retrait des impuretés, l'eau déionisée reste corrosive pour la majorité des matériaux. En effet, en présence d'air, son pH descend facilement de 7 à 5 en raison du dioxyde de carbone qui se dissout dans l'eau. Il devient alors nécessaire d'utiliser une tuyauterie en acier inoxydable, ainsi que de traiter les parois de l'équipement en contact avec l'eau à l'aide de nickel en plus d'utiliser des inhibiteurs de corrosion [19] [20] [21].

2.1.2 Fluides organiques

Les fluides organiques se divisent en deux grandes catégories : les fluides diélectriques et les fluides non-diélectriques. Un fluide diélectrique est un fluide qui ne conduit pas l'électricité, par exemple : les aromatiques (toluène, benzène, etc.), les composés aliphatiques (huiles de paraffines, huiles minérales, poly-alpha-oléfine (PAO) etc.), les silicones (huile de silicone), les fluides halogénés tels que les « fluorocarbones » (FC-40/72/77/87/...) et autres [17] [16] [24] [20] [13].

Les fluides diélectriques sont particulièrement utiles dans le domaine de l'électronique car ils peuvent être en contact direct avec les composantes électroniques. Leurs propriétés thermiques sont cependant souvent inférieures à celles des fluides non-diélectriques, par exemple : EGW (mélange d'éthyène glycol et d'eau), PGW (mélange de propylène glycol et d'eau), méthanol, et autres.

Les principaux fluides organiques utilisés sont les glycols, les huiles minérales, les huiles synthétiques et les fluides halogénés. En général, le pouvoir caloporteur de ces fluides est inférieur d'environ deux ordres de grandeur à celui de l'eau. Pour l'application qui nous intéresse, ce sont les fluides de synthèse halogénés qui sont principalement utilisés [14] [24] [20] [6].

2.1.2.1 Glycols

Les glycols sont principalement utilisés en solutions avec de l'eau car ces derniers offrent une protection contre la corrosion de l'eau, ainsi que le gel. La concentration en glycols est cependant gardée minimale (entre 25 et 30%) afin d'en conserver les bénéfices sans toutefois entraîner une baisse importante des propriétés thermiques. Les solutions les plus communes sont les solutions d'EGW et de PGW dont la structure est présentée à la Figure 2.1. Le PGW est utilisé dans les applications telles que le pharmaceutique et l'alimentaire, où la toxicité du EGW est un problème. Les propriétés thermiques élevées, ainsi que la faible viscosité de ces solutions les rendent attrayantes pour le refroidissement liquide [28] [24].

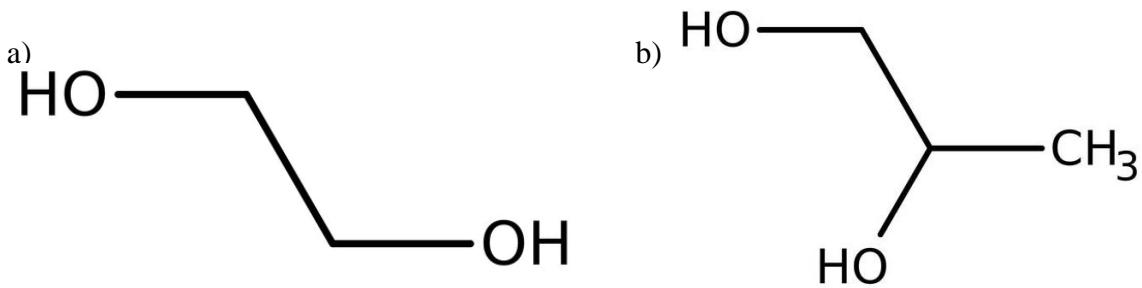


Figure 2.1 Structure a) de l'éthyène glycol et b) du propylène glycol

Par ailleurs, les solutions d'EGW sont parfois utilisées dans les systèmes de refroidissement indirects dans le domaine de l'électronique car elles sont nettement moins corrosives que l'eau pure. Leurs intéressantes propriétés électriques leur ont d'ailleurs valu un intérêt renouvelé dans les dernières années, notamment pour le développement de nanofluides conducteurs utilisés comme fluides caloporteurs [38] [39] [40] [41].

2.1.2.2 Huiles minérales

Les huiles minérales sont une grande famille d'hydrocarbures d'origine pétrolière. Les huiles minérales comprennent notamment les huiles brutes aromatiques, les huiles naphténiques et les huiles de paraffine telles que le PAO, par exemple [17] [24] [20]. Une huile minérale est composée en partie de groupements aromatiques, de groupements naphténiques et de groupements paraffiniques dont les structures sont présentées à la Figure 2.2. Une huile minérale est considérée comme une huile de paraffine si sa structure contient plus de 56% de groupements paraffiniques, alors qu'elle est considérée naphténique si la composition en groupements paraffiniques est inférieure à 50%. L'huile est dite intermédiaire si la composition est comprise entre 50 et 56% de groupements paraffiniques [20] [31] [42].

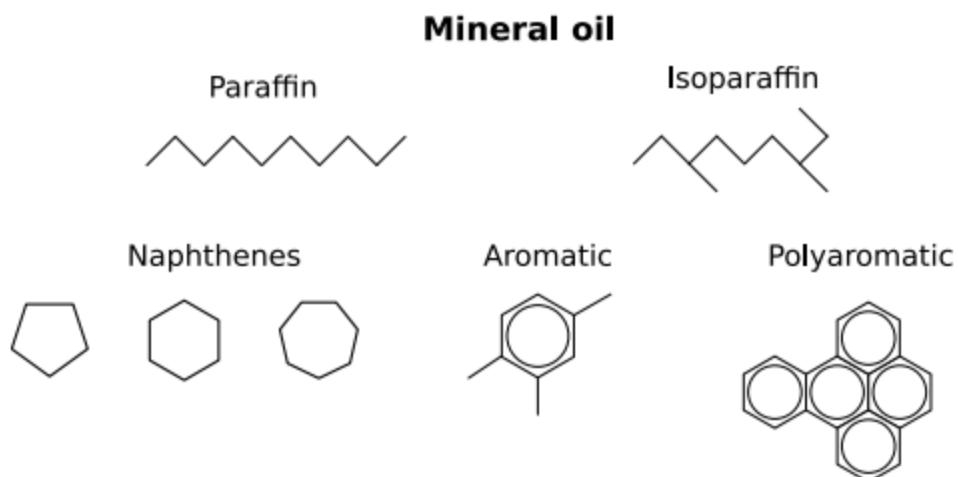


Figure 2.2 Divers composés présents dans les huiles minérales [42]

La majorité des huiles minérales commerciales sont peu toxiques et bon marché. Elles sont principalement utilisées pour la production d'emballages plastiques, de résines, de cires et de lubrifiants [20]. Bien que certaines puissent être en contact avec la nourriture, la majorité des huiles minérales ne sont pas de grade alimentaire car des études ont révélé que les groupements paraffiniques peuvent migrer de l'emballage à la nourriture et s'accumulent facilement dans les tissus une fois ingérés [17] [31]. Les huiles minérales telles le PAO sont souvent utilisés comme fluide caloporteurs dans les industries militaires et aérospatiales, ainsi que pour l'électronique sensible et le refroidissement liquide haute performance en raison de leurs propriétés électriques [17] [24].

2.1.2.3 Silicones

Les huiles de silicone sont des huiles synthétiques à caractère polymérique très répandues dans le refroidissement d'équipements tels que les transformateurs, vu leur large plage de compatibilité thermique, de -100 à 400 °C. Étant donné leur caractère polymérique, les propriétés thermiques, ainsi que la viscosité, peuvent être contrôlées finement avec la longueur des chaînes [17] [20]. La structure typique d'une telle chaîne est présentée à la Figure 2.3 :

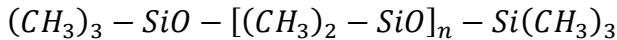


Figure 2.3 Formule chimique typique d'une huile de silicone [20]

Ces huiles sont très peu toxiques et possèdent une bonne espérance de vie dans les systèmes fermés en absence d'oxygène. En effet, à des températures plus élevées, l'huile a tendance à se décomposer en produits volatils plus facilement inflammables. Il est donc préférable de les utiliser à des températures inférieures à 200 °C [17] [20].

2.1.2.4 Fluides halogénés

Les fluides halogénés les plus couramment utilisés pour le refroidissement de l'électronique sont les fluorocarbones, tels les perfluorocarbones (PFC) de type Fluorinert™ (FC-72, FC-77, etc.), ainsi que les hydrofluoréthers (HFE 7000 / HFE 7100 / HFE 7500, etc.) qui en sont des dérivés. Les prédecesseurs des PFC, les chlorofluorocarbones et les hydrochlorofluorocarbones (R11, R113, etc.) ne sont maintenant plus utilisés depuis les années 1990, des études ayant démontré que ces derniers sont très dommageables pour la couche d'ozone. Les HFE ont été développés de façon à avoir un impact environnemental moins important que les PFC, qui contribuent de façon importante aux émissions de gaz à effet de serre [17] [20].

La formule chimique générale des PFC est (C_xF_y) , parfois accompagnée d'atomes d'azote, d'oxygène ou d'hydrogène. Par exemple, la formule chimique du perfluorodécaline est $(C_{10}F_{18})$ [43], $C_8F_{16}O$ pour le Fluorinert FC-75 [44] et $C_{10}HF_{22}N$ pour le Fluorinert™ FC-40 [45]. La formule chimique générale des HFE est $C_xF_yOC_iH_j$ et celles des HFE énumérés plus haut sont respectivement $C_3F_7OCH_3$ pour le HFE 7000, $C_4F_9OCH_3$ pour le HFE 7100 et $C_3F_7CF(OC_2H_5)CF(CF_3)_2$ pour le 7500 [20].

L'inertie chimique, la stabilité et les propriétés diélectriques de ces fluides les rendent attrayants, ils sont donc utilisés en contact direct pour le refroidissement de l'électronique, ainsi que dans le domaine militaire, et ce malgré le fait qu'ils soient très dispendieux [17] [20] [24]. Bien qu'ils possèdent une faible conductivité thermique, certains fluides de types Fluorinert™ possèdent une faible température d'ébullition permettant les transferts de chaleur par changement de phase à des températures inférieures à 56°C. Par exemple, les fluides FC-87, FC-72 et FC-77 possèdent respectivement des températures d'ébullition de 30, 56 et 97°C [46]. Ce type de mécanisme est cependant rarement utilisé vu le peu de connaissances disponibles sur le changement de phase des fluides diélectriques [14].

2.1.3 Nanofluides

Les nanofluides et nanofluides ioniques (ionanofluides) consistent en une suspension de particules de taille nanométrique dans un fluide caloporteur traditionnel ou ionique. Ils ont été développés afin d'améliorer les propriétés thermiques et électriques des fluides de refroidissement, par rapport aux fluides traditionnels et semblent très prometteurs pour le refroidissement de l'électronique [17] [6] [10] [47]. L'amélioration des propriétés thermiques de ces fluides se traduit notamment par une augmentation du coefficient de transfert et de la conductivité thermique [10]. Par exemple, l'ajout de 5% volumique de particules de Al_2O_3 de 60 nm de diamètre dans du EG pur a permis d'augmenter sa conductivité thermique de 30%, soit de $0.255 \frac{W}{m \cdot K}$ à $0.332 \frac{W}{m \cdot K}$ [48].

L'utilisation de nanoparticules a pour avantage sur les suspensions traditionnelles de réduire les problèmes de sédimentation, ainsi que la formation d'agrégats. L'addition de surfactants permet quant à elle d'améliorer la stabilité de la suspension [10]. Les nanoparticules utilisées ont typiquement une conductivité thermique très élevée et peuvent être composées de matériaux semi-conducteurs, conducteurs ou isolants tels que les céramiques. Pour l'électronique, les céramiques sont préférables car elles ne conduisent pas l'électricité [49]. La Figure 2.4 permet de comparer la conductivité thermique de quelques particules conductrices avec celle de quelques fluides de refroidissement. Il est possible d'observer que les particules présentées possèdent une conductivité thermique de 10 à plus de 100 fois supérieure à la conductivité thermique de l'eau.

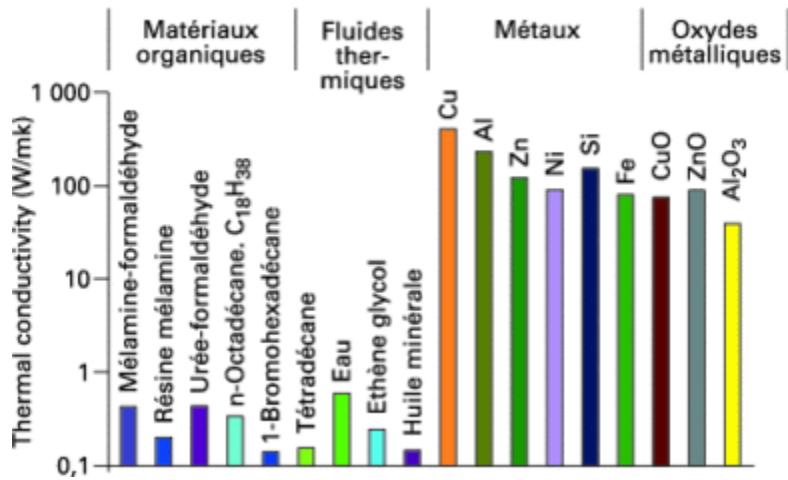


Figure 2.4 Conductivités thermiques de fluides et de particules conductrices [20]

Des limites dans le développement des nanofluides ont cependant été rencontrées au niveau des propriétés d'écoulement. En effet, un contenu élevé en particules se traduit par une amélioration des propriétés thermiques, mais une augmentation significative de la viscosité, ce qui est non-désirable. Une limite a donc été établie à près de 5% volumique de particules pour les oxydes et les métaux. Ces paramètres permettent de conserver une viscosité modérée tout en permettant d'augmenter la conductivité thermique de 30% en moyenne [48] [10]. Un tableau à l'**Annexe C** présente une liste de nanofluides recensés dans la littérature tout en incluant la nature du fluide utilisé, la nature et la taille des particules utilisées, ainsi que l'impact sur la conductivité thermique par rapport au fluide de base. La majorité des particules utilisées à des fins d'amélioration des propriétés thermiques sont des oxydes métalliques, ainsi que des métaux et permettent une augmentation de la conductivité thermique de 15 à 40% [48].

De leur côté, Sohel Murshed et Nieto de Castro ont observé une augmentation de la conductivité thermique de 34% pour l'huile PAO avec l'ajout de 0.8% volumétrique de nanotubes de carbone [50]. Une autre étude a trouvé des résultats similaires : la conductivité thermique d'un nanofluide ionique à base de [C4mim] [NTf2] a augmenté d'un maximum de 35.5% lors de l'ajout de 1% massique de nanotubes de carbones, soit de $0.121 \frac{W}{m \cdot K}$ à $0.164 \frac{W}{m \cdot K}$ à température pièce [51].

2.2 Émulsions de Pickering

Une émulsion consiste en un mélange de deux liquides non-miscibles. Elle prend la forme d'une suspension de gouttelettes microscopiques ou nanométriques du premier liquide dans le second

liquide. Le liquide sous forme de gouttelettes est appelé phase dispersée tandis que le liquide dans lequel les gouttelettes sont en suspension est appelé phase continue. Afin d'assurer la stabilité de l'émulsion, soit d'éviter que les gouttelettes ne coalescent (se regroupent pour ne former qu'une seule phase), un tensioactif est nécessaire comme troisième composant [52] [53]. La structure schématique simplifiée d'un tensioactif est présentée à la Figure 2.5 :

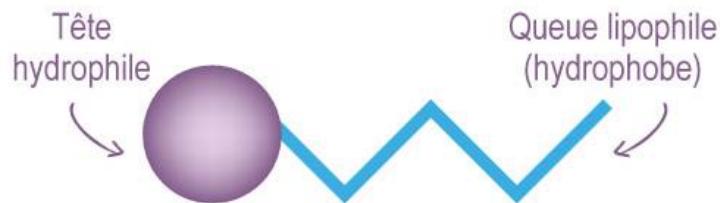


Figure 2.5 Structure d'un tensioactif [54]

Un tensioactif, aussi appelé émulsifiant, est une molécule amphiphile. Ils sont généralement représentés par une tête hydrophile et une queue hydrophobe, ce qui leur permet de se placer préférentiellement à l'interface entre les deux liquides. Les tensioactifs sont présents au quotidien : par exemple, les savons et les polypeptides sont des tensioactifs. La majorité des émulsions dans la littérature sont à base d'eau et d'huile [55] [56] [57] [58]. Pour un tel système, la tête du tensioactif sera donc dans l'eau tandis que la queue préférera la phase huileuse. En se positionnant ainsi, le tensioactif réduit la tension interfaciale et crée une force de répulsion entre les gouttes, ce qui les empêche de se recombiner en une seule phase. L'émulsion est ainsi stable dans le temps [53].

La différence principale entre une émulsion de Pickering et une émulsion traditionnelle est le choix du stabilisant. Les émulsions de Pickering utilisent des particules solides de tailles micro et nanométrique, plutôt qu'un tensioactif moléculaire (émulsion classique) comme stabilisant tel que montré à la Figure 2.6. L'adsorption des particules solides à la surface se fait de manière irréversible et provoque la formation d'une barrière stérique qui confère une stabilité supérieure aux émulsions de Pickering [55] [59].

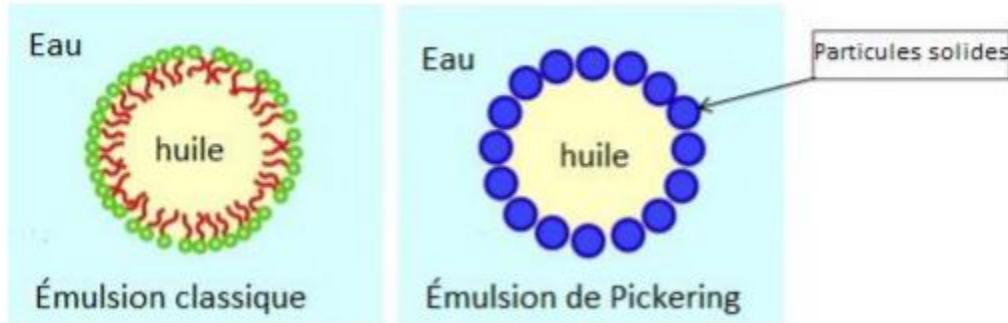


Figure 2.6 Différence entre une émulsion traditionnelle et une émulsion de Pickering [56]

La Figure 2.7a présente l'apparence de l'interface pour une émulsions de Pickering réelle et son apparence à l'œil nu à la Figure 2.7b. Les irrégularités sur la surface en (a) sont les particules et des agrégats de particules positionnés à l'interface entre les deux liquides. En (b), la masse blanchâtre constitue l'émulsion tandis que le liquide transparent est un surplus de phase continue.

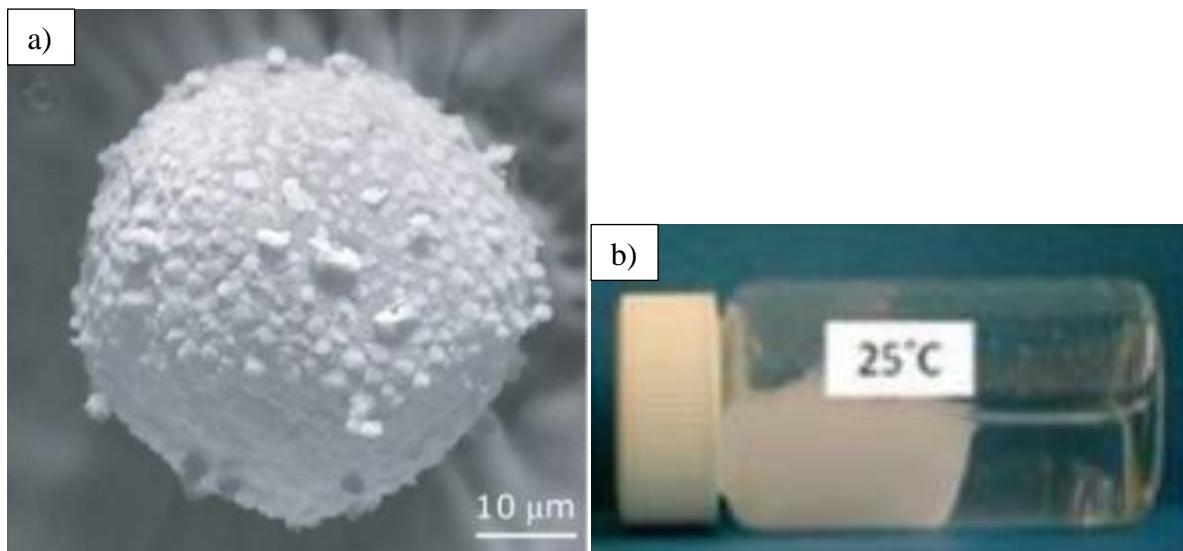


Figure 2.7 Vue d'une émulsion de Pickering a) à l'interface d'une goutte et b) à l'oeil nu [60]

Les émulsions de Pickering représentent une alternative intéressante aux émulsions traditionnelles sur le plan environnemental, ainsi que pour la santé humaine. En effet, les tensioactifs utilisés pour stabiliser ces dernières sont souvent toxiques ou dangereux pour l'environnement, ainsi que pour l'être humain [58].

À ce jour, le domaine des émulsions de Pickering est associé presque exclusivement aux domaines cosmétiques, alimentaires, pharmaceutiques ou encore à la formation de matériaux polymériques

[61] [56] [58] [62]. Elles peuvent également être utilisées pour la fabrication de bijoux, de matériaux poreux et de matériaux composites [58].

Les propriétés d'une émulsion de Pickering dépendent surtout des fluides et des particules utilisés pour la stabiliser. Puisque les particules n'ont pas la même géométrie que les tensioactifs, le critère principal déterminant la structure de l'émulsion est le mouillage. Pour qu'une émulsion soit formée, les deux liquides doivent mouiller partiellement les particules. Le mouillage est caractérisé par l'angle de contact entre le liquide et la particule, comme le montre la Figure 2.8 – il s'agit d'une propriété thermodynamique. Le liquide qui mouillera le plus les particules ($\theta < 90^\circ$) aura tendance à former la phase continue, tandis que l'autre fluide aura donc tendance à former les gouttelettes ($\theta > 90^\circ$). Un angle de contact de 90° maximise l'énergie d'ancre des particules à l'interface, formant les émulsions les plus stables [63] [53] [56] [58].

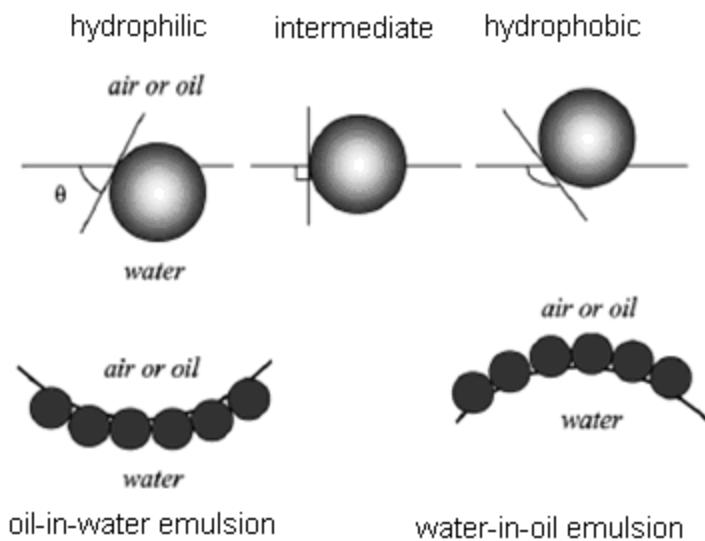


Figure 2.8 Effet de l'angle de contact sur la structure de l'émulsion [64]

Les particules pouvant être utilisées sont très variées, incluant les particules de silice, l'argile, le noir de carbone, les nanoparticules magnétiques et les stabilisateurs d'origine naturelle telles les protéines de soya, des bactéries ou encore des virus, pour n'en nommer que quelques-unes [53] [56]. Les émulsions de Pickering peuvent aussi être formées à partir de nombreuses particules et poudres minérales [53] [56]. Afin d'améliorer la capacité des particules à stabiliser ces émulsions, il n'est pas rare que les particules soient fonctionnalisées et donc que leur surface soit partiellement couverte d'un additif quelconque afin d'en modifier les propriétés, notamment la mouillabilité [65].

2.2.1 Stabilité des émulsions de Pickering

Les forces principales assurant la stabilisation des émulsions et gardant les particules adsorbées à l'interface liquide-liquide sont les forces capillaires. Les forces de dispersion et les forces électrostatiques affectent aussi la stabilité de ces émulsions [56]. La majorité des émulsions formées étant à base d'eau et d'huile, un des facteurs principaux assurant la stabilité des émulsions est la nature des liquides, notamment leur polarité. La capacité des particules à mouiller partiellement l'eau et l'huile est quantifiée par un indice appelé balance hydrophile-lipophile (HLB) allant de 0 à 20 [56] [57]. Plus cette valeur est importante et plus l'affinité des particules pour l'eau est importante. La formation d'émulsions est donc favorisée à des valeurs intermédiaires : 9 à 15 pour les émulsions d'huile dans l'eau (H/E) et 3 à 7 pour les émulsions d'eau dans l'huile (E/H) [56].

Les principaux paramètres affectant la stabilité des émulsions de Pickering sont :

- La concentration en particules : plus il y a de particules, plus la taille des gouttelettes est fine et plus l'émulsion est stable car une plus grande aire de surface est couverte [55] [61] [66] [58]. Il est cependant recommandé de conserver la concentration en particules inférieure à 10% massique afin de limiter l'augmentation en viscosité du mélange [56].
- La taille des particules : plus la taille des particules est petite et plus l'émulsion sera stable, réduisant les forces de répulsion stériques [66] [58] [67] [68]. Ceci serait vrai jusqu'à un diamètre critique au-dessous duquel ce phénomène s'inverse selon un article de Binks [63]. L'utilisation de particules de même taille (monodisperses) augmente aussi la stabilité de l'émulsion [66] [67].
- La forme des particules : bien que des émulsions de Pickering aient été stabilisées par des particules aux formes variées, très peu d'études ont systématiquement étudié l'impact de la forme sur la stabilité de ces émulsions [58]. Cependant, Katepalli et al. montrent clairement que la forme des particules a un impact sur la stabilité des émulsions et permet d'obtenir des structures complexes telles que des réseaux de particules lorsque des particules non-sphériques sont utilisées [69]. Des études récentes ont permis de mieux comprendre l'impact de la rugosité sur la stabilité de ces émulsions : lorsque le mouillage est homogène, la rugosité améliore la stabilité de l'émulsion tandis qu'un mouillage hétérogène a l'effet inverse. La rugosité des particules est contrôlée par traitements de surface. La rugosité a un impact sur l'angle de

contact, qui a un impact sur la pression capillaire maximale que les gouttelettes d'émulsion peuvent supporter avant de briser. Plus la pression à la Figure 2.9 est élevée et plus l'émulsion est stable [70]. En général, les émulsions les plus stables ont été observées pour des particules de forme sphériques et ellipsoïdales [66].

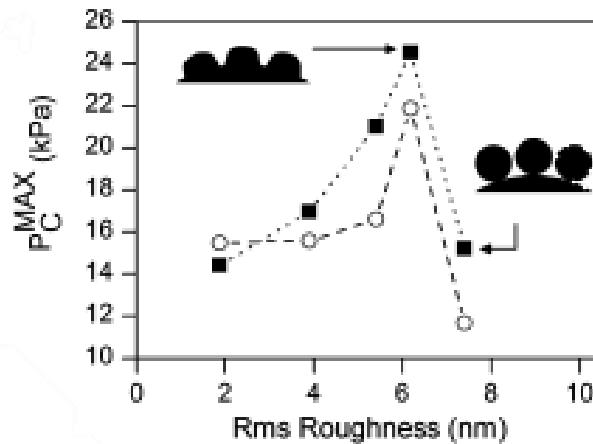


Figure 2.9 a) Pression capillaire maximale en fonction de la rugosité des particules pour des émulsions décane/eau. Cercles: $1.8\% \frac{m}{v}$ de particules de $0.9 \mu\text{m}$ agitées à 4400 rpm pendant 2h.
Carrés: $3.2\% \frac{m}{v}$ de particules de $0.96 \mu\text{m}$ agitées à 4400 rpm pendant 1h.

- La polarité de l'huile : les huiles polaires ont plus souvent tendance à former des émulsions de type E/H et les huiles non-polaires des émulsions H/E [71]. Une augmentation importante de la polarité des huiles tend cependant à diminuer la stabilité des émulsions [72].
- L'ajout d'électrolytes, d'agents stabilisateurs, et d'autres additifs permet d'affecter le pH ou la salinité des émulsions et de réduire les forces électrostatiques de répulsion, ainsi que la flocculation. Le NaCl, par exemple a un effet stabilisateur sur de nombreux systèmes et permet de limiter la coalescence. Par opposition, certains additifs peuvent déstabiliser les émulsions et accélérer la coalescence [63] [56] [61] [66] [65].
- La viscosité de l'huile : lorsque la viscosité de l'huile dépasse un point critique, une augmentation de la viscosité de l'huile engendre une augmentation de la taille des gouttes d'émulsion formées [66].

Lorsque les particules sont adsorbées à la surface, ces dernières forment une coquille rigide autour des gouttelettes, les protégeant ainsi de la coalescence. Des couches multiples ou des ponts entre

les gouttelettes peuvent être formées, offrant une protection additionnelle contre la coalescence en raison des répulsions stériques et de l'épaisseur de la phase continue [56]. Des ponts entre des particules d'émulsion peuvent être observés à la Figure 2.10.

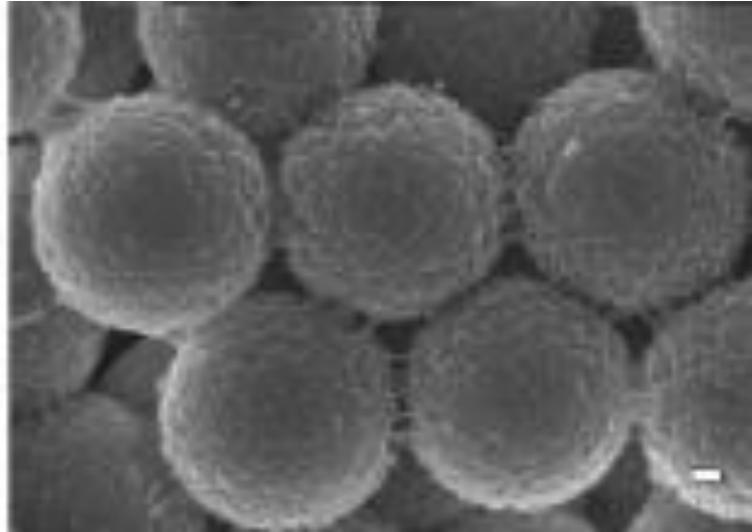


Figure 2.10 Surface de gouttelettes d'émulsion et ponts entre les gouttelettes [70]

La déstabilisation des émulsions de Pickering commence typiquement par la flocculation, suivie de la coalescence [56]. La Figure 2.11 présente les principaux mécanismes de déstabilisation des émulsions de Pickering.

Voici une brève description de ces mécanismes :

- Crémage : les gouttes remontent et s'accumulent à la surface [58]. Le phénomène est causé par la différence de densité entre les gouttelettes couvertes de particules, et la phase continue.
- Sédimentation : les gouttes sédimentent par action gravitationnelle. La loi de Stokes dicte la vitesse à laquelle le crémage et la sédimentation prennent place [58].
- Flocculation : formation d'agrégats de gouttelettes qui conservent leur intégrité individuelle. La flocculation est causée par les forces d'attraction entre les gouttelettes [58].
- Coalescence : se produit lorsque deux gouttelettes ou plus entrent en contact et fusionnent pour former une goutte de taille supérieure. Une couverture incomplète des gouttelettes par les particules est typiquement responsable du phénomène [58].
- Mûrissement d'Ostwald : les gouttes de plus petite taille migrent vers les gouttes de plus grande taille en raison de la différence de pression entre celles-ci [58].

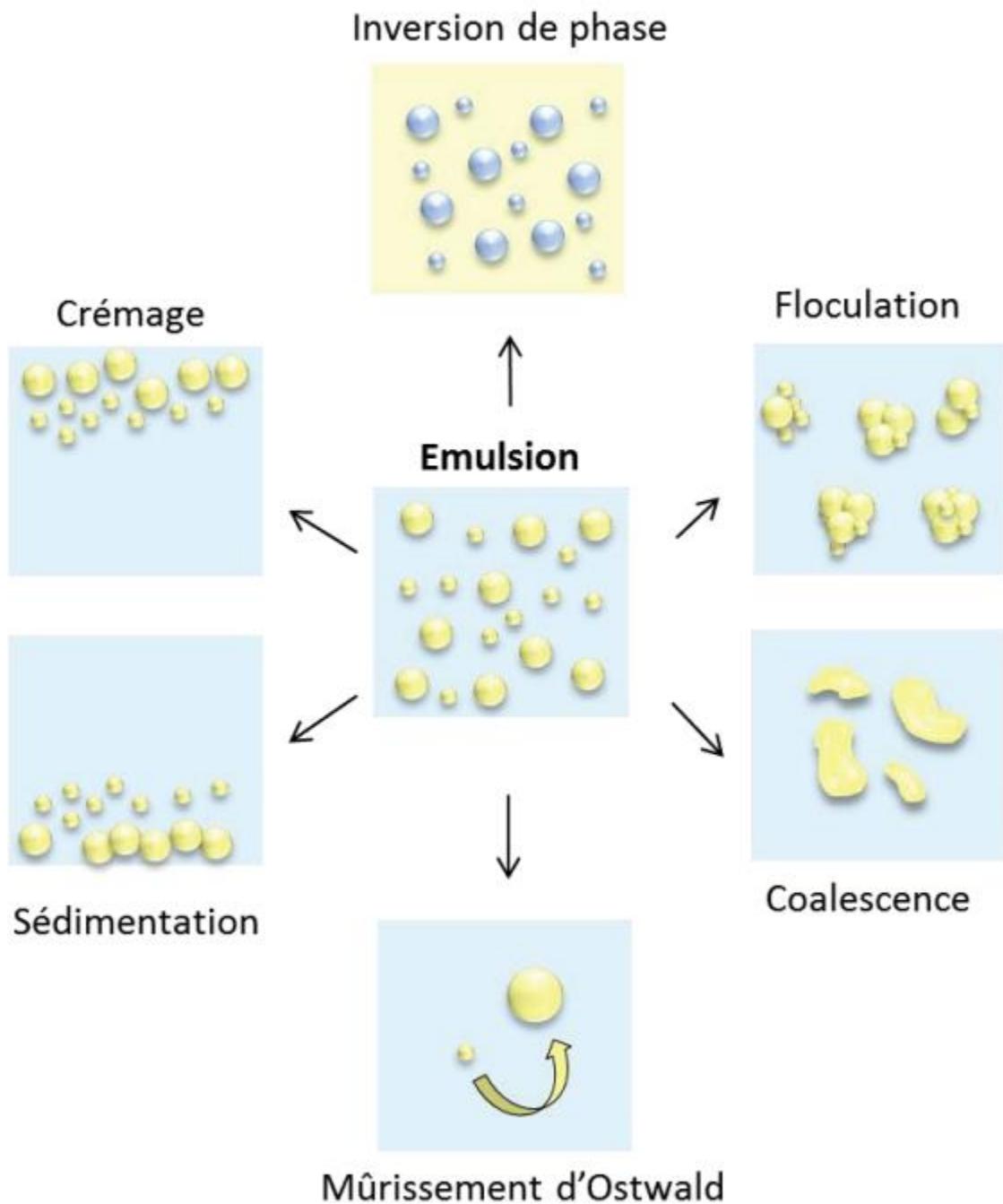


Figure 2.11 Mécanismes de dégradation des émulsions de Pickering [58]

2.2.2 Formation des émulsions de Pickering

La formation des émulsions demande un apport important en énergie et repose principalement sur des phénomènes physico-chimiques ou encore sur l'emploi de forts taux de cisaillement. Les méthodes privilégiées pour la formation d'émulsions sont l'agitation à l'aide d'homogénéisateurs,

la sonication, l'émulsification spontanée, l'inversion de phase et la microfluidisation [52] [58] [67]. De nouvelles méthodes impliquant l'utilisation de champs électriques commencent cependant à émerger [73]. Des émulsions ont été préparées de façon continue, ainsi qu'en « batch ». La première étape consiste typiquement à disperser les particules dans la phase continue. Puis, pour une production de type « batch », la phase dispersée est ajoutée et le tout mélangé. Pour une émulsion faite de façon dite continue, la phase dispersée est typiquement ajoutée graduellement tout en mélangeant [74].

Une augmentation du temps de mélange entraîne typiquement une diminution de la taille des gouttelettes formées (par exemple, de 300 à 50 µm pour des temps de mélange de 1 s à 4 min selon une étude) et contribue ainsi à homogénéiser la taille de la distribution de gouttelettes [74] [52] [61] [75]. De plus, la taille des gouttes formées diminue rapidement lorsque la vitesse de mélange augmente, sous l'action des forces de cisaillement [75]. Lorsque trop d'énergie est donnée au système, de très petites gouttes sont formées. Ces dernières coalesceront jusqu'à atteindre une taille permettant la couverture complète de l'interface. Lorsque trop peu d'énergie est fournie, les particules ne seront pas toutes à l'interface et une partie restera en suspension [56].

Dans la majorité des cas, la phase continue est le fluide dans lequel les particules ont été dispersées [53] [58]. Les particules hydrophiles ont cependant plus de facilité à former des émulsions de type H/E lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau tandis que les particules hydrophobes ont plus de facilité à former des émulsions E/H lorsqu'elles sont dispersées dans l'huile [74] [53] [61]. Par ailleurs, la phase dans laquelle les particules sont dispersées a un impact sur le phénomène d'inversion de phase. Si les particules sont initialement dispersées dans l'huile, une inversion de phase sera observée pour les émulsions E/H, résultant en émulsions multiples de type E/H/E en présence d'importantes quantités d'eau [74]. Des émulsions multiples peuvent aussi être formées en utilisant simultanément deux types de particules possédant des propriétés différentes [76] [65].

La proportion eau-huile a aussi un impact sur le phénomène d'inversion de phase. En effet, bien que les particules hydrophobes stabilisent plus facilement les émulsions E/H, une inversion de phase vers une émulsion de type H/E a été observée pour des fractions volumiques d'eau avoisinant 0.7 [77]. Le même phénomène a aussi été observé pour des particules hydrophiles à une fraction volumique en huile d'environ 0.7 [78]. La fraction volumique à laquelle aura lieu l'inversion de phase dépend cependant du type de particule, de leur mouillage, ainsi que de la nature des fluides

utilisés [55]. Une inversion de phase peut être provoquée en modifiant la température, la fraction volumique de phase dispersée, l'agitation, la mouillabilité des particules, le pH et le type et la quantité d'émulsifiant présent [63] [53] [56] [58] [65].

Par ailleurs, les émulsions peuvent aussi être caractérisées par le volume de phase dispersée. Ainsi, une émulsion est dite concentrée lorsque la phase continue représente 30% volumique ou moins du mélange [58] [79].

2.2.3 Propriétés thermiques

Dans les récentes années, les émulsions de Pickering ont reçu une attention accrue en raison de leur stabilité supérieure aux émulsions traditionnelles. Peu d'études portent cependant sur les propriétés thermiques des émulsions de Pickering. Quelques-unes abordent néanmoins les concepts de stabilité thermique et de conductivité thermique.

Selon la littérature, la majorité des émulsions stabilisées par des particules possèdent une faible stabilité thermique, ce qui limite leur utilisation à de hautes températures. La stabilité thermique est généralement définie comme étant l'intervalle de température pour lequel une émulsion est stable. Une plage étendue de températures, ainsi qu'une température maximale plus élevée, impliquent donc une meilleure stabilité thermique. Voici quelques facteurs influençant la stabilité thermique des émulsions de Pickering:

- Ajout d'un surfactant : pour une émulsion H/E, un surfactant non ionique permet d'améliorer la stabilité thermique [75].
- Concentration en particules : plus la concentration en particules est importante et plus l'émulsion s'avère résistante aux tests de vieillissement thermique [80] [75].
- Structure de l'émulsion : récemment, Tao et al. ont réussi à produire une émulsion H/E possédant une stabilité exceptionnelle. L'émulsion à base d'huile de soya et d'eau est stabilisée par une bicouche de nanoparticules dont la couche interne est composée de zéine, et la couche externe de nanocristaux d'amidon. Les deux couches étant liées par d'importantes forces d'attraction électrostatiques, l'émulsion s'est montrée très stable dans le temps, même soumise à une centrifugation à vitesse élevée. Cette émulsion est restée stable lorsque soumise à une température de 80 °C pendant douze heures, ainsi que pour des pH de 6 à 9 [81].

- Recouvrement des gouttelettes de la phase dispersée : des recherches indiquent que la stabilité thermique des émulsions de Pickering augmente lorsque la surface des gouttes couverte par les particules augmente [80] [81].
- Ajout d'additifs : Sharma et al se sont intéressé à l'impact de l'utilisation combinée de nanoparticules et de surfactants sur la stabilité thermique des émulsions de Pickering. La température maximale à laquelle les émulsions sont restées stables s'est révélée supérieure pour les émulsions stabilisées par une combinaison de nanoparticules et de surfactants (environ 348 K), comparativement à une émulsion stabilisée uniquement par un surfactant (environ 318 K). L'ajout de sels peut contribuer à améliorer la stabilité thermique de l'émulsion ou au contraire à la déstabiliser [80].

En ce qui concerne la conductivité thermique, des études datant d'aussi loin que 1950 ont conclu que le modèle de Maxwell-Garnett permettait d'évaluer adéquatement la conductivité thermique des émulsions traditionnelles. Une étude plus récente confirme que ce dernier modèle est aussi applicable aux émulsions de Pickering [82]. D'autres études ont trouvé que les systèmes de Maxwell-Eucken, de Wang et de Knudsen étaient aussi valables, mais possédaient un écart moyen de 15% [83] [84]. Un modèle plus récent possédant une erreur moyenne de 2.6% a été développé pour évaluer la conductivité thermique d'émulsions, mais ce dernier n'est applicable que pour les systèmes binaires dispersés et ne considère pas l'impact des particules sur la conductivité thermique [85]. Un autre article utilise un modèle similaire pour prédire la conductivité thermique des phases liquides, soit :

$$K_{\text{émulsion}} = \emptyset_h K_h + \left[\frac{\emptyset_h K_e}{\emptyset_h K_e + \emptyset_e K_h} \right] \quad \text{Équation 2.1}$$

où K_e est la conductivité thermique de l'eau, K_h la conductivité thermique de l'huile, \emptyset_e la fraction volumique d'eau et \emptyset_h la fraction volumique d'huile [79].

Selon la littérature, les facteurs suivants auront un impact sur la conductivité thermique :

- Champ magnétique (orientation et force) : un champ magnétique parallèle au flux de chaleur augmente considérablement la conductivité thermique tandis qu'un champ magnétique perpendiculaire a très peu d'impact. Une augmentation de la force du champ entraîne la formation de dipôles et la réorganisation des particules à l'interface. Ce réarrangement a pour effet d'améliorer la conductivité thermique lorsque le champ est parallèle au flux de chaleur.

Par exemple, l'utilisation d'un champ magnétique de $6 \frac{kA}{m}$ sur une émulsion de type H/E stabilisée par des particules de magnétites a eu pour impact d'améliorer sa conductivité thermique d'environ 30 % par rapport à une absence de champ. Ces expériences n'ont été réalisées qu'avec des particules conductrices [86].

- Concentration en particules : si la conductivité thermique des particules est supérieure à la conductivité thermique de la phase continue, la conductivité thermique augmente avec la concentration en particules. Si elle est inférieure, alors la conductivité thermique de l'émulsion décroît lorsque la concentration en particules augmente [67] [79].
- Structure de l'émulsion : lorsque les gouttelettes s'alignent et forment un réseau, la conductivité thermique augmente si les particules conduisent la chaleur. Ainsi, la structure observée à la Figure 2.12 conduit mieux la chaleur que lorsque les gouttelettes sont dispersées, l'émulsion à la Figure 2.12b conduit donc mieux que celle en à la Figure 2.12a [86]. Dans le cas de particules isolantes telles que les nanofibrilles de cellulose, la conductivité thermique de l'émulsion ne peut dépasser celle de la phase continue [68].

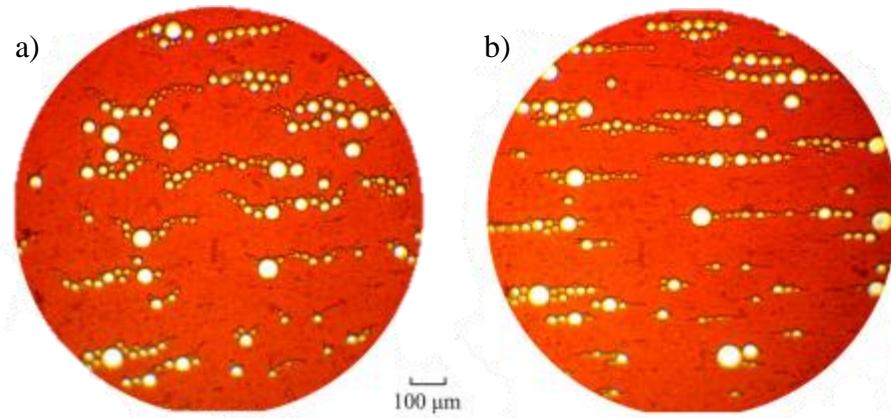


Figure 2.12 Structure d'une émulsion a) 10 min après qu'un champ électrique ait été retiré et b) lorsque l'émulsion est soumise à un champ électrique [86]

- La nature de la phase continue : la conductivité thermique est supérieure lorsque le liquide possédant la conductivité thermique la plus élevée constitue la phase continue [86]. La conductivité thermique d'émulsions de Pickering cosmétiques de type E/H et H/E ont été comparées. La conductivité thermique la plus élevée de $0.514 \frac{W}{m \cdot K}$ est obtenue pour l'émulsion H/E tandis qu'elle n'est que de $0.153 \frac{W}{m \cdot K}$ pour l'émulsion E/H [87].

- Volume de la phase dispersée : la conductivité thermique de l’émulsion croît lorsque la fraction volumique de la phase possédant la conductivité thermique la plus élevée augmente. La Figure 2.13 présente l’évolution de la conductivité thermique d’une émulsion de type E/H en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée. L’eau possédant une conductivité thermique de $0.620 \frac{W}{m \cdot K}$ par rapport à $0.142 \frac{W}{m \cdot K}$ pour l’huile, la conductivité thermique de l’émulsion augmente lorsque le volume d’eau augmente [86].

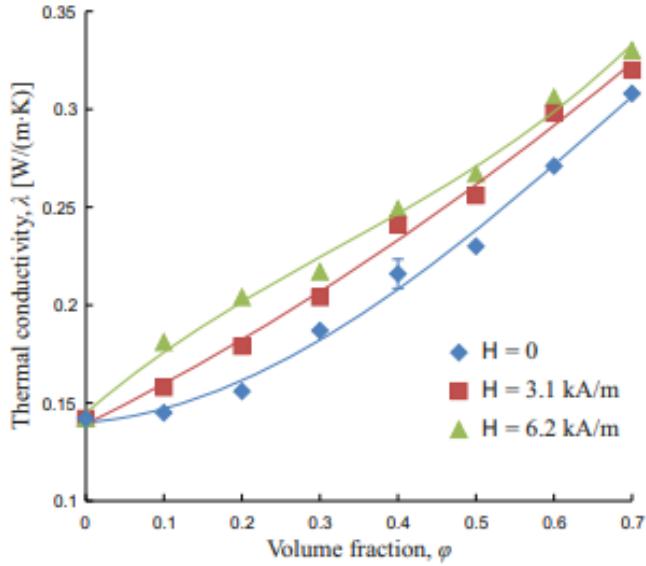


Figure 2.13 Conductivité thermique en fonction du volume de phase dispersée pour une émulsion E/H [86]

- Température : la conductivité thermique des émulsions augmente avec la température jusqu’à un plateau correspondant à la limite de stabilité de l’émulsion ou au point d’ébullition de l’une des phases utilisées [67]. Chen et al. ont constaté que des émulsions composées de gouttelettes paraffines liquides dans l’eau stabilisées par des particules de silice restaient stables pour des températures de 5 à 65 °C et se déstabilisent graduellement à des températures supérieures. Une augmentation de la température contribue par ailleurs à faire diminuer la viscosité des émulsions préparées [62]. Une émulsion de type H/E à base de diesel et stabilisée par des nanoparticules de silice a pu conserver sa structure jusqu’à une température de 140 °C [80].

Récemment, des groupes de recherche se sont intéressés à la formulation d’émulsions pour le refroidissement à changement de phase. Dans cette optique, les propriétés thermiques d’une émulsion de Pickering de type H/E à base de paraffines (phase dispersée) ont été étudiées.

L'émulsion présentant les propriétés les plus intéressantes contenait 0.2 % massique de feuillets de graphène oxydé (GO). Ceci représente une amélioration de 109 % de la conductivité thermique, soit de $0.308 \frac{W}{m \cdot K}$ sans GO à $0.645 \frac{W}{m \cdot K}$ avec 0.2 % massique de GO [88]. L'impact du changement de phase pour de telles émulsions a été étudié par Kawanami et al. par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), dont les résultats sont présentés à la Figure 2.14. L'émulsion étudiée est de type H/E, la phase dispersée étant constituée d'hexadécane et d'octadécane, le matériau à changement de phase, dont la température de fusion est de 18.2 °C. Lorsque cette émulsion est refroidie, un pic autour de 1 °C correspond à la solidification de la phase dispersée. Le pic vers 18 °C correspond à la température de fusion et indique une importante absorption de chaleur. En dehors de ces pics, les flux de chaleurs et donc la conductivité thermique changent peu.

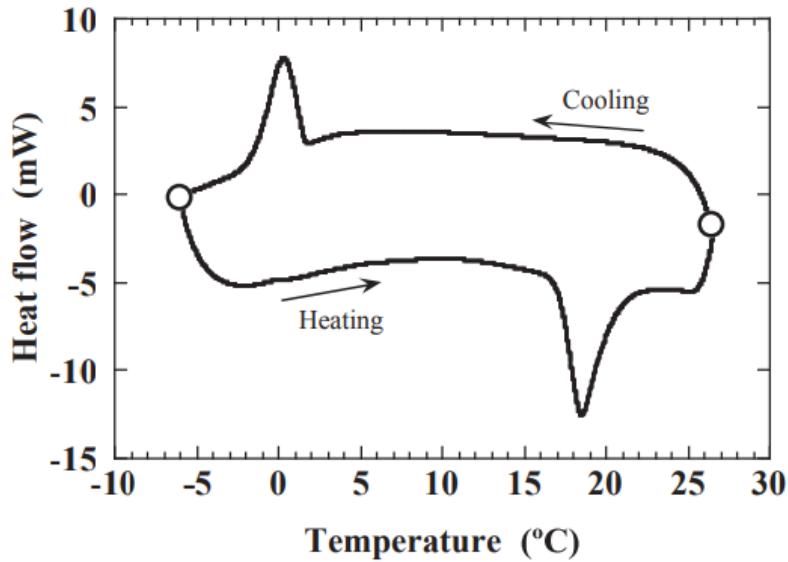


Figure 2.14 Mesure des flux de chaleurs dans une émulsion par DSC [67]

La formation de nanoémulsions à partir de fluides de refroidissement pour l'électronique a attiré l'intérêt de Chiesa et al. car même si elles contiennent de l'eau, ces émulsions ne conduisent pas l'électricité lorsque bien formulées. Ils ont réalisé une nanoémulsion de type E/H composée à 12 % d'eau et 88 % de n-décane, et stabilisée par un surfactant de conductivité thermique de $0.168 \frac{W}{m \cdot K}$, soit une augmentation de 22 % par rapport au fluide de base de $0.138 \frac{W}{m \cdot K}$ [89].

2.2.4 Émulsions de Pickering concentrées et réseau percolé de particules

Les propriétés rhéologiques d'une émulsion dépendent grandement de la distribution en taille des gouttes. Les émulsions monodispersées possèdent généralement de meilleures propriétés et une meilleure stabilité [53].

La viscosité des émulsions augmente typiquement avec la concentration en particules, la fraction volumique de la phase dispersée (typiquement l'huile) ou encore en ajoutant un agent gélifiant [58]. Une augmentation de la viscosité causée par l'ajout de particules améliore aussi la stabilité de l'émulsion. Une fois une viscosité critique atteinte, un réseau de particule est formé entre les gouttes et l'émulsion transitionne vers un état semblable à un gel – on obtient ainsi un réseau percolé de particules. Ce gel peut tout de même être mis en mouvement, causant la dégradation du réseau et parfois la coalescence de l'émulsion une fois celle-ci de retour à un état statique [55] [56] [75].

En raison de leur consistance similaire à un gel, les émulsions concentrées se comportent typiquement comme un solide viscoélastique. Elles présentent donc un comportement élastique tout en possédant une bonne rigidité grâce au réseau de particules tridimensionnel. Lorsque soumises à une contrainte, les gouttelettes et le réseau se déformeront initialement de façon majoritairement élastique (à faible déformation) plutôt que de briser [90] [91] [62] [76] [79].

Selon quelques études, les valeurs de G' (le module élastique) sont très supérieures aux valeurs de G'' (le module visqueux) pour diverses émulsions H/E et E/H. Les valeurs trouvées sont stables sur un large éventail de fréquences et de déformations γ , ce qui indique un comportement élastique dominant, un comportement typique chez les gels [90] [91] [79]. Par exemple, pour une émulsion composée à ratios égaux d'eau et de décane stabilisée par des particules d'Aerosil R972, le G' trouvé est d'environ 1000 Pa et le G'' trouvé est d'environ 160 Pa [91]. D'autres paramètres peuvent affecter les modules G' et G'' , soit la fraction volumique de la phase dispersée, la flocculation, la pression osmotique, etc. [90]. Par exemple, les valeurs de G' trouvées pour des émulsions fortement flokulées (1000 à 10 000 Pa) sont nettement supérieures aux valeurs trouvées pour des émulsions faiblement flokulées (10 Pa), dû à la formation d'un réseau de particules [90].

Lorsque soumises à des forces de cisaillement, les émulsions concentrées sont souvent rhéofluidifiantes : les gouttelettes d'émulsion s'alignent, causant une réduction de la viscosité une fois l'émulsion mise en mouvement. Des mesures des propriétés thixotropiques ont montré

qu'après que l'émulsion ait été mise en mouvement, le réseau tridimensionnel de particules qui avait été brisé récupère et se reconstitue de lui-même [90] [91] [64] [62].

2.2.5 Émulsions huile-huile

Ce type d'émulsions est particulièrement attrayant pour les applications sensibles à l'eau telles que l'électronique, certaines applications médicales telle que l'administration ciblée de médicaments, les cosmétiques, etc. [92] [76] [73].

Les émulsions dites « non aqueuses » peuvent être divisées en trois catégories, soient :

- i. Les émulsions où l'eau est remplacée par un solvant polaire;
- ii. Les mélanges de polymères immiscibles fondus et les mélanges polymère-huile;
- iii. Les mélanges composés de deux huiles immiscibles de faibles constantes diélectriques.

Les cas pertinents dans le cadre de ce projet sont les émulsions de type (i) et (iii). Les émulsions de type (i) présentent des propriétés similaires aux émulsions eau-huile. Les émulsions de type (iii) possèdent cependant des propriétés différentes des émulsions eau-huile en raison de leur faible tension interfaciale (< 3 à 5 mN/m) et de leurs faibles constantes diélectriques [76]. Une faible tension de surface signifie que très peu d'énergie est nécessaire afin que les particules ne se désorbent de l'interface [65].

Les travaux portant sur les émulsions d'huile dans l'huile (H/H) restent plutôt rares. Les diverses émulsions H/H identifiées dans la littérature ont été résumées au Tableau 2.3 présenté plus bas. En 2016, un résumé de la littérature sur ce type d'émulsions a rapporté quinze émulsions huile-huile, dont sept étaient stabilisées par des polymères et quatre par des surfactants. Finalement, seulement quatre étaient stabilisées par des particules solides et toutes les particules utilisées étaient hydrophobes. Parmi les émulsions huile-huile répertoriées, aucune n'a utilisé des nanoparticules de nitrate de bore [92]. La Figure 2.15 montre des émulsions de type H/H stabilisées par des particules de silice. Le PDMS, une forme d'huile de silicone, constitue la phase dispersée et la phase continue est constituée d'huile de tournesol. Les images en à la Figure 2.15b présentent la structure de l'émulsion à l'échelle micrométrique pour diverses concentrations en particules.

Tableau 2.3 Émulsions H/H répertoriées dans la littérature

Liquide 1	Liquide 2	Particules	Additifs	Réf.
Glycérine	Huile de ricin	Kaolinite	Aucun	[57]
Glycérine	Huile de silicone	Kaolinite	Aucun	[57]
Formamide	Huile de paraffine	Kaolinite	Noigen RN10	[57]
Huile de maïs	Huile de silicone	Sphères diélectriques Extendospheres™ creuses	Aucun	[58]
DMF	Octane	Polymères, Graphène oxydé (GO)	Aucun	[93]
ACN	Octane	GO modifié	Aucun	[93]
Huiles végétales	Huile de silicone	Silice modifiée, séricite fluorée, autre particules hydrophobes	Aucun	[92] [93]
DMF	Hexane	Méthacrylate de méthyle	Aucun	[94]
DMF	Dodécane	GO modifié	Aucun	[94]
Huile de tournesol	Huile de silicone	Oxide de zinc, carbonate de calcium, silicone, argile	Aucun	[92]
Huile minérale	Huile de silicone	Argile de bentonite	Aucun	[92]
Huile de silicone	PFPMIE	Silicone fluoré, Lauroyle taurate fluoré	Aucun	[92]
PDMS	Huile végétale, PEO-PPO	Cristaux de cire	Silice dans le PDMS	[92]
Huile de ricin	Huile de silicone	PE, silice, PS modifié	Aucun	[73]

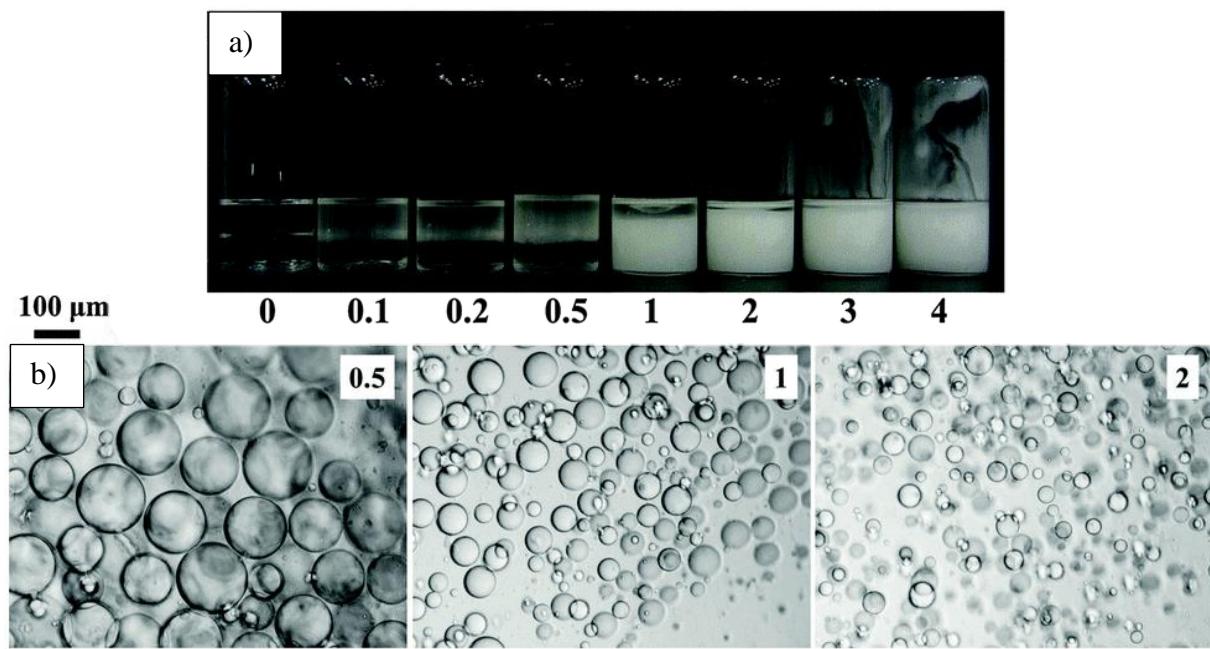


Figure 2.15 Émulsions de PDMS dans l'huile de tournesol (50/50 % vol.) stabilisées par diverses concentrations massiques en particules de silice. a) Vue macroscopique des échantillons et b) vue en microscopie optique pour des concentrations de 0.5, 1 et 2 % m. [92]

Moins d'émulsions H/H sont répertoriées dans la littérature car elles sont plus difficiles à stabiliser. Le manque de connaissances sur les mécanismes de stabilisation rend la compréhension d'émulsions non-aqueuses encore difficile. Pour les émulsions non aqueuses, le principe HLB ne s'applique pas car les deux liquides sont souvent de nature similaire [57] [65].

D'autres obstacles à la formation d'émulsions H/H sont le manque de connaissance, et la faible disponibilité de particules capables de les stabiliser [93]. Il est cependant possible de stabiliser un liquide polaire non-aqueux et un liquide apolaire avec des particules amphiphiles [57] [75]. Pour ce qui est des émulsions H/H de type (iii), les particules hydrophiles se sont révélées inaptes à stabiliser de telles émulsions, tandis que des particules d'hydrophobicité intermédiaire à élevée se sont révélées être convenables pour de telles applications [92] [93]. Des émulsions ont cependant été préparées avec des particules hydrophiles en utilisant une huile de viscosité élevée [92].

Le comportement des émulsions H/H diffère parfois des émulsions traditionnelles. Tawfeek, Dyab et Al-Lohedan ont étudiés des émulsions à base d'huile de paraffine et de formamide, d'huile de ricin et de glycérine, ainsi que d'huile de silicone et de glycérine stabilisées par des particules de kaolinite, ainsi que par une combinaison de kaolinite et d'un surfactant Noigen-RN1 [57]. Binks et

Tyowua ont observé une inversion de phase pour des émulsions huile-huile en modifiant le volume de la phase dispersée, ainsi qu'en modifiant la quantité et l'hydrophobicité des particules. Ces observations ont été faites pour plusieurs systèmes, notamment entre du PDMS et des huiles végétales stabilisées par des particules de silice. C'est d'ailleurs près des conditions d'inversion de phase que les gouttes d'émulsion sont de taille minimale [92].

Pour les émulsions H/H investiguées, le type d'émulsion est indépendant de la phase dans laquelle sont initialement dispersées les particules. Le type d'émulsion peut cependant être calculé à partir des angles de contact [92].

Des émulsions triples entre une huile végétale et une huile de silicone ont pu être stabilisées en utilisant des particules de silice possédant respectivement 14 % et 51 % de groupements SiOH et donc, des hydrophobicités différentes [92].

2.2.6 Émulsions stabilisées par le nitrure de bore

Le nitrure de bore est une poudre de céramique organique de formule moléculaire BN, il possède donc autant d'atomes de bore que d'azote. Ce composé est particulièrement intéressant car il possède une excellente conductivité thermique (environ $400 \frac{W}{m \cdot K}$ jusqu'à un maximum de $2000 \frac{W}{m \cdot K}$) tout en étant un isolant électrique, des propriétés rares chez un même matériaux. Ce dernier étant inerte dans une grande variété de solvants, il est très stable d'un point de vue chimique et thermique, d'autant plus qu'il n'est pas toxique [95] [96]. Certaines propriétés de ce matériau sont présentées à l'**Annexe D**. Le nitrure de bore existe sous quatre formes, soit une forme amorphe ainsi que trois formes cristallines actives: le NB hexagonal (h-BN), cubique (c-BN) et wurtzite (w-BN) [95]. Leurs structures sont présentées à la Figure 2.16 :

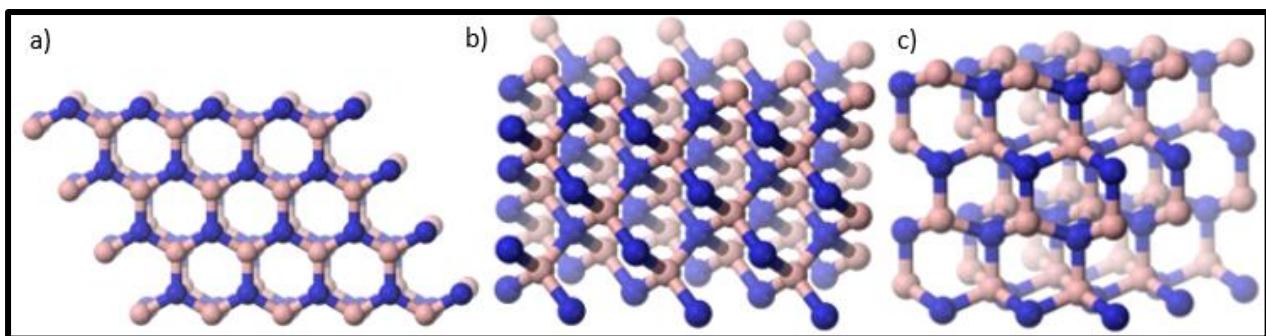


Figure 2.16 Structure du nitrure de bore a) hexagonal, b) cubique et c) wurtzite [97]

Le nitre de bore hexagonal (h-BN) possède une structure analogue à celle du graphite et en est la forme la plus stable et la plus abondante. Il se présente sous forme de minces feuillets superposés d'une épaisseur théorique d'un atome. La Figure 2.17 présente une image réalisée en microscopie électronique de feuillets de NB hexagonal. Dans chaque feuillet, les atomes de bore et d'azote sont liés par de forts liens covalents (liaisons triples) et les feuillets sont retenus côte à côte par des forces de van der Waals. La force des liaisons covalentes ainsi que leur nature polaire confèrent des propriétés mécaniques supérieures et une conductivité thermique accrue. Ces propriétés font en sorte que cette forme de NB est souvent utilisée comme lubrifiant solide ou encore comme additif dans la fabrication de produits cosmétiques [95] [98].

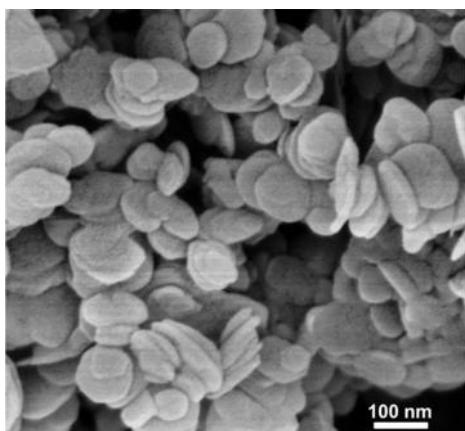


Figure 2.17 Structure en feuillets du nitre de bore hexagonal [99]

La forme cubique s'apparente à celle d'un diamant et est obtenue en soumettant le nitre de bore hexagonal à d'importantes pressions et températures. Bien que sa dureté soit inférieure à celle du diamant, sa stabilité thermique et chimique sont supérieures. Il est donc principalement utilisé comme matériau de coupe ou encore comme abrasif [100].

Le NB wurtzite, a plutôt une forme de diamant hexagonal. Cette forme de NB est obtenue par détonation ou en soumettant le NB hexagonal à de fortes pressions et hautes températures. La température requise à sa formation est toutefois inférieure à celle du nitre de bore cubique. Sa dureté est supérieure à celle du diamant, ce qui le rend idéal comme abrasif, outil de polissage et outil de coupe, d'autant plus qu'il s'affute lui-même lors de la coupe de matériaux [101].

L'usage de nanoparticules de nitre de bore dans des émulsions de Pickering est très peu répertorié dans la littérature. Il est cependant fait mention que ce dernier est fréquemment utilisé dans le domaine des cosmétiques, la production de matériaux composites, de tissus artificiels, et autres

[102] [103] [96] [98]. Ortiz D. G. et al. ont par ailleurs réussi à formuler des émulsions de type E/H entre de l'eau et du benzoate d'éthyle stabilisée par des feuillets de NB hexagonal dont la structure est présentée à la Figure 2.18 [96]. Quelques autres émulsions stabilisées par des particules de nitrure de bore sont répertoriées au Tableau 2.4.

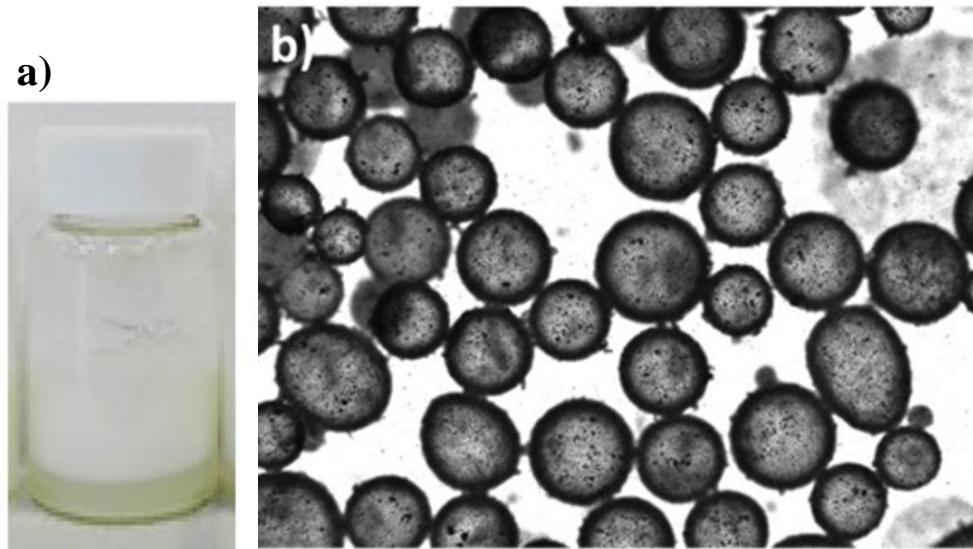


Figure 2.18 Émulsion d'eau dans l'éthyle benzoate stabilisée par 2 % massique de NB: a) vue à l'œil et b) par microscopie optique [96]

Bien qu'elles se comportent comme la majorité des émulsions de Pickering, les émulsions stabilisées par du NB semblent légèrement moins stables. En raison de la géométrie des feuillets de NB, lorsqu'une trop grande quantité de particules est utilisée pour stabiliser l'émulsion, les phénomènes de flocculation et de coalescence sont accélérés. Les feuillets étant en compétition pour se positionner à l'interface forment de minces fissures qui permettent à la phase dispersée de s'échapper [96].

Les mentions les plus fréquentes au NB faites dans la littérature scientifique font majoritairement référence à son utilisation comme matrice ou additif afin d'améliorer les propriétés des matériaux conducteurs. En voici quelques exemples:

- Wang et al. ont produit des films faits de PVA et de nano-feuillets de nitrure de bore, obtenus par émulsion de *n*-hexane et d'eau. Ces films présentent une bonne flexibilité, une bonne résistance, ainsi que d'excellentes capacités d'évacuation de la chaleur. L'ajout de 40 à 90% massique de NB permet au film d'atteindre une conductivité thermique de 28.2 à 120.7 $\frac{W}{m \cdot K}$ par

rapport à 0.1 $\frac{W}{m \cdot K}$ pour un film de PVA pur [104]. Des films composés de polyimide (PI) et de NB [105], de poly-(sulfure de phénylène) et de NB hexagonal [106], et autres ont aussi été développés. Le NB a aussi été utilisé afin de préparer des membranes poreuses composées de NB hexagonal et de PVA [107] [103].

- La conductivité thermique des polymères étant typiquement comprise entre 0.1 et 0.3 $\frac{W}{m \cdot K}$, le NB a attiré l'attention des chercheurs pour la production de polymères composites et de matériaux hybrides possédant une conductivité thermique élevée. À l'aide d'une émulsion H/E, Wang et al. ont pu développer un composite de polystyrène et de NB possédant une conductivité thermique de 0.94 $\frac{W}{m \cdot K}$ par rapport à 0.15 $\frac{W}{m \cdot K}$ pour le polystyrène pur [108].
- D'autres polymères composites à base de NB produits à l'aide de moyens autres qu'à partir d'émulsions ont vu le jour dans les dernières années. L'utilisation du NB avait cependant toujours l'objectif d'améliorer les propriétés thermiques tout en conservant les propriétés isolantes du polymère de base. Par exemple : un mélange entre des paraffines et des nanotubes de NB [109]; un mélange polypropylène-polystyrène-NB [102]; un composite d'époxy et de NB [110]; et bien d'autres.
- L'ajout de particules conductrices telles que le GO et le NB est observé dans le domaine des gels, la production de matériaux conducteurs à changement de phases ou de polymères et composites conducteurs. L'ajout de telles particules permet de grandement améliorer la conductivité thermique de ces matériaux. Par exemple, de 0.125 $\frac{W}{m \cdot K}$ pour un matériau à changement de phase à base de paraffine à 0.418 $\frac{W}{m \cdot K}$ lorsque la paraffine est recouverte de GO [111].
- Les émulsions stabilisées par du NB peuvent même être utilisées dans la fabrication de pâtes thermales. Ces dernières conservent de bonnes propriétés mécaniques tout en présentant des propriétés thermiques supérieures [112].

Tableau 2.4 Émulsions stabilisées par des particules de nitrure de bore

Liquide 1	Liquide 2	Particules	Concentration en particules (%m.)	Source
Eau	Benzoate d'éthyle	Feuilles de NB exfolié	0.5 à 2%	[96] [98]
Eau	Huile (non spécifiée)	Feuilles de NB modifié avec polymère de siloxane	Non spécifié	[96]
Huile de styrène	Eau	Feuilles de NB	9 à 33%	[108]
n-Hexane	Eau	Feuilles de NB fonctionnalisé	40 à 90%	[104]
n-Butanol	Huile de diméthylsilicone	Fibre de NB, Feuilles de NB, Feuilles de NB silanisés	5 à 39%	[112]
Cyclohexane	Eau	NB	20 à 80%	[105]

2.3 Mécanismes de transfert de chaleur

Les mécanismes de transfert de chaleur traditionnels sont la conduction, la convection et la radiation naturelles et forcées. La conduction et la convection sont les mécanismes les plus utilisés dans le domaine de l'électronique.

2.3.1 Conduction

La conduction thermique est un transfert de chaleur s'opérant à l'échelle macroscopique entre deux ou plusieurs matériaux en contact possédant des températures différentes. Ce mode de transfert est provoqué par un gradient de température entre des milieux immobiles – sans écoulement de matière macroscopique. L'intensité du transfert de chaleur est proportionnelle à la surface de contact ainsi qu'au gradient de température entre les milieux [113] [114] [115] [116]. Deux phénomènes principaux participent à ce transfert de chaleur :

- L’agitation moléculaire provoque des collisions intermoléculaires et un transfert d’énergie cinétique : les atomes/molécules du milieu à température supérieure transmettent de l’énergie sous forme de chaleur aux atomes/molécules dont l’énergie est inférieure. Dans les matériaux ayant une structure périodique (les solides cristallins, par exemple), le transfert de chaleur par les phonons (qui sont des oscillations collectives du réseau cristallin) est un phénomène important [117] [113] [118] [115] [119] [116];
- Les électrons libres dans les milieux conducteurs et semi-conducteurs d’électricité participent aussi aux phénomènes de conduction de chaleur et d’électricité. Pour cette raison, des matériaux tels que les métaux sont d’excellents conducteurs thermiques. Comme le montre la Figure 2.19, la conduction thermique est typiquement meilleure pour les solides que pour les gaz en raison de la proximité entre les atomes et molécules, en plus des échanges de phonons et de la conduction électronique [113] [114] [115] [116] [120].

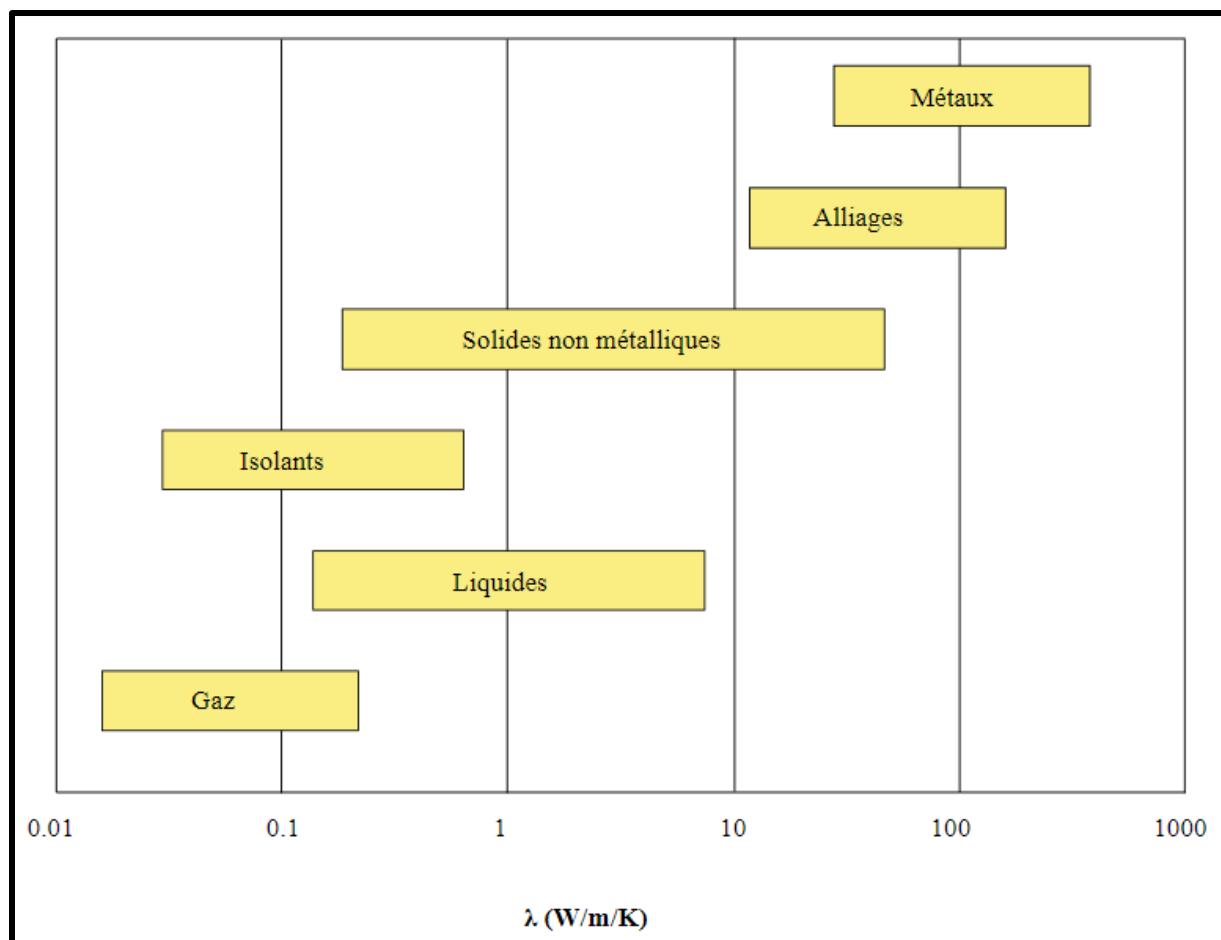


Figure 2.19 Conductivité thermique de matériaux [115]

Le paramètre principal de cette étude est la conductivité thermique ($\frac{W}{m \cdot K}$). Il s'agit de l'aptitude d'un échantillon à conduire la chaleur et se définit comme la quantité de chaleur traversant l'échantillon par mètre d'épaisseur pour une différence de température entre l'entrée et la sortie. Plusieurs facteurs tels la température, l'humidité et la pression ont un impact sur cette mesure. Par exemple, une augmentation de la température entraîne une baisse d'efficacité pour les isolants comme pour les conducteurs en réduisant respectivement leur capacité à isoler et à conduire la chaleur [121].

2.3.2 Résistance thermique

La résistance thermique se définit comme la capacité d'un matériau à résister aux transferts de chaleurs. Ainsi, lorsque la résistance est élevée, ce dernier se conduira comme un isolant. La résistance thermique fonctionne de façon analogue à la résistance électrique. Ainsi, lorsque plusieurs matériaux à des températures différentes sont mis en contact l'un à la suite de l'autre, soit en série, la résistance thermique totale sera la somme des résistances thermiques individuelles. Les équations décrivant la résistance thermique sont:

$$\text{En série : } R_{th} = \sum_{i=1}^j R_i \quad \text{Équation 2.2}$$

$$\text{En parallèle : } R_{th} = \left(\frac{1}{\sum_{i=1}^j R_i} \right)^{-1} \quad \text{Équation 2.3}$$

où R_{th} est la résistance thermique, et R_i la résistance thermique du milieu i , où j correspond au nombre total de milieux. La résistance thermique sera donc nettement inférieure pour des milieux disposés en parallèle [113] [115] [116].

Plusieurs groupes de recherche se sont intéressés de plus près au phénomène de résistance thermique en raison d'inconsistances entre des valeurs de conductivités thermiques mesurées et les valeurs prédites à l'aide de modèles simples. Le concept de « résistance thermique interfaciale », aussi appelée « résistance de Kapitza », soit la résistance thermique à une interface fluide-solide, a donc été introduit pour pallier à ces lacunes. Cette résistance est proportionnelle à l'épaisseur de l'interface fluide-solide, ce qui implique qu'une interface plus large entraînera une diminution de la conductivité thermique pour un système fluide-solide [122] [123].

De tous les facteurs étudiés, celui affectant le plus la résistance de Kapitza semble être la force des interactions à l'interface fluide-solide. Plus la force de ces interactions est grande et plus la résistance décroît. De plus fortes interactions entre le fluide et le solide entraînent une diminution de la taille de l'interface et conséquemment de la résistance. D'autres études ont révélé que l'épaisseur de l'interface entre un solide hydrophobe et de l'eau est de deux à trois fois supérieure à l'épaisseur de l'interface entre un solide hydrophile et l'eau. Cela confirmerait donc que la résistance thermique serait moindre dans le cas d'une interface entre l'eau et un solide hydrophile [123].

Ce phénomène a aussi été observé dans le cas de suspensions. La conductivité thermique des suspensions s'est révélée être supérieure dans le cas où des particules de très petit diamètre ont été utilisées. Ainsi, la résistance thermique décroît avec le diamètre des particules utilisées [122]. Elle est aussi moindre lorsque la masse des particules utilisées décroît [123]. Bien que ce phénomène n'ait pas été observé spécifiquement dans le cadre d'émulsions, il est plausible d'assumer que ce dernier concept est transposable puisqu'une émulsion entre deux liquides correspond à une multitude d'interfaces liquide-solide et solide-solide.

2.3.3 Convection

La convection est le mécanisme de transfert de chaleur le plus répandu pour les liquides et les gaz. Elle se produit lorsqu'une surface est en contact avec un fluide en mouvement et que tous deux possèdent des températures différentes. Cet échange se fait donc à l'échelle macroscopique, mais est tout de même accompagné de conduction à plus petite échelle. [115] [124] [125]. Le transfert de chaleur microscopique est donc couplé à un transfert de chaleur par écoulement.

La convection peut être forcée en forçant le mouvement d'un fluide - par exemple, l'utilisation d'une pompe met un liquide en mouvement tandis qu'un ventilateur met un gaz en mouvement. La convection est dite naturelle lorsque des phénomènes naturels causent son écoulement – très souvent, via une différence de densité causée par le gradient de température dans le fluide. Par exemple, lorsqu'un liquide est chauffé par en-dessous, la couche de liquide en contact avec la source de chaleur verra sa température augmenter et sa masse volumique diminuer. Cette couche étant maintenant plus légère que celles au-dessus, les couches plus lourdes descendront jusqu'à ce qu'elles-mêmes soient assez chaudes, et donc assez légères, pour être remplacées en périphérie de la surface chaude par une couche liquide de masse volumique supérieure [115] [124] [125].

Ainsi, la nature du mécanisme de transfert, ainsi que les fluides et matériaux utilisés, ont une influence sur leur capacité à échanger de la chaleur. À la Figure 2.20, on observe que la convection forcée permet d'améliorer la capacité d'un fluide à échanger de la chaleur. Ainsi, pour l'air et les gaz, on observe une augmentation de l'intervalle de conductivité thermique de $5-100 \frac{W}{m\cdot K}$, à $10-350 \frac{W}{m\cdot K}$ ou encore de 100 à $1100 \frac{W}{m\cdot K}$ à 500 à $3000 \frac{W}{m\cdot K}$ pour l'eau [126].

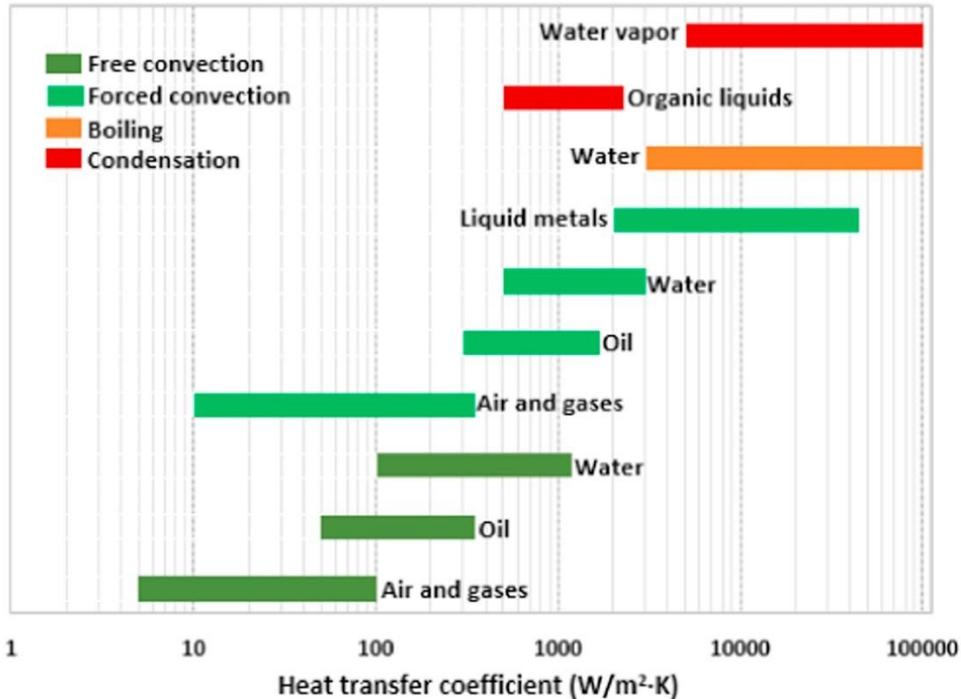


Figure 2.20 Conductivité thermique de fluides via conduction et convection forcée [47]

Bien que les émulsions de Pickering stabilisées par du nitride de bore soient utilisées pour la création de matériaux possédant de bonnes propriétés thermiques, peu d'information est disponible sur les propriétés thermiques de ces émulsions. En effet, ce sont les propriétés des matériaux formés à l'aide de ces émulsions qui sont surtout étudiées dans la littérature. En raison de la conductivité thermique élevée du nitride de bore, les matériaux produits présentent une amélioration marquée de leur conductivité thermique. Par exemple, la formation d'un film contenant de 40 à 90 % massique de NB permet au film d'atteindre une conductivité thermique de 28.2 à $120.7 \frac{W}{m\cdot K}$ par rapport à $0.1 \frac{W}{m\cdot K}$ pour un film de PVA pur [104].

De façon plus générale, voici les informations connues sur les propriétés thermique des émulsions de Pickering :

- Une émulsion stable sur un grand intervalle températures signifie une stabilité thermique élevée. La présence d'un surfactant ou d'additifs, la concentration en particules, la structure de l'émulsion et le recouvrement des gouttelettes affectent cette plage de stabilité de l'émulsion [75] [80] [75] [81].
- Les modèles de Maxwell-Garnett [82], de Maxwell-Eucken, de Wang et de Knudsen [83] [84], ainsi que quelques modèles présentés dans la littérature permettent d'évaluer la conductivité thermique d'émulsions de Pickering avec des écarts moyens de 15 % et moins [85] [79].
- La conductivité thermique des émulsions de Pickering est affectée par la structure de l'émulsion [86] [68], la concentration en particules [67] [79], la conductivité thermique des particules, de la phase continue et de la phase dispersée [79] [86] [87] [88], le ratio volumique entre la phase dispersée et la phase continue [86] [87], la température [67] [62] [80] et par l'orientation et la force d'un champ magnétique si l'émulsion est stabilisée par des particules conductrices [86].

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

Dans ce chapitre sont présentés les matériaux utilisés ainsi que quelques propriétés. Suivent ensuite une description des différents tests conduits, des propriétés étudiées, des équipements utilisés et une présentation des montages.

3.1 Matériaux

Pour la préparation d'émulsions, des combinaisons d'eau ou de benzoate d'éthyle, et de divers types d'huiles, ont été utilisées (voir caractéristiques au Tableau 3.1). Le nitre de bore (NB), ainsi que du nitre de bore calciné (NBC) ont été utilisés, en plus de particules électriquement conductrices, soit de l'oxyde de fer (OF) et du noir de carbone (NC), à titre comparatif.

3.1.1 Fluides

Divers types d'huiles végétales ont été utilisées lors de tests et d'expérimentations préliminaires afin de se familiariser avec la formation d'émulsions. Les huiles d'olive et de canola sont de grades alimentaires et proviennent du supermarché. L'huile de coco, solide à température ambiante, et l'huile de ricin, proviennent de Sigma-Aldrich. Les numéros respectifs de ces produits sont C1758 et 259853. En raison de leur faible stabilité thermique, les huiles végétales n'ont cependant pas été retenues pour la préparation d'émulsions à partir de NB.

Bien que le benzoate d'éthyle (BE, Sigma-Aldrich, E12907) ne soit pas une huile, ce dernier a été utilisé pour faire des émulsions avec de l'eau, ainsi que comme fluide polaire en remplacement de l'eau avec les huiles.

Les huiles minérales proviennent de Pétro-Canada. Plusieurs grades ont été utilisés, soit les Puretol 7s (M7s), 15 (M15) et 55 (M55). La viscosité augmente avec le numéro de grade de l'huile minérale. L'huile de paraffine (HP), une forme d'huile minérale, de code 18512 provient de Sigma-Aldrich et possède des propriétés très similaires à l'huile minérale 7s.

Des huiles de silicone possédant différentes viscosités ont été utilisées dans la préparation des émulsions. Des huiles provenant de Sigma-Aldrich de viscosité de 10 (HS10), 20 (HS20), 50 (HS50) et 100 cSt (HS100) ont été utilisées. Les numéros de produit sont respectivement 378321, 378348, 378356 et 378364.

Les huiles fluorées sont souvent utilisées dans le refroidissement de systèmes électroniques en raison de leur inertie et de leur faible conductivité thermique. La seule huile fluorée utilisée dans le contexte de cette recherche est le Fluorinert FC-40 (Sigma-Aldrich, F9755).

Toutes les émulsions impliquant l'utilisation d'eau ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau 3.1 Quelques propriétés physiques des fluides utilisés

Huile	Densité à 25°C (g/cm³)	Viscosité cinématique (cSt)		T_{ref} (°C)	$T_{ébulli}$ (°C)	Point éclair (°C)	Fournisseur	# produit
BE	1.045	2.124	@	20	212	93.4	Sigma-Aldrich	E12907
FC-40	1.845- 1.895	1.6 - 2.8	@	25	158 - 173	---	Sigma-Aldrich	F9755
M7S	0.842	12.2	@	40	218	190	Pétro-Canada	PTL7s
M15	0.858	29.2	@	40	---	216	Pétro-Canada	PTL15DRX
M55	0.870	105	@	40	---	250	Pétro-Canada	PTL55DRX
HP	0.843	11	@	40	260	215	Sigma-Aldrich	18512
HS10	0.935	10	@	25	163	101.1	Sigma-Aldrich	378321
HS20	0.950	20	@	25	>230	101.1	Sigma-Aldrich	378348
HS50	0.960	50	@	25	>250	101.1	Sigma-Aldrich	378356
HS100	0.966	100	@	25	>250	315	Sigma-Aldrich	378364

Les valeurs présentées sont tirées des fiches d'information fournies par les fournisseurs.

3.1.2 Particules

3.1.2.1 Nitrate de bore

Le nitrate de bore utilisé se présente sous forme d'une poudre blanche inodore très collante. Elle est composée d'agglomérats de feuillets de taille micrométrique. Le NB a été obtenu auprès de Saint-Gobain en France (numéro de produit PCTP2). Ce nitrate de bore est un isolant électrique,

est non-abrasif et possède une excellente conductivité thermique, soit d'environ $600 \frac{W}{m \cdot K}$ parallèlement aux feuillets. Sa masse volumique est de $2.27 \frac{g}{cm^3}$ [127].

Les particules de NB étant chimiquement inertes, des tests ont aussi été réalisés avec du nitre de bore calciné. Le NBC est préparé par un traitement thermique qui consiste à le chauffer à $625^\circ C$ pendant 25 min, puis à le faire refroidir à l'abri de l'humidité. Ce traitement a pour effet de retirer les contaminants qui auraient pu être présents sur les feuillets de NB, ainsi que favoriser la formation de groupements -OH par oxydation à la périphérie des feuillets. Ce traitement permet de réduire l'hydrophobicité du NB [128]. Les modifications à la structure d'un feuillet sont présentées à la Figure 3.1.

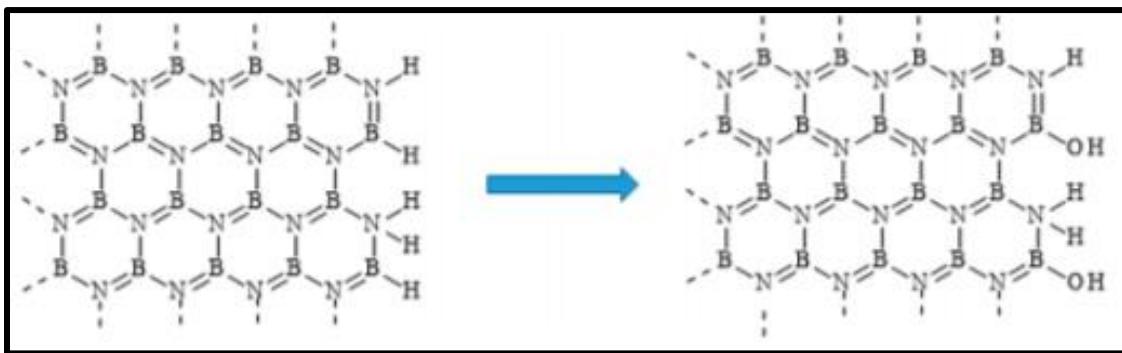


Figure 3.1 Changements de structure du nitre de bore suite à la calcination [128]

Le Tableau 3.2 présente quelques propriétés des particules ayant été utilisées.

3.1.2.2 Particules conductrices

L'oxyde de fer utilisé a été obtenu auprès de Alfa Aesar par ThermoFisher sous le numéro de produit 12374 et possède une pureté de 97%. Cette poudre très hydrophobe possède une conductivité électrique intermédiaire en raison de l'oxydation du métal.

La formule moléculaire du noir de carbone utilisé est C₅. Il possède une pureté de 98% et se présente sous forme d'une très fine poudre noire de taille majoritairement nanométrique très adhérente. Ce-dernier est produit par C-Nergy et connu sous l'appellation de Super C65.

Tableau 3.2 Quelques propriétés des poudres

Particules	Masse volumique apparente (g/cm ³)	Diamètre de particule (μm)	Résistivité à 20 °C (Ω·cm)	Fournisseur	# Produit
Nitrure de bore	0.20	< 10	10^{13} [129]	Saint-Gobain	PCTP2
Noir de carbone	0.12 – 0.25	0.01 – 20	$3 - 2 \cdot 10^3$ [130]	Imerys	Super C65
Oxyde de fer	0.30 – 1.00	< 44	$4 \cdot 10^{-3}$ [131]	Alfa Aesar	12374

Les valeurs présentées sont tirées des fiches d'information fournies par les fournisseurs à l'exception de la résistivité.

3.2 Méthodes

3.2.1 Tests de miscibilité

Ces tests qualitatifs avaient pour objectif d'identifier les combinaisons binaires de fluides immiscibles. Pour qu'il y ait formation d'une émulsion, il est nécessaire que les fluides utilisés soient immiscibles.

Les manipulations ont consisté à mettre un volume égal de 5 ml de deux fluides dans des fioles en verre de 20 ml, puis d'agiter vigoureusement à la main pendant 2 à 5 minutes une fois la fiole bien fermée. Le contenant est ensuite placé sur une surface stable et observé sur une plage de temps variable afin de déterminer s'il y a séparation de phase. Lorsque les fluides sont miscibles, une fois mélangés, une seule phase sera apparente. Au contraire, lorsque les fluides sont immiscibles, ces derniers se séparent graduellement et un ménisque apparaît à l'interface entre les deux phases liquides.

L'ensemble des combinaisons ont été observées sur une plage allant de quelques minutes lorsque la séparation était rapide, jusqu'à quelques semaines lorsqu'aucune séparation ou qu'une séparation partielle était observée.

3.2.2 Test d'affinité

Le test d'affinité est un test qualitatif et n'a été réalisé que pour les particules de NB et de NBC. Cette expérience avait pour objectif principal d'observer la façon dont se comportent les particules en présence des fluides utilisés, ainsi que de déterminer de façon qualitative pour quel fluide le NB semble avoir une plus grande affinité.

3.2.2.1 Observation de la dispersion des particules dans un fluide

Cette expérience consiste à observer le comportement des particules lorsque ces-dernières sont dispersées dans un fluide pur. Par exemple, si les particules prennent de l'expansion dans le fluide, si elles sédimentent rapidement, si elles restent collées aux parois du contenant, etc. Identifier ces comportements facilite l'identification des émulsions et leur caractérisation.

La caractéristique observée est donc l'épaisseur du lit de particules, mesurée à l'aide d'une règle. Les échantillons sont préparés dans des fioles en verre de 20 ml en dispersant 300 mg de particules dans 6 ml de fluide, puis en agitant. Deux méthodes ont été utilisées pour agiter les échantillons, soit en agitant vigoureusement à la main, soit à l'aide d'un homogénéiseur LabGEN125 de Cole-Parmer à une vitesse de 30 000 rpm pendant deux minutes. La tige utilisée est en acier inoxydable de 115 mm de longueur et de 10 mm de diamètre et son extrémité possède un profil en dents-de scie. Les particules ont été observées sur une période d'une semaine et cette expérience n'a été réalisée qu'une seule fois par méthode et par fluide.

3.2.2.2 Affinité relative du nitrure de bore pour divers fluides

Ce test s'est révélé utile afin de mieux comprendre la façon dont les particules se comportent à l'interface entre deux fluides, et afin d'évaluer pour quel fluide les particules ont la plus grande affinité.

L'affinité préférentielle des particules de NB et de NBC dans diverses paires de fluides a été évaluée pour les combinaisons présentant un intérêt marqué pour la formation d'émulsions. Pour ce faire, deux différentes méthodes ont été utilisées et les résultats obtenus ont été comparés afin de déterminer de façon qualitative pour lequel des deux fluides les particules possèdent la plus grande affinité.

La première méthode a consisté à verser un volume égal des deux fluides, dont les affinités pour le NB seront comparées, puis d'ajouter une faible quantité de particules de NB. Les observations ont été réalisées une semaine plus tard afin de laisser le temps aux particules de migrer vers l'interface ou dans la phase pour laquelle elles ont le plus d'affinité. Ce test a été fait à Polytechnique Montréal dans des fioles en verre de 20 ml dans lesquelles 5 ml de chaque fluide, ainsi que 100 mg de NB sont utilisés. Cette expérience a aussi été faite à l'ÉNIT en France dans des fioles de verre de 25 ml dans lesquelles ont été ajoutés 10 ml de chaque liquide et 100 mg de particules de NB et de NBC.

La seconde méthode a consisté à verser le fluide de densité la plus faible, d'ajouter ensuite une faible quantité de particules, puis d'ajouter le fluide de densité plus élevée. Encore une fois, une semaine est laissée aux particules afin que ces dernières migrent vers la phase pour laquelle elles ont le plus d'affinité. Pour ce test, les mêmes contenants et les mêmes quantités que pour le test précédent ont été utilisés.

3.2.3 Préparation de suspensions

Les suspensions préparées consistent en une quantité fixe, soit de 0.4 g à 4 g de particules de NB et de NB calciné dispersées dans 8.2 à 9.8 ml d'un fluide pur. La préparation de ces suspensions avait pour objectif d'évaluer leur conductivité thermique afin de comparer cette-dernière avec la conductivité thermique des émulsions réalisées.

Pour la préparation des suspensions, la masse de particules désirée est d'abord mesurée, puis 10 ml de fluide a été ajouté dans un contenant en verre de 25 ml pour atteindre la concentration désirée en particules. Le tout est ensuite mélangé à l'aide d'un homogénéiseur de modèle OV₅ de marque Dutscher pendant une dizaine de minutes à une vitesse de 30 000 rpm. Les propriétés thermiques ont été mesurées immédiatement après la préparation des suspensions afin que la sédimentation n'ait pas d'impact sur la prise des mesures.

3.2.4 Préparation d'émulsions

Trois appareils ont été utilisés pour la préparation d'émulsions, soit un homogénéiseur LabGEN125 de Cole-Parmer, un homogénéiseur OV₅ de marque Dutscher, ainsi qu'un sonicateur 500-Watt, 120 VAC de Cole-Parmer. Les deux homogénéiseurs ont le même principe de fonctionnement, ainsi que la même gamme de vitesses. Le sonicateur et le mélangeur LabGEN125 de Cole-Parmer

ont été utilisés à Polytechnique Montréal. L'homogénéiseur OV5 présenté à la Figure 3.2 a été utilisé pour les expériences réalisées à l'ÉNIT en France. Des équipements de protection auditive ont été utilisés avec ces homogénéiseurs en raison du bruit important.



Figure 3.2 Montage expérimental avec l'homogénéiseur OV5

Les homogénéiseurs sont des agitateurs mécaniques dont l'action de mélange repose sur de très grandes forces de cisaillement. La tige est composée d'un cylindre extérieur creux fixe dont l'extrémité inférieure est trouée, ainsi que d'un cylindre intérieur mobile rotatif. La rotation de la tige interne met le fluide en mouvement et le soumet à un fort cisaillement lorsque ce dernier traverse les divers orifices de la tige externe en se déplaçant vers la tige interne.

Le sonicateur présenté à la Figure 3.3 est un appareil de mélange se basant sur les vibrations à haute fréquence d'une tige métallique. En effet, plutôt que d'avoir un moteur comme les homogénéiseurs, cet appareil est doté d'une unité qui transforme l'énergie électrique en vibrations mécaniques. Ces vibrations sont transmises à la sonde, puis au milieu liquide.



Figure 3.3 Homogénéiseur à ultrason (sonicateur)

Des émulsions ont été stabilisées avec des particules de NB, de NBC, de noir de carbone (NC), ainsi que d'oxyde de fer (OF). Les effets sur la conductivité thermique de la concentration en particules, ainsi que des fractions volumiques des fluides utilisés, ont été analysés.

Des émulsions ont été préparées à plusieurs ratios volumiques de liquides et des quantités variables de particules. La quantité de particules des émulsions produites varie de 1 % à 15 % $\frac{m}{v}$ ($\frac{g}{100ml}$). Le ratio volumique des liquides varie de 25 à 75 % pour les diverses émulsions formées. Le volume total des émulsions formées à polytechnique varie entre 9 et 15 ml dans des fioles en verre de 20 ml et le volume des émulsions formées à l'ÉNIT varie entre 19 et 20 ml dans des fioles de verre de 25 ml. Toutes n'ont cependant pas pu être produites aux mêmes ratios.

Voici les étapes principales pour la production d'émulsions :

1. Mesurer la quantité désirée de particules ;
2. Ajouter le liquide formant la phase continue ;
3. Disperser les particules dans le liquide pendant 2 à 10 minutes à l'aide d'un homogénéiseur ou du sonicateur. Les particules sont dispersées à vitesse maximale avec l'homogénéiseur, tandis qu'elles sont dispersées pendant 2 min à une intensité de 25% avec une pulsation on-off de 1 s - 2 s, dans le cas du sonicateur ;

4. Ajouter goutte à goutte le fluide formant la phase dispersée tout en mélangeant avec l'homogénéisateur à vitesse maximale (30 000 rpm). Cette étape prend généralement une dizaine de minutes ;
5. Continuer de mélanger jusqu'à apparence homogène pendant 2 à 10 minutes;
6. Identifier le type d'émulsion en déposant une goutte d'émulsion dans un peu de chaque liquide pur.

3.3 Caractérisation

3.3.1 Microscopie optique/ Microscopie optique numérique

La microscopie avait pour but principal de vérifier et de caractériser la structure microscopique des émulsions. La microscopie optique a permis d'observer la présence ou non de gouttelettes stabilisées, pour ensuite obtenir les distributions en tailles et les diamètres moyens. Il a finalement été possible de vérifier s'il y avait des particules résiduelles en suspension. Plusieurs photos de chaque émulsion ont été prises à plusieurs grossissements afin d'avoir un meilleur aperçu de l'émulsion et de la distribution des gouttelettes.

Trois microscopes différents ont été utilisés : à Polytechnique Montréal, soit un microscope de type Zeiss Axiovert à contraste de phases et un microscope hyperspectral de CytoViva; en France, un microscope numérique VHX 2000 haute résolution de Keyence présenté à la Figure 3.4.

Le microscope optique à contraste de phase a pour avantage principal de fournir un contraste en noir et blanc très prononcé entre les diverses régions de l'émulsion, ainsi que des particules en suspension.

Le microscope numérique VHX 2000 haute résolution de Keyence est équipé d'un objectif permettant un grossissement de 100 à 1000x et l'obtention d'images à haute résolution. La particularité des microscopes numériques est la présence d'une caméra directement connectée au microscope. Ainsi, les observations sont faites sur ordinateur. Cet appareil permet de réaliser des observations et photos en temps réel, ainsi que de reconstituer des images en 3D, permettant d'avoir une meilleure profondeur de champ et donc une vision claire de plusieurs plans à la fois.

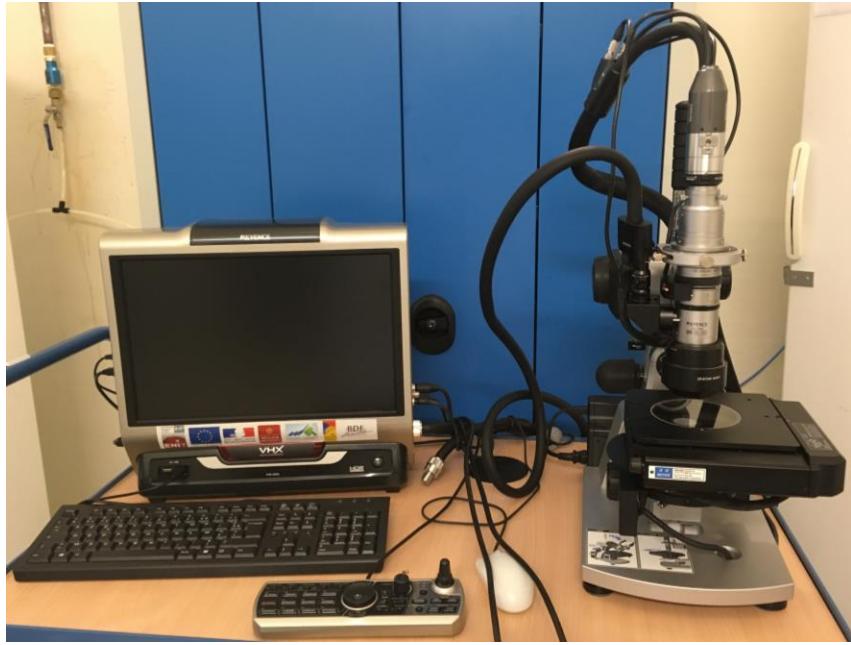


Figure 3.4 Microscope optique numérique VHX 2000 de Keyence

Vu la nature des échantillons, les observations sont faites avec un éclairage en transmission, soit un éclairage dont la source lumineuse se trouve sous l'échantillon. Cela facilite les observations puisque le nitre de bore est blanc et réfléchit une importante partie de la lumière qui saturerait autrement l'objectif. Les observations ont été faites sur des échantillons dilués et non dilués. Les échantillons non dilués ont permis d'observer la structure et l'agencement des gouttelettes, mais leur grand nombre a rendu impossible l'analyse à l'aide de logiciels. Les échantillons dilués ont donc rendu possible l'analyse des images pour obtenir les distributions en tailles des gouttelettes.

3.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un microscope Evo HD 15 LS de Zeiss. Les observations en MEB ont été réalisées pour caractériser la poudre de nitre de bore, incluant l'agencement individuel des feuillets dans ces agrégats, ainsi que pour observer l'impact de la dispersion du NB dans une solution aqueuse sur l'agencement des feuillets et la taille des agrégats. Le NB a été observé à des grossissements de 40 à 7 000 x avec une résolution de 10 kV. Le détecteur utilisé est un VPSE G3, la pression de la chambre était de 20 Pa et la distance par rapport à l'échantillon était de 20.5 mm.

Le NB directement obtenu du fournisseur, ainsi que le NB obtenu après dispersion dans de l'eau déionisée, ont été observés. Les dispersions de NB ont été préparées en dispersant à haute vitesse (30 000 rpm) du NB dans de l'eau déionisée pendant 5min, puis en laissant sécher à l'air sous une hotte. Cette manipulation a aussi été réalisée pour les particules de NBC.

Des images ont été produites à des grossissements moindres d'abord pour obtenir une vue d'ensemble, puis à des grossissements de plus en plus importants en portant une attention particulière aux zones riches et pauvres en agrégats. Diverses zones d'un même échantillon ont été observées afin d'avoir une bonne vue d'ensemble.

3.3.3 Analyse des images obtenues par microscopie

L'analyse des images a été réalisée à l'aide des logiciels Image J et Excel. Cette analyse consiste à évaluer le diamètre moyen des gouttelettes des diverses émulsions préparées et analysées, ainsi qu'à évaluer la distribution en taille des gouttelettes.

Pour faire cette analyse, il est important de s'assurer que le contraste des images en microscopie soit assez prononcé. La clarté et le contraste de certaines images ont donc été augmentés afin que la délimitation entre les gouttelettes soit claire. Il est ensuite nécessaire d'identifier l'échelle pour chaque image, soit la distance associée à un pixel, avec la fonction « set scale » dans Image J.

La prochaine étape de l'analyse consiste à identifier les diverses gouttelettes d'émulsion. Pour ce faire, l'outil de sélection ovale est sélectionné, puis placé de façon à le superposer à la gouttelette analysée. Une fois la sélection faite, les raccourcis « ctrl + M » et « ctrl + F » sont utilisés afin d'enregistrer la taille de la gouttelette dans un fichier texte et de sauvegarder la forme sur l'image, respectivement. Ces manipulations ont été répétées pour 100 à 300 gouttelettes dans le cas des émulsions stabilisées par le NB et le NBC, et pour 50 à 100 gouttelettes pour les émulsions stabilisées par des particules conduisant l'électricité. Les images à plus fort grossissement ont été prioritaires pour cette analyse car elles permettent de réaliser des mesures plus précises, surtout dans le cas des petites gouttelettes.

Finalement, les données du fichier texte sont importées dans Excel et les fonctions « moyenne » et « écart-type » sont utilisées pour respectivement calculer le diamètre moyen, et quantifier la distribution en taille des gouttelettes.

3.3.4 Conductivité thermique

L'appareil de mesure de conductivité thermique Hot Disk TPS 2500 est un instrument versatile permettant d'évaluer la conductivité thermique absolue de solides, liquides, poudres et pâtes pour des valeurs allant de 0.005 à 1800 $\frac{W}{m \cdot K}$. Il produit rapidement des résultats pour des milieux isotropes (uniformes dans toutes les directions) et anisotropes [132]. À partir de la conductivité mesurée, l'appareil Hot Disk estime aussi la diffusivité thermique et la capacité thermique pour des matériaux.

Le système Hot Disk présenté à la Figure 3.5 est composé d'une fine sonde circulaire possédant deux faces conductrices, d'un contenant isolant creux pour l'échantillon, d'un porte-échantillon, puis d'une cloche noire isolante. Cette cloche limite les effets de l'environnement en limitant les phénomènes de rayonnement et de convection. La sonde transmet les informations à un logiciel qui évalue les propriétés thermiques en fonction du signal reçu.

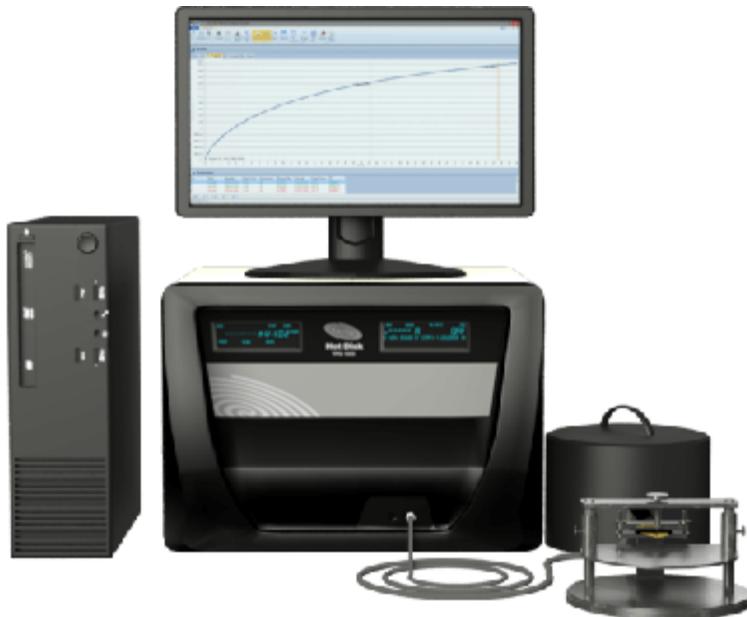


Figure 3.5 Appareil de mesure de conductivité thermique Hot Disk TPS 2500 [132]

Cette analyse consiste à mesurer la variation de température d'un échantillon lorsqu'on lui transfère de l'énergie sur un intervalle de temps donné par la méthode de la source plane transitoire « Transient Plane Source » [132]. Une fois l'échantillon déposé sur le porte-échantillon, la sonde positionnée comme indiqué à la Figure 3.6, la cloche placée et le test lancé, l'appareil s'assure que la température soit stable et uniforme dans l'échantillon avant de commencer la prise de mesures.

Pendant un intervalle de temps prédéfini, une puissance électrique – 20 à 35 mW dans ce cas-ci – est acheminée à la sonde, qui la transmet sous forme de chaleur à l'échantillon. À mesure que la température de l'échantillon observé change, la résistance électrique de la sonde change selon la formule Équation 3.1:

$$R(t) = R_0 [1 + \alpha \overline{\Delta T(\tau)}] \quad \text{Équation 3.1}$$

où R_0 est la résistance électrique initiale (ohm), $\overline{\Delta T(\tau)}$ la différence de température moyenne au cours de l'essai et α (K^{-1}) le coefficient de résistance de la sonde. C'est cette variation de la résistance électrique de la sonde qui est utilisée par le logiciel pour calculer la conductivité thermique. Afin d'éviter des erreurs de lecture, il est important de s'assurer qu'il n'y ait pas de bulles d'air dans l'échantillon.

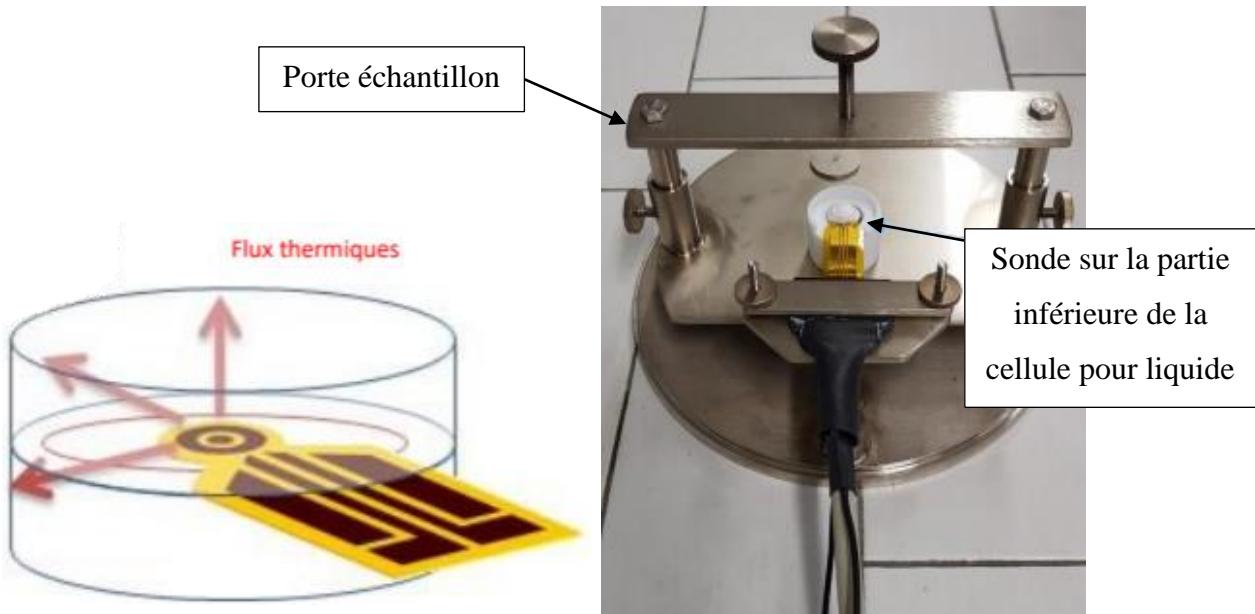


Figure 3.6 Sonde et cellule pour liquide du dispositif de mesure de conduction thermique [132]

(Morel, communication personnelle, 4 février 2019)

Les émulsions les plus stables et concentrées ont été choisies pour réaliser les mesures de conductivité thermique, soit une émulsion H/H et plusieurs émulsions de type E/H. Des mesures de conductivité thermique ont aussi été réalisées pour les fluides purs, ainsi que pour des suspensions de particules dans ces fluides à des fins de comparaisons. Au total, 6 mesures ont été faites pour chaque émulsion et 5 mesures pour chaque suspension et fluide pur ont été faites afin de s'assurer de la validité des résultats obtenus.

Les paramètres utilisés pour les mesures dépendent de la nature des émulsions observées, mais sont relativement similaires d'un échantillon à l'autre. La puissance a été fixée à 20 mW pour les émulsions, à 25 mW pour l'eau pure, et 35 mW pour les suspensions de particules dans l'eau. Le temps de mesure a quant à lui été fixé à 20 s pour les émulsions, et à 10 s pour l'eau et les suspensions aqueuses. Les temps de mesure sont très courts car la sonde a besoin de 40x le temps de mesure entre chaque essai afin que la sonde ait le temps de refroidir convenablement, soit environ 12 min entre chaque mesure. Avant chaque mesure, l'appareil prend 40 s pour faire la calibration en vue des mesures, ces dernières étant typiquement prises pour un intervalle de temps de 10 s à 1 min.

3.3.5 Thermographie infrarouge

Le but de ce test est d'observer de quelle façon se propage la chaleur dans une émulsion immobile lorsqu'elle est chauffée. Ainsi, le profil de température dans un volume en fonction du temps a été réalisé pour quelques fluides par cette méthode. Afin d'obtenir des éléments de comparaison, les mesures ont été faites pour une huile de silicone pure, pour une suspension de NBC dans cette huile, pour une émulsion d'eau dans l'huile de silicone, ainsi que pour une émulsion d'huile de silicone dans l'huile de paraffine. Les mesures n'ont été faites qu'une seule fois par fluide observé.

La Figure 3.7 présente le schéma du montage réalisé, ainsi que les vues de côté et inclinée du porte-échantillon utilisé.

Le porte échantillon a été créé pour contenir un volume de 50 ml de fluide. Il est fait d'un silicone isolant afin d'en minimiser l'impact sur le transfert de chaleur, puis a été peint dans une teinte de noir mat pour ne pas réfléchir la lumière.

La pièce rectangulaire rouge est un élément chauffant dont la fonction est de chauffer l'émulsions. Le flux de chaleur transmit par l'élément chauffant est constant et est fourni par une alimentation de 24V. Trois thermocouples ont été placés aux extrémités et au milieu du moule afin d'obtenir des valeurs supplémentaires de température et de calibrer la caméra thermique.

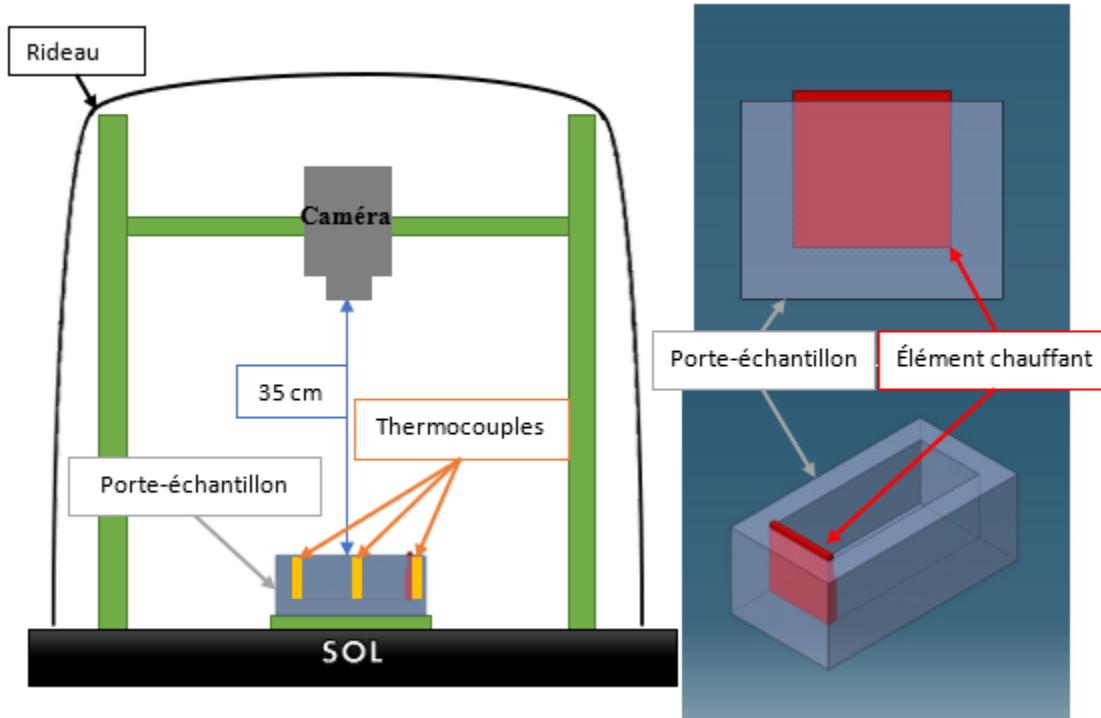


Figure 3.7 Montage de thermographie infrarouge, porte-échantillon et élément chauffant

La moindre source de lumière peut être perçue par la caméra et altérer les mesures. Un rideau noir a donc été placé autour de l'enceinte contenant le montage, afin de limiter l'influence de l'environnement sur la prise de mesures. La caméra utilisée est de modèle FLIR[©] SC7200 et possède une résolution de 20 mK à 30 °C. La caméra est pointée vers le sol afin d'observer la surface supérieure du porte-échantillon et se trouve donc à un angle de 90°. L'objectif utilisé est de 50 mm et la prise de données est faite à toutes les 20 ms. Le senseur de la caméra possède une résolution de 320×256 pixels, la taille d'un pixel est donc de 0.03 mm. La caméra est connectée à un ordinateur qui la contrôle par l'intermédiaire du logiciel Altair, qui permet l'observation du phénomène de transfert de chaleur en temps réel. L'émissivité de la solution observée ainsi que la distance entre l'objectif et la solution étudiée doivent être spécifiées dans le logiciel Altair.

La thermographie infrarouge consiste à observer la température d'un échantillon à l'aide de la caméra IR. Cette analyse permet d'obtenir le profil de température d'une surface entière pour l'ensemble de la durée des observations plutôt que pour un point uniquement. Un exemple de profil est donné à la Figure 3.8 où peut être observé le porte échantillon vu de haut à la Figure 3.8a et son profil de température à la Figure 3.8b.

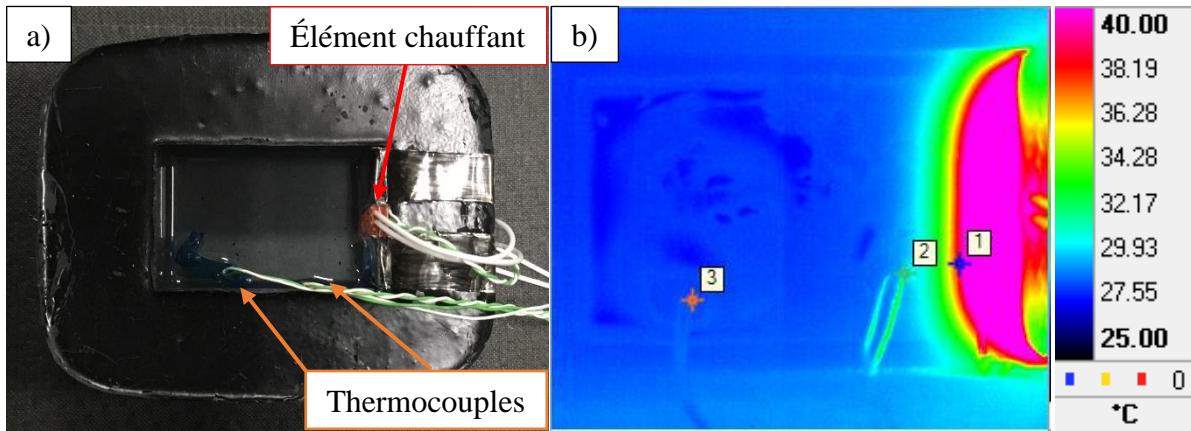


Figure 3.8 Vue de haut du a) porte-échantillon et b) profil de température du porte-échantillon

La prise de mesures commence un peu avant que l’élément chauffant ne commence à chauffer et se termine lorsque l’échantillon revient à température ambiante après avoir atteint une température maximale de 80 °C au niveau de l’élément chauffant. Les temps de mesure varient de quelques minutes à près d’une heure : 35 s sont nécessaires pour augmenter la température de l’élément chauffant de 23.9 °C à 80 °C dans l’air à 60 % d’humidité ; environ 10 min sont nécessaires pour augmenter la température d’une huile pure de 25 °C à 80 °C et 30 min additionnelles pour qu’elle revienne à la température ambiante. Les paramètres mesurés au cours de ces manipulations sont donc la température et le temps.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Dispersion du nitrure de bore

La dispersion du nitrure de bore avait pour objectif principal de réduire la taille des agrégats de feuillets afin d'obtenir une bonne dispersion et d'uniformiser la taille des particules. Les observations ont été faites pour le nitrure de bore (NB) tel que reçu du manufacturier, ainsi que pour le nitrure de bore calciné (NBC). La Figure 4.1 montre l'apparence des particules et feuillets avant et après dispersion avec l'homogénéisateur.

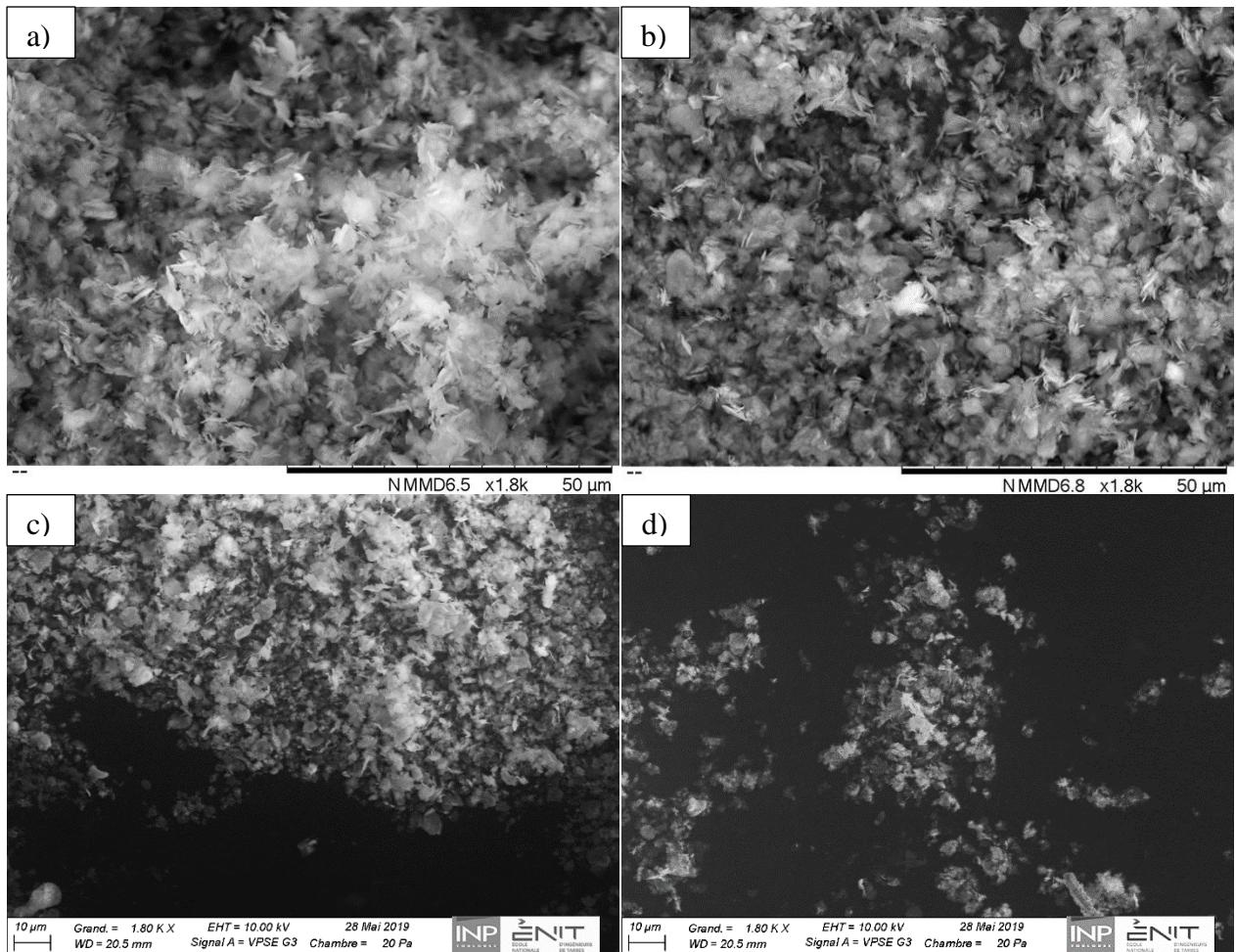


Figure 4.1 Microscopie électronique à balayage montrant les particules et feuillets de : a) NB sans agitation; b) NB agité 5 min à 30 000 rpm; c) NBC sans agitation; et d) NBC agité 5 min à 30 000 rpm.

Le NB étant hydrophobe et très inerte, les premiers essais de formation d'émulsion ont été non concluants. L'ajout d'une étape d'exfoliation – dispersion préalable du NB à haute vitesse – a été

testée afin de faciliter la formation d'émulsions. L'observation de la dispersion de nitrate de bore par MEB a donc pour fonction principale d'évaluer de façon qualitative si la dispersion remplit sa fonction, soit de réduire la quantité et la taille des amas de NB. Les surfaces où le blanc est très vif indiquent qu'une quantité importante de feuillets sont collés les uns sur les autres et superposés. Le noir dans les images de MEB est le matériau utilisé en arrière-plan pour les observations.

La Figure 4.1 présente une comparaison entre deux échantillons de NB, soit entre un échantillon non agité en a) et un échantillon ayant été agité à haute vitesse en b). En c) et d) la même comparaison est faite pour des échantillons de NBC. Les micrographies de gauche (Figure 4.1 a et c, NB et NBC non agités) présentent des amas blancs un peu plus larges et nombreux par rapport aux micrographies de droite (Figure 4.1 b et d, NB et NBC agités). Les Figures 4.1 b et d présentent également une dispersion en apparence plus uniforme et fine du nitrate de bore. Ces observations suggèrent donc que la dispersion à haute vitesse du NB et du NBC a permis de réduire le nombre d'amas présents, ainsi que la taille des agrégats.

La Figure 4.2 présente un plan rapproché de feuillets de NB et de NBC. Les feuillets observés dans les cercles rouges semblent être d'environ 1 μm de largeur.

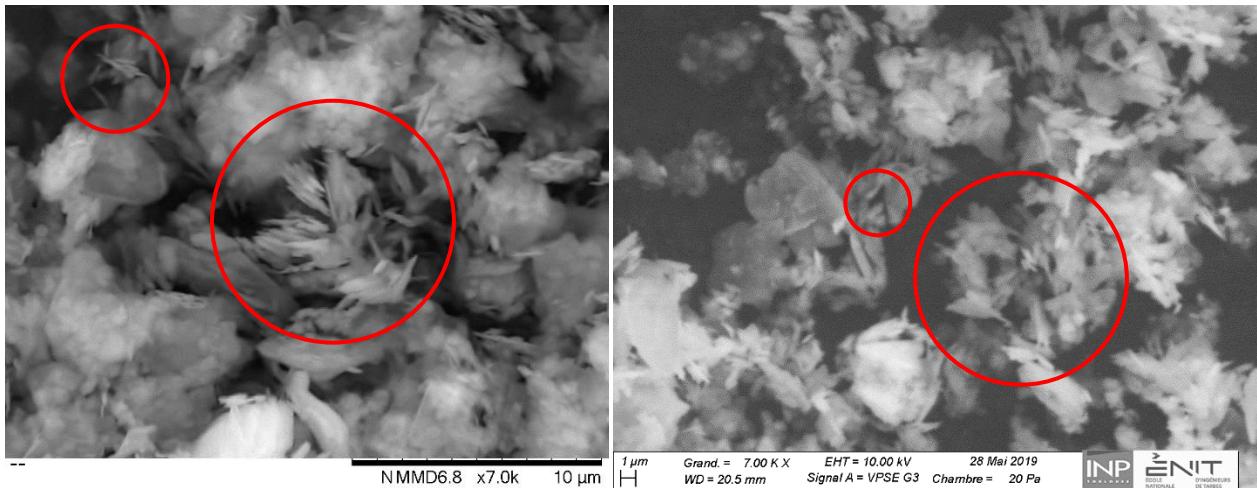


Figure 4.2 Vue rapprochée au MEB des feuillets de a) NB et b) NBC.

La taille des agrégats restants a été approximée à l'aide du logiciel Image J. Des exemples d'agrégats sont identifiés à l'aide de cercles verts à la Figure 4.3. Le diamètre et la surface moyenne des agrégats ont été estimés à 3.5 μm et 5.4 μm^2 .

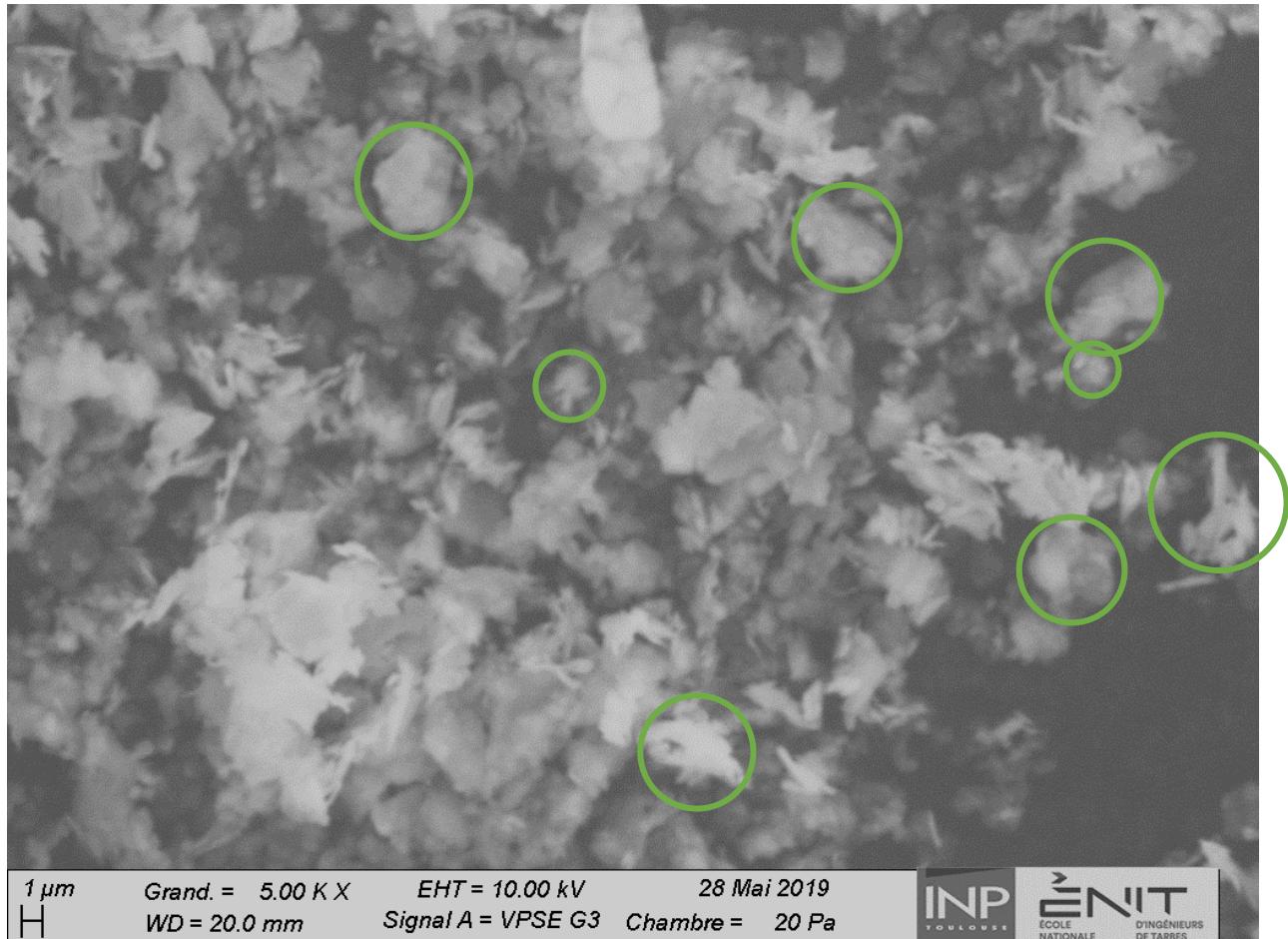


Figure 4.3 Estimation de la taille d'agrégats de nitrule de bore calcinés

Dans le cadre de travaux futurs, il serait intéressant de réaliser une étude quantitative plus poussée afin d'étudier l'impact du temps de mélange sur la taille et la quantité d'agrégats de feuillets de nitrule de bore hexagonal.

4.2 Tests de miscibilité

L'objectif de ce test était d'identifier les combinaisons binaires de liquides miscibles et immiscibles. Pour que la formation d'une émulsion soit possible, il est nécessaire que les deux liquides utilisés soient immiscibles. Les paires de liquides étudiées sont présentées au Tableau 4.1. Les paires de fluides miscibles sont identifiées en rouge et les paires immiscibles en vert.

Tableau 4.1 Miscibilité de paires de liquides

Huile	HS10	HS20	HS50	HS100	HP	M7s	M15	M55	FC40	BE	Eau
HS10											
HS20	NE										
HS50	NE	NE									
HS100	NE	NE	NE								
HP	Oui	Oui	Non	Non							
M7s	Oui	Oui	Non	Non	NE						
M15	Oui	Non	Non	Non	NE	NE					
M55	Non	Non	Non	Non	NE	NE	NE				
FC40	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non			
BE	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Non		
Eau	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	

Le Tableau 4.1 présente un total de 34 paires de liquides immiscibles. Certains choix ont été faits afin de réduire le nombre de possibilités. Tout d'abord, la combinaison d'eau et de benzoate d'éthyle ayant déjà été répertoriée dans la littérature, la première émulsion sera faite en utilisant les paramètres de la littérature. Ensuite, étant donné le peu d'émulsions stabilisées par du nitrure de bore répertoriées dans la littérature, les paires semblant le plus facile à stabiliser ont été identifiées : les combinaisons huile-eau. En raison de la nature hydrophobe du nitrure de bore, le type d'émulsion attendu est de type E/H pour ces combinaisons.

Ensuite, un choix a été fait concernant les huiles de silices. Les huiles HS50 et HS100 offrent la plus vaste gamme de combinaisons, soit sept combinaisons possibles. La seule différence entre les huiles de silice HS50 et HS100 est leur viscosité. Or, selon la littérature, une différence de

viscosité plus marquée entre les fluides a pour effet d'aider à stabiliser les émulsions. L'huile de silicone de viscosité de 100 cSt a donc été conservée à cet effet.

Les huiles minérales choisies sont l'huile de paraffine et l'huile minérale M7s. La composition des huiles M7s, M15 et M55 étant similaire, des tests ne seront réalisés qu'avec une seule de ces huiles afin de réduire le nombre de combinaisons possibles. L'huile M7s a été choisie car la formation d'émulsion s'était montrée plus facile avec cette huile minérale qu'avec les huiles M15 et M55 lors des tests préliminaires.

Par ailleurs, le FluorinertTM FC-40 étant plutôt dispendieux, le nombre d'essais avec ce fluide a été limité étant donnée la quantité limitée disponible. Seuls les tests avec une huile de silicone, une huile minérale, ainsi que l'eau ont été choisis.

Ainsi, les dix combinaisons retenues pour les tests sont les suivantes :

- Huile de silicone 100 cSt avec :
 - 1. Huile de paraffine
 - 2. Huile minérale 7s
 - 3. Benzoate d'éthyle
 - 4. FluorinertTM FC-40
 - 5. Eau
- Eau avec :
 - 1. Huile de paraffine
 - 2. Huile minérale 7s
 - 3. Benzoate d'éthyle
 - 4. FluorinertTM FC-4
- Huile minérale 7s avec FluorinertTM FC-40

Les combinaisons présentant la formation d'une émulsion à volumes égaux de liquides ont été ensuite préparées à différents ratios de liquides et diverses concentrations en particules. Les propriétés thermiques des émulsions présentant le plus d'intérêt ont par la suite été mesurées.

4.3 Tests d'affinité

Les tests d'affinité avaient pour objectif d'évaluer de façon qualitative l'affinité des particules pour les différents fluides.

4.3.1 Observation de l'épaisseur d'un lit de particules dans un fluide

L'observation de l'épaisseur du lit de particules dont les mesures sont données au Tableau 4.2 avait pour objectif de déterminer de façon qualitative comment se comportent les particules dans chaque fluide. Une épaisseur plus importante du lit de particules peut indiquer des interactions entre le fluide et les particules ou la formation d'un réseau de particules. Ces expériences ont été réalisées avec le NB, le noir de carbone (NC) et l'oxyde de fer (OF).

Tableau 4.2 Épaisseur du lit de particules

Fluide	Volume (mL)	Particules	Masse particules (mg)	Épaisseur du lit de particules (cm)	Hauteur totale (cm)	Hauteur relative du lit de particules (%)
Eau	6	NB	300	0.77	1.60	48%
HS100	6	NB	300	1.10	1.70	65%
HP	6	NB	300	1.22	1.70	72%
M7s	6	NB	300	1.21	1.69	72%
M7s	10	NC	15	1.45	2.53	57%
HS100	10	NC	15.4	1.54	2.55	60%
Eau	10	OF	208.2	0.25	2.56	10%
HS100	10	OF	201.2	0.31	2.54	12%

Les échantillons ayant été agités à la main n'ont pas montré de différence significative par rapport aux échantillons agités à l'aide d'un homogénéisateur une semaine plus tard. La viscosité du fluide pouvant avoir un impact sur l'épaisseur du lit de particules, une semaine est laissée aux particules pour qu'elles sédimentent.

L'épaisseur minimale du lit de particule pour le NB est observée avec l'eau. Le NB étant hydrophobe, ce résultat semble cohérent. La hauteur relative du lit de particule est légèrement inférieure pour l'huile de silicone HS100 comparativement à l'huile de paraffine et à l'huile

minérale M7s, pour lesquelles la hauteur relative est similaire. L'huile de paraffine et l'huile minérale 7s sont très similaires au niveau de leur composition et de leurs propriétés. Il est donc attendu que ces deux huiles se comportent de façon similaire avec les particules de NB, et donc que le lit de particule soit similaire dans les deux cas.

En assumant que l'épaisseur du lit de particules est plus grande en présence d'interactions fluide-solide et en se basant sur les données du tableau plus haut, l'affinité préférentielle du NB serait :

Huile de paraffine / huile minérale 7s > huile de silicium de 100 cSt > Eau

L'hypothèse est faite que ces relations s'appliquent aussi au nitride de bore calciné.

Ces expériences ne sont pour le moment pas complétées pour les particules d'oxyde de fer et de noir de carbone en raison de la pandémie.

4.3.2 Affinité relative du nitride de bore pour divers fluides

L'affinité relative des particules pour un fluide est normalement déterminée de façon quantitative à l'aide de méthodes telles que la méthode des angles de contact. Pour ce faire, les particules sont compactées sous forme de pastilles de surface plane homogène, puis la forme d'une goutte de fluide est observée lorsqu'elle est déposée à la surface de la pastille. La préparation des pastilles n'a cependant pas fonctionné avec le nitride de bore. Lors de la préparation des pastilles, plutôt que de rester compactée, la poudre a plutôt adhéré aux surfaces du montage. Plusieurs méthodes ont été tentées, mais le même problème a été rencontré avec les autres méthodes.

La Figure 4.4 présente les diverses paires de liquides testées pour les tests d'affinité avec le NB. Au cours des tests avec l'huile fluorée, un ratio 1 : 3 d'huile fluorée par rapport à l'autre liquide a été utilisé vu le coût de cette huile et la faible quantité disponible.

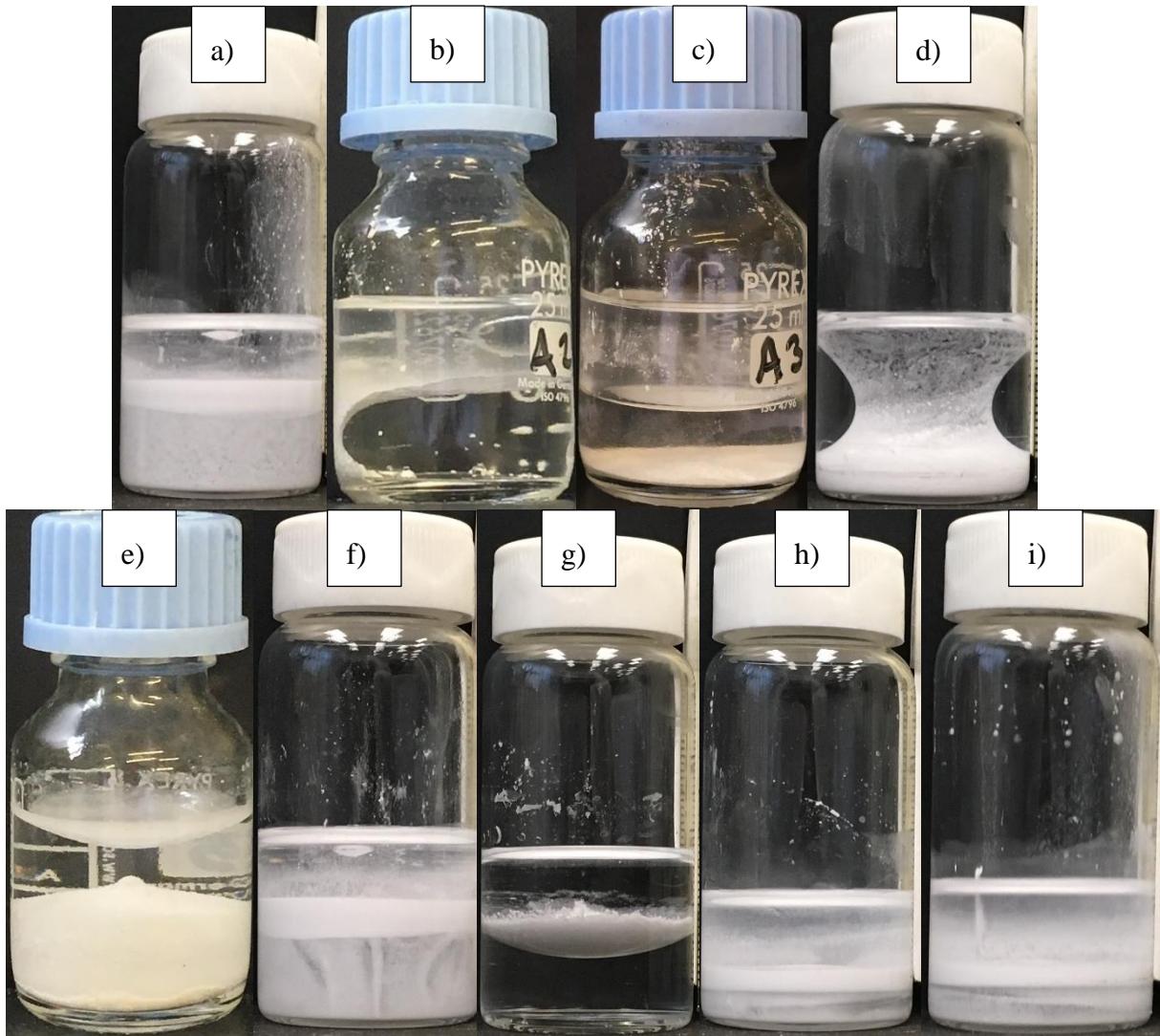


Figure 4.4 Test d'affinité des particules de nitrure de bore NB avec les paires de liquides suivantes : a) HP – HS100; b) HP – Eau; c) HS100 – BE; d) HS100 – Eau; e) Eau – BE; f) M7s – HS100; g) M7s – Eau; h) M7s – FC40; et i) HS100 – FC40

Les observations présentées au Tableau 4.3 sont similaires pour le NB et le NBC. Le liquide correspondant à la phase supérieure est le liquide possédant la masse volumique la plus faible tandis que la phase inférieure correspond au fluide de masse volumique la plus élevée. Lorsque les masses volumiques sont similaires, l'ajout des particules peut cependant déranger cet équilibre, comme l'illustrent les paires montrées en b) et d) à la Figure 4.4. La présence des particules cause une augmentation de la masse volumique apparente du liquide dans lequel elles se trouvent. Lorsque cela correspond à la phase liquide supérieure, l'interface et une partie du liquide se déplacent vers le fond du contenant.

Tableau 4.3 Observations découlant des tests d'affinité

#	Phase liquide supérieure	Phase liquide inférieure	Observations
a)	HP	HS100	Des particules en suspension sont visibles dans l'huile de paraffine. Une fois les agrégats les plus volumineux mouillés, ils peuvent sédimerter dans la phase HS100. La majorité des particules se trouvent à l'interface dans l'huile de paraffine.
b)	HP	Eau	L'ensemble des particules se retrouve dans l'huile de paraffine.
c)	HS100	BE	Une faible quantité de particules reste à l'interface, le reste est dans la phase la plus dense, soit le benzoate d'éthyle.
d)	HS100	Eau	Les particules sont toutes dans l'huile de silicone.
e)	Eau	BE	Aucune particule ne reste en suspension dans l'eau, une partie forme un ménisque concave à la surface. Le reste des particules se positionne dans le benzoate d'éthyle, dont une couche uniforme recouvre l'interface entre l'eau et le benzoate d'éthyle.
f)	M7s	HS100	Comme pour la combinaison HP – HS100, des particules en suspension sont observées dans le M7s et la majorité des particules sont à l'interface dans l'huile minérale puis sédimentent une fois mouillés par l'huile minérale.
g)	M7s	Eau	Les particules sont toutes dans l'huile minérale.
h)	M7s	FC40	Des particules en suspension sont visibles dans les deux phases. La majorité se retrouve à l'interface dans l'huile minérale.
i)	HS100	FC40	Des particules en suspension sont visibles dans les deux phases. La majorité se retrouve à l'interface dans l'huile de silicone.

Le liquide dans lequel les particules se trouvent majoritairement est le liquide pour lequel les particules ont le plus d'affinité. En se basant sur les observations du Tableau 4.3, l'affinité préférentielle des particules de nitrure de bore serait :

Huile de paraffine et huile minérale > benzoate d'éthyle > huile de silicone > Eau et FC40

Ces résultats s'accordent avec les résultats obtenus à la section précédente (**Section 4.3.1**). Les huiles minérales et de paraffine étant de nature similaire et miscibles, aucune distinction n'a pu être faite en termes d'affinité. Dans les échantillons a), f), h) et i), des particules de nitrure de bore ont adhéré aux parois du contenant.

En se basant sur les observations précédentes, des émulsions entre les diverses paires devraient être de type :

- a) Huile de silicone 100 cSt dans l'huile de paraffine;
- b) Eau dans l'huile de paraffine;
- c) Huile de silicone 100 cSt dans le benzoate d'éthyle;
- d) Eau dans l'huile de silicone 100 cSt;
- e) Eau dans le benzoate d'éthyle;
- f) Huile de silicone 100 cSt dans l'huile minérale 7s;
- g) Eau dans l'huile minérale 7s;
- h) FluorinertTM FC-40 dans l'huile minérale 7s;
- i) FluorinertTM FC-40 dans l'huile de silicone 100 cSt.

Les paires avec l'eau semblent particulièrement intéressantes vu la tendance des particules à se positionner préférentiellement à l'interface entre les fluides.

4.4 Stabilité et analyse microstructurale des émulsions préparées

Dans le cadre de ce projet, de nombreuses formulations ont été préparées. Certains tests avaient pour objectif de déterminer le temps de mélange pour les diverses étapes – dispersion des particules, formation de l'émulsion et homogénéisation – ainsi que de déterminer quels types d'émulsions sont préférentiellement formées.

Les fluides ayant été utilisés dans les formulations retenues sont l'eau, l'huile de silicone 100 cSt (HS100), l'huile de paraffine (HP), le benzoate d'éthyle (BE) et l'huile minérale 7s (M7s). Diverses particules ont été utilisées pour stabiliser ces émulsions, soit le nitre de bore (NB), le nitre de bore calciné (NBC), le noir de carbone (NC) et l'oxyde de fer (OF).

Les sections qui suivent présentent les résultats de l'analyse microstructurale des émulsions de Pickering préparées. Cette analyse s'intéresse notamment à la taille des gouttelettes d'émulsion, à la stabilité des émulsions, ainsi qu'à leurs textures. Plus d'informations, notamment sur la composition des systèmes étudiés, sont présentés à l'**Annexe E**.

4.4.1 Émulsions stabilisées par des particules conductrices

Les particules d'OF et de NC sont hydrophobes, elles forment donc plus facilement des émulsions de type E/H que H/E. Les formulations pour les émulsions stabilisées par ces particules ciblent donc des émulsions de type E/H, ainsi que des tentatives d'émulsions H/H.

La Figure 4.5 montre une émulsion d'eau dans l'huile de silicone 100 cSt (eau/HS100) de ratio volumique 30/70 % stabilisée par 0.15 % $\frac{m}{v}$ de particules de NC. Pour cette émulsion, les particules peuvent être observées à l'œil nu.



Figure 4.5 Émulsion eau/HS100 stabilisée par 0.15 % de particules de NC

Cette émulsion montre d'ailleurs une très bonne stabilité, soit plus de 15 mois. La Figure 4.6 présente un aperçu de la structure microscopique de cette émulsion à des concentrations en particules de 0.15% et 0.5% $\frac{m}{v}$.

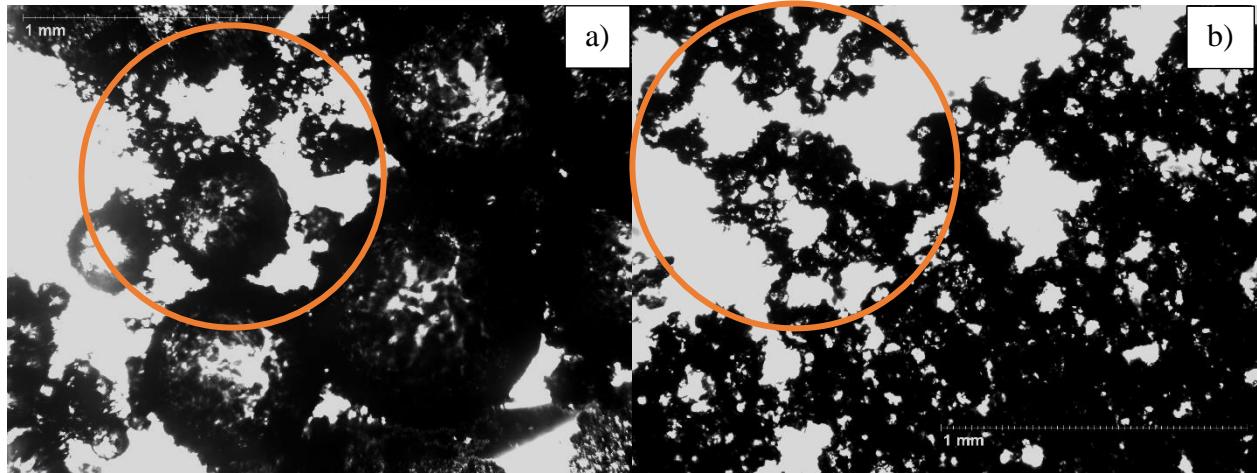


Figure 4.6 Structure macroscopique d'émulsions eau/HS100 (30/70 % vol.) stabilisées par a) 0.15 % de NC et b) 0.5 % de NC

Tel qu'attendu, la taille des gouttelettes observées à la Figure 4.6b est significativement plus petite qu'en (a). Dans les deux cas, les gouttelettes semblent connectées entre-elles par des réseaux de gouttelettes de plus petite taille. De plus, il n'y a pas de particules de NC en suspension dans la phase continue.

Le Tableau 4.4 présente la taille des gouttelettes d'émulsions pour diverses émulsions stabilisées par du NC et de l'OF.

Tableau 4.4 Émulsions stabilisées par des particules conductrices

#	Phase dispersée	Phase continue	Ratio volumique (± 1 %)	Particules	Concentration % $\frac{m}{v}$ ($\frac{g}{100ml}$)	Taille des gouttelettes (μm)
NC1	Eau	HS100	30 / 70	NC	0.150 ± 0.007	87 ± 67
NC2	Eau	HS100	30 / 70	NC	0.50 ± 0.02	37 ± 18
OF	HP	HS100	30 / 70	OF	0.50 ± 0.02	55 ± 34

Les émulsions stabilisées par le NC et l'OF ont été réalisées à des concentrations en particules inférieures aux émulsions stabilisées par le NB et le NBC pour diverses raisons. Tout d'abord,

l'ajout de seulement 2 % $\frac{m}{v}$ de particules de NC et d'OF entraîne un changement non-négligeable de la texture de l'émulsion. À cette concentration, les émulsions deviennent très visqueuses. Or, cette transition est plutôt observée à 7 % $\frac{m}{v}$ pour le NBC. De plus, l'observation en microscopie d'émulsions stabilisées par le NC et l'OF est difficile en raison de leur forte opacité. L'utilisation d'une plus faible concentration en particules permet de limiter la quantité de particules en suspension et facilite donc les observations en microscopie.

Tel que montré précédemment, un certain nombre de formulations ont été préparées avec ces particules. L'analyse microscopique n'a cependant pas pu être complétée pour le moment afin de valider la présence ou non d'émulsions. Pour ce système, l'hypothèse a donc été faite qu'à des concentrations plus élevées en particules, il y a aussi formation d'émulsions.

La formation d'une émulsion stabilisée par du NC pour la paire eau/HS100 laisse présager que des émulsions ont aussi pu être formées pour les systèmes eau/M7s et eau/HP. Des analyses supplémentaires en microscopie sont cependant nécessaires pour confirmer la présence de telles émulsions. L'OF ayant réussi à stabiliser une émulsion de type HP/HS100, il est probable que ces particules soient aussi en mesure de stabiliser des émulsions entre les huiles HS100 et M7s.

4.4.2 Impact de la nature des huiles sur la structure des émulsions

La revue de littérature souligne l'importance de la nature de l'huile sur la formation et la stabilité d'émulsions de Pickering entre une huile et de l'eau. Dans cette section, les émulsions observées sont stabilisées par 2 % de particules de NB et de NBC et possèdent un volume égal de phase continue et de phase dispersée.

Les paires de fluides suivantes ont pu être stabilisées par des particules de nitrate de bore :

- Eau – benzoate d'éthyle
- Eau – huile minérale
- Eau – mélange d'huile minérale et de benzoate d'éthyle (ratio volumique de 2 : 1)
- Eau – huile de silicone
- Eau – huile de paraffine
- Eau – toluène
- Eau – cyclohexane

Toutes les émulsions stabilisées par le NB ont aussi pu être stabilisées par le NBC. Or, là où les particules de NBC ont été capable de stabiliser des émulsions de type H/H, aucune émulsion n'a été observée lorsque le NB a été utilisé. Ainsi, les particules de NBC ont stabilisé des émulsions d'huile de silicone 100 cSt dans l'huile de paraffine (HS100/HP) et des émulsions d'huile minérale dans l'huile de silicone 100 cSt de ratios volumiques 50/50 % vol. Les groupements -OH présents en périphérie des feuillets de nitrate de bore suite à la calcination semblent donc avoir un impact sur la stabilité des émulsions de Pickering préparées.

Parmi toutes les émulsions formées, les systèmes eau/HS100, eau/M7s, eau/M7s+BE (2 : 1), eau/HP et HS100/HP ont présenté les meilleures stabilités dans le temps. Cette section traite donc principalement de l'analyse structurale pour ces systèmes.

L'angle de contact a été évalué pour les émulsions eau/HS100, eau/M7s et HS100/HM. Les données étant semblables pour l'huile minérale et l'huile de paraffine, les combinaisons avec l'huile minérale devraient être valides avec l'huile de paraffine. Les tensions de surface et les composantes polaires et non polaires sont présentées au Tableau 4.5 pour les liquides utilisés et le nitrate de bore. Les données utilisées pour ce calcul proviennent de la littérature.

Tableau 4.5 Tension de surface des liquides et matériaux

Liquide	$\gamma^D \left(\frac{mJ}{m^2} \right)$	$\gamma^P \left(\frac{mJ}{m^2} \right)$	$\gamma \left(\frac{mJ}{m^2} \right)$
Eau [133]	22.1	50.7	72.8
Huile minérale (HM) [134]	32.9	0	32.9
Huile de silicone (HS100) [92]	20.5	0.9	21.4
Nitrate de bore (NB) [135]	34.9	8.9	43.8
Nitrate de bore calciné (NBC) [135]	37.1	16.6	53.7

La tension de surface est donnée par l'équation suivante [135] :

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad \text{Équation 4.1}$$

Les tensions interfaciales pour les paires liquide – solide et liquide – liquide ont été calculées à l'aide de l'équation suivante [135] :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - [2\sqrt{\gamma_1^D \cdot \gamma_2^D} + 2\sqrt{\gamma_1^P \cdot \gamma_2^P}] \quad \text{Équation 4.2}$$

L'angle de contact a été calculé à partir de l'équation de Young [135] :

$$\gamma_{S1} = \gamma_{12} \cdot \cos\theta + \gamma_{s2} \quad \text{Équation 4.3}$$

où γ_s , γ_1 et γ_2 sont respectivement les tensions de surface des particules, du liquide 1 et du liquide 2 de l'émulsion. Cet angle est présenté à la Figure 4.7:

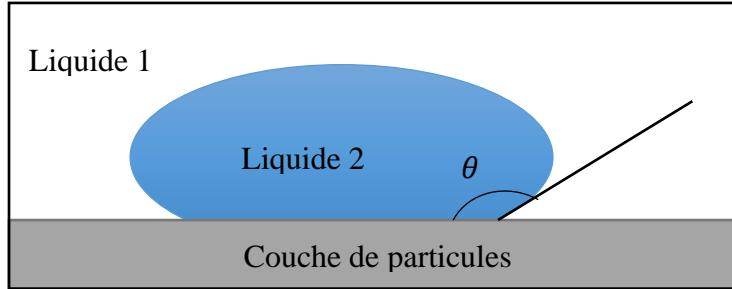


Figure 4.7 Gouttelette d'un liquide à l'équilibre sur une surface solide

Un angle inférieur à 90° indique que l'affinité de la phase solide est plus grande pour le liquide 2 que le liquide 1 et donc qu'il y aura formation d'une émulsion dont le liquide 2 est la phase continue. Un angle supérieur à 90° indique que le liquide 1 sera la phase continue de l'émulsion. Le Tableau 4.6 présente l'estimation de ces angles pour trois systèmes ternaires :

Tableau 4.6 Angles de contact de systèmes ternaires

Systèmes	$\cos\theta$	θ ($^\circ$)
Eau (1) – HM (2) – NB (S)	0.19	79
Eau (1) – HM (2) – NBC (S)	-0.11	96
Eau (1) – HS100 (2) – NB (S)	0.33	71
Eau (1) – HS100 (2) – NBC (S)	-0.03	92
HM (1) – HS100 (2) – NB (S)	1.22	---
HM (1) – HS100 (2) – NBC (S)	1.91	---

Les données du Tableau 4.6 indiquent qu'il y aura formation d'émulsions pour toutes les paires eau – huile lorsque le nitrate de bore et le nitrate de bore calciné sont utilisés. Pour toutes les émulsions eau - huile préparées, l'eau correspond à la phase dispersée, ce qui semble indiquer que

la valeur de γ^P utilisée pour le nitrure de bore calciné est trop élevée. Une diminution de la valeur de γ^P de 16.6 à $13.5 \frac{mJ}{m^2}$ pour le NBC entraîne une diminution de l'angle de contact suffisante pour que le type d'émulsions observées, soit d'eau dans l'huile, soit prédict par l'équation de Young – chose qui est possible en tenant compte de l'incertitude sur les valeurs des énergies de surface.

Les résultats au Tableau 4.6 sous-entendent qu'il n'y aura pas formation d'émulsions d'huile minérale dans l'huile de silicone 100 cSt, bien que ces dernières aient été produites. Ces résultats sont cependant très sensibles et la composante polaire du NBC, qui est fort probablement surestimée. Pour une valeur de γ^P de $8.5 \frac{mJ}{m^2}$ pour le NBC, l'équation de Young prédit alors que la formation d'une telle émulsion H/H est possible. Encore une fois, il faut également tenir compte des incertitudes associées aux valeurs des énergies de surface.

La structure des émulsions a ensuite été observée en microscopie. La Figure 4.8 présente des images réalisées en microscopie optique pour diverses émulsions stabilisées par du NB. Il semble y avoir une quantité importante de particules en suspension dans la phase continue des émulsions à la Figure 4.8b et d. La Figure 4.9 présente le diamètre moyen des gouttelettes des diverses émulsions.

La taille des gouttelettes d'émulsions est la plus importante pour l'émulsion eau/BE, suivie par l'émulsion eau/M7s+BE, l'émulsion eau/M7s et finalement l'émulsion eau/HS100. Il est intéressant de constater que la taille des gouttelettes de l'émulsion eau/M7s+EB soit intermédiaire aux émulsions eau/M7s et eau/EB puisque la phase continue de cette émulsion est un mélange de BE et d'huile minérale de ratio volumique 1 : 2.

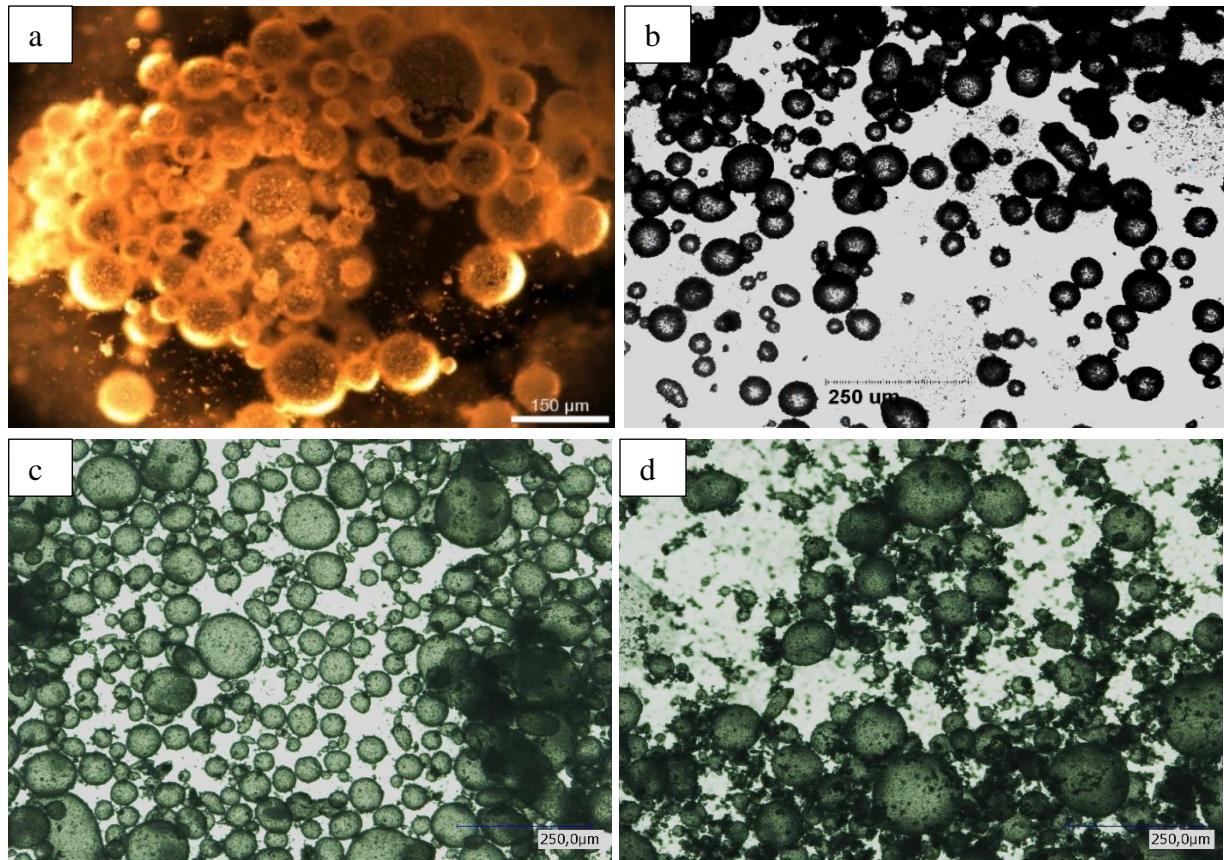


Figure 4.8 Microscopie optique d'émulsions E/H de composition 50/50 % vol. stabilisées par 2 % de NB: a) eau/BE; b) eau/M7s+BE (ratio 2 : 1 de M7s : BE); c) eau/M7s; et d) eau/HS100. À noter : les échelles ne sont pas identiques d'une image à l'autre.

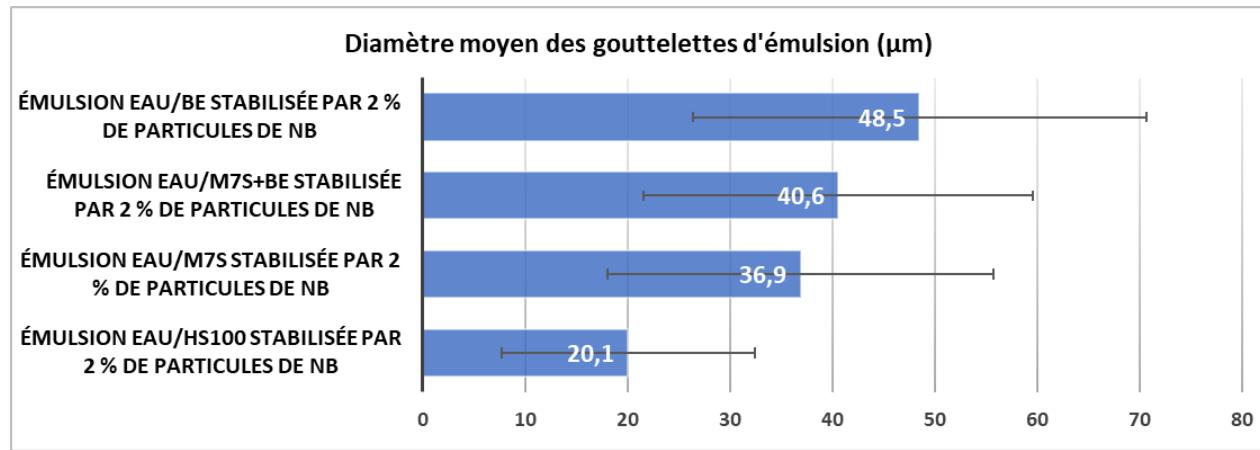


Figure 4.9 Diamètre moyen des gouttelettes d'émulsions eau/BE, eau/M7s+BE (2 : 1), eau/M7s et eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisées par 2% $\frac{m}{v}$ de particules de NB

La polarité de la phase continue semble avoir un impact sur le diamètre moyen des gouttelettes d'eau. On remarque en effet un diamètre maximum pour le benzoate d'éthyle (BE), probablement le composé organique le plus polaire avec son groupement ester. Suivent le mélange BE+M7s (huile minérale), l'huile minérale M7s, et finalement l'huile de silicone HS100.

Des émulsions stabilisées par 2 % de NBC dont la phase continue est constituée d'huiles de nature différentes sont présentées à la Figure 4.10.

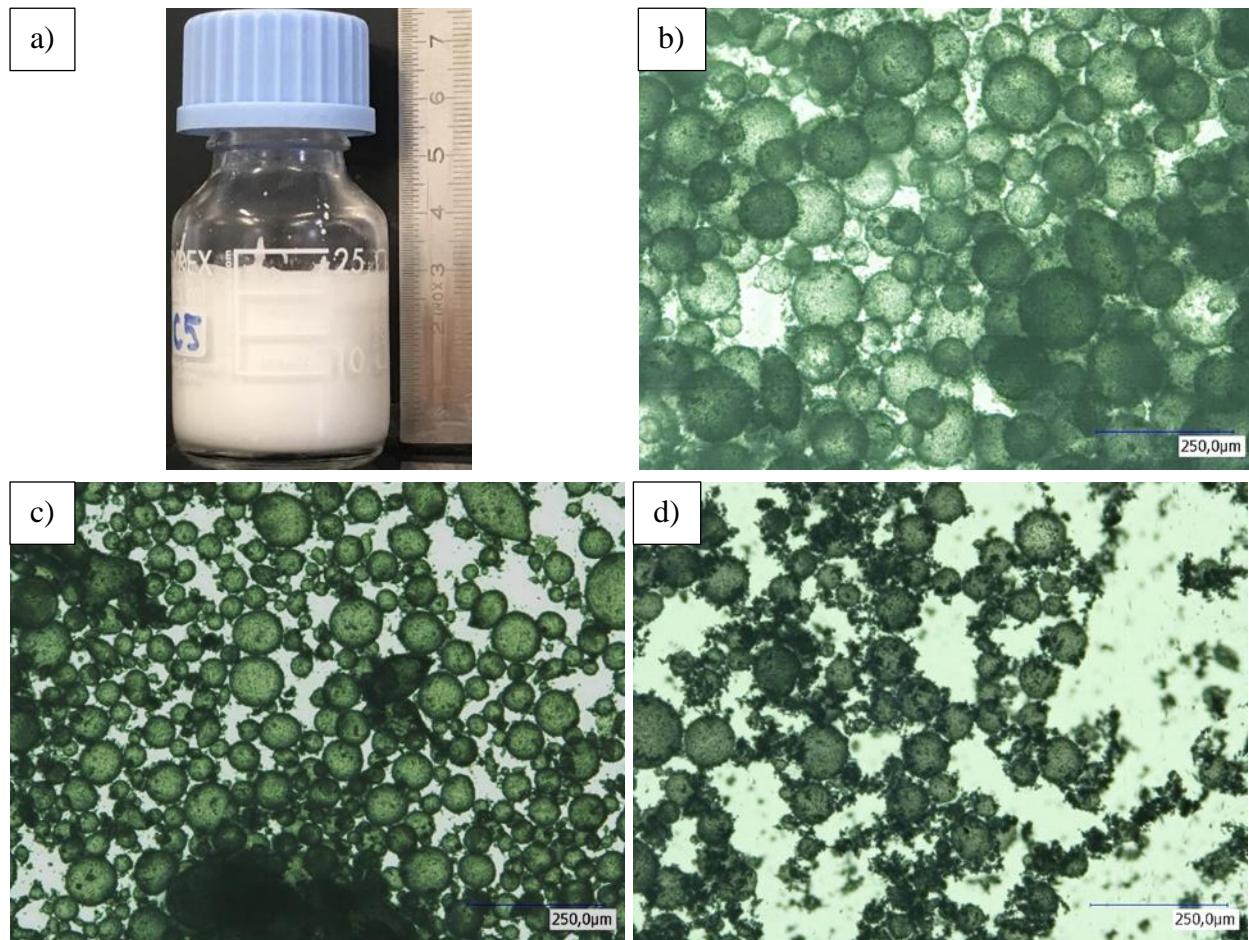


Figure 4.10 Vue d'émulsions de ratio volumique 50/50 % vol. stabilisées par 2 % de NBC : a) HS100/HP; microscopie des émulsions b) HS100/HP; c) eau/M7s; et d) eau/HS100

L'émulsion de type H/H formée avec les huiles HS100/HP possède une excellente stabilité dans le temps. Aucun excédent d'huile en surface n'est observé à la Figure 4.10a, qui présente une émulsion d'apparence lisse et homogène. La texture de l'émulsion reste liquide avec une couleur blanc opaque. Les gouttelettes observées dans les images de microscopie semblent toutes complètement couvertes par les particules. L'observation des images microscopiques à la Figure

4.10b, c et d montre une tendance décroissante pour le diamètre des gouttelettes d'émulsion malgré qu'il semble y avoir plus de particules en suspension dans la phase continue de l'émulsion eau/HS100.

Les diamètres moyens pour les émulsions montrées ci-dessus sont présentés à la Figure 4.11.

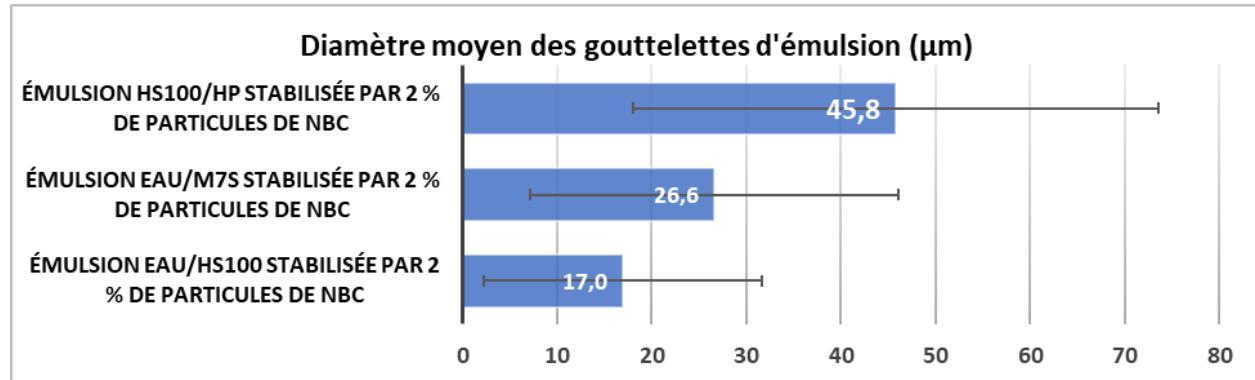


Figure 4.11 Diamètre moyen des gouttelettes d'émulsions HS100/HP, eau/M7s et eau/HS100 stabilisées par 2% $\frac{m}{v}$ de particules de NBC

Les résultats obtenus pour les émulsions eau/HS100 et eau/M7s s'accordent avec les résultats pour ces mêmes émulsions stabilisées par le NB. L'hypothèse sur la polarité est donc proposée à nouveau pour expliquer la différence de diamètre de gouttelettes pour ces deux émulsions. Bien que l'émulsion HS100/HP ait démontré une excellente stabilité dans le temps, la taille des gouttelettes d'émulsion formées est la plus importante pour cette émulsion. Cela est probablement attribuable à la faible tension interfaciale entre les deux huiles, et peut-être en conséquence un positionnement plus symétrique des particules à l'interface.

La Figure 4.12 présente des émulsions eau/HS100 (50/50 % vol.) de type E/H stabilisés par des particules de NB et de NBC. Une couche d'huile de quelques milimètres est observée sur l'émulsion stabilisée par les particules de NB tandis qu'aucune n'est visible pour l'émulsion stabilisée par le NBC, qui présente une apparence plus lisse et homogène.

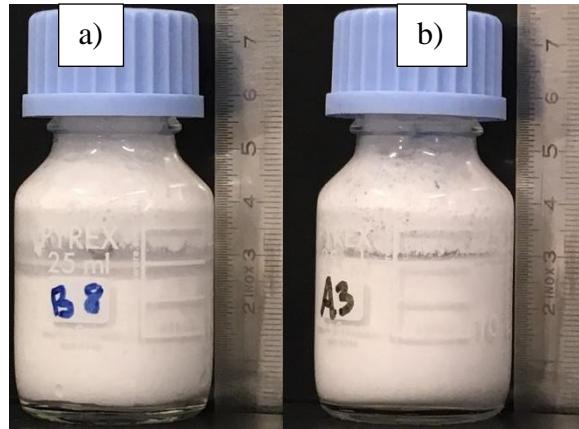


Figure 4.12 Émulsions eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisées par a) NB et b) de NBC

Afin d'étudier l'impact du NBC de façon quantitative, la Figure 4.13 compare la taille des gouttelettes d'émulsions stabilisées par du NB et par du NBC. La comparaison est faite pour deux systèmes de type E/H, soit une émulsion eau/HS100 et une émulsion eau/M7s (50/50 % vol.) stabilisés par 2% $\frac{m}{v}$ de particules de NB et de NBC.

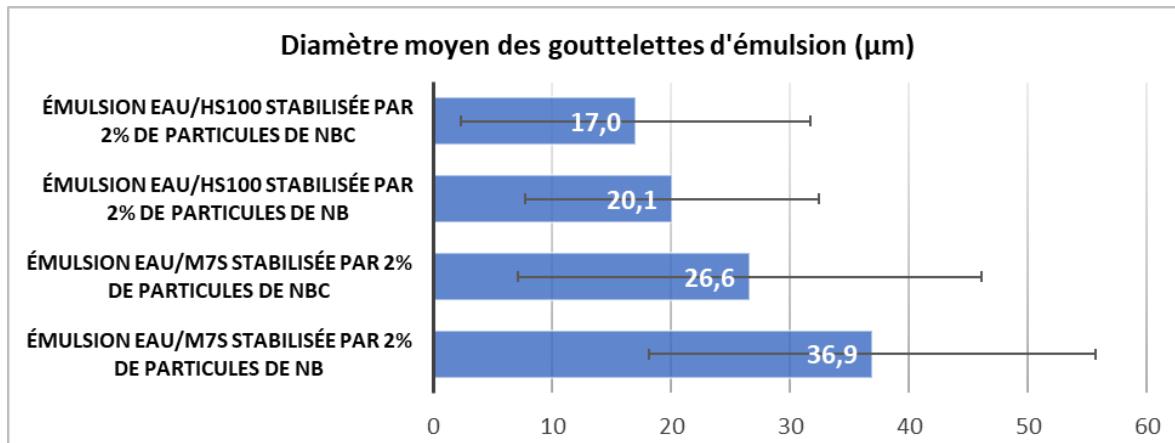


Figure 4.13 Diamètre moyen des gouttelettes d'émulsions eau/HS100 et eau/M7s (50/50 % vol.) stabilisées par 2% $\frac{m}{v}$ de particules de NB et de NBC

Dans le cas de la formulation eau/HS100, la taille des gouttelettes obtenues est légèrement inférieure lorsque le NBC stabilise l'émulsion. Les écarts-types sont cependant très importants, ce qui indique une distribution importante en taille pour les gouttelettes formées. Pour l'émulsion eau/M7s, le diamètre des gouttelettes est plus petit lorsque le NBC stabilise l'émulsion. L'objectif premier de la calcination était de rendre le NB plus hydrophile afin que la stabilisation des

émulsions soit plus efficace. Cette diminution du diamètre semble donc indiquer que les groupements -OH ajoutés lors de la calcination contribuent effectivement à améliorer la stabilité des émulsions formées.

La Figure 4.14 présente des images réalisées en microscopie optique-numérique d'émulsions eau/HS100 stabilisées par du NB et du NBC dont le diamètre moyen est présenté à la Figure 4.13.

Un aspect ressort particulièrement de la comparaison des images à la Figure 4.14 : une quantité plus importante de particules sont en suspension dans la phase continue dans l'émulsion stabilisée par les particules de NB. Une quantité plus importante de feuillets de NBC que de NB se trouveraient donc à l'interface de leurs émulsions respectives, ce qui pourrait expliquer la taille inférieure des gouttelettes.

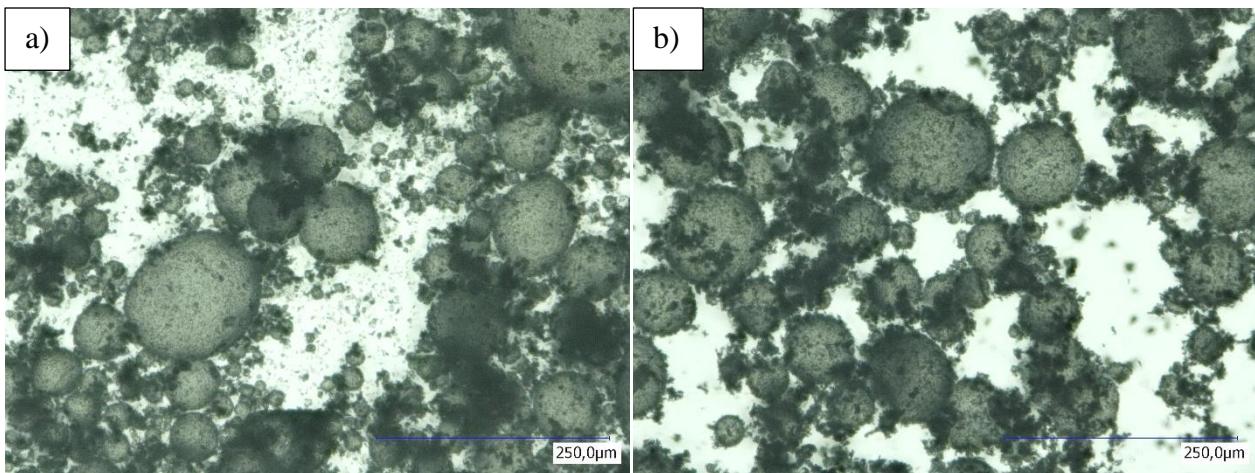


Figure 4.14 Microscopie optique d'émulsions eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisées par 2 % a) de NB et b) de NBC

Les émulsions stabilisées par le NBC se sont montrées stables dans le temps et présentent une apparence plus lisse et homogène, ainsi qu'une taille de gouttelettes inférieure aux émulsions stabilisées par le NB. L'étude des propriétés thermique s'est donc portée plus spécifiquement sur l'étude des systèmes eau/HS100, eau/M7s, eau/M7s+BE (2 : 1), eau/HP et HS100/HP stabilisés par des particules de NBC.

4.4.3 Impact de la composition sur la structure des émulsions

Les résultats de cette analyse sont présentés pour des émulsions eau/HS100 de rapports volumiques variables (35% à 60% vol. d'eau) et stabilisées par 4 % de particules de NBC. Du crémage est

observé à des fractions volumiques inférieures à 35 %, tandis qu'une inversion de phase catastrophique est observée au-delà de 60 %. La Figure 4.15 présente les émulsions dans leurs contenants et la Figure 4.16 présente des images en microscopie des émulsions préparées.



Figure 4.15 Émulsions eau/HS100 stabilisées par 4 % de particules de NBC. Fraction volumique en eau de a) 50 %, b) 55 % et c) 60 %

Les diverses émulsions formées possèdent des textures et des apparences similaires à l'œil nu. Elles conservent une texture liquide et possèdent une apparence lisse. Pour l'ensemble des émulsions, une mince couche d'huile est présente au-dessus de l'émulsion. Les images en microscopie sont aussi très similaires. À l'exceptions de la Figure 4.16a où les gouttelettes semblent de taille supérieure, il est difficile de faire une distinction entre les images b à f en observant la Figure 4.16. Ces émulsions semblent posséder une structure commune, soit : un réseau de particules et de gouttelettes de petites tailles reliant entre-elles des gouttelettes de plus grande taille. L'ensemble des émulsions montre une distribution en tailles significative.

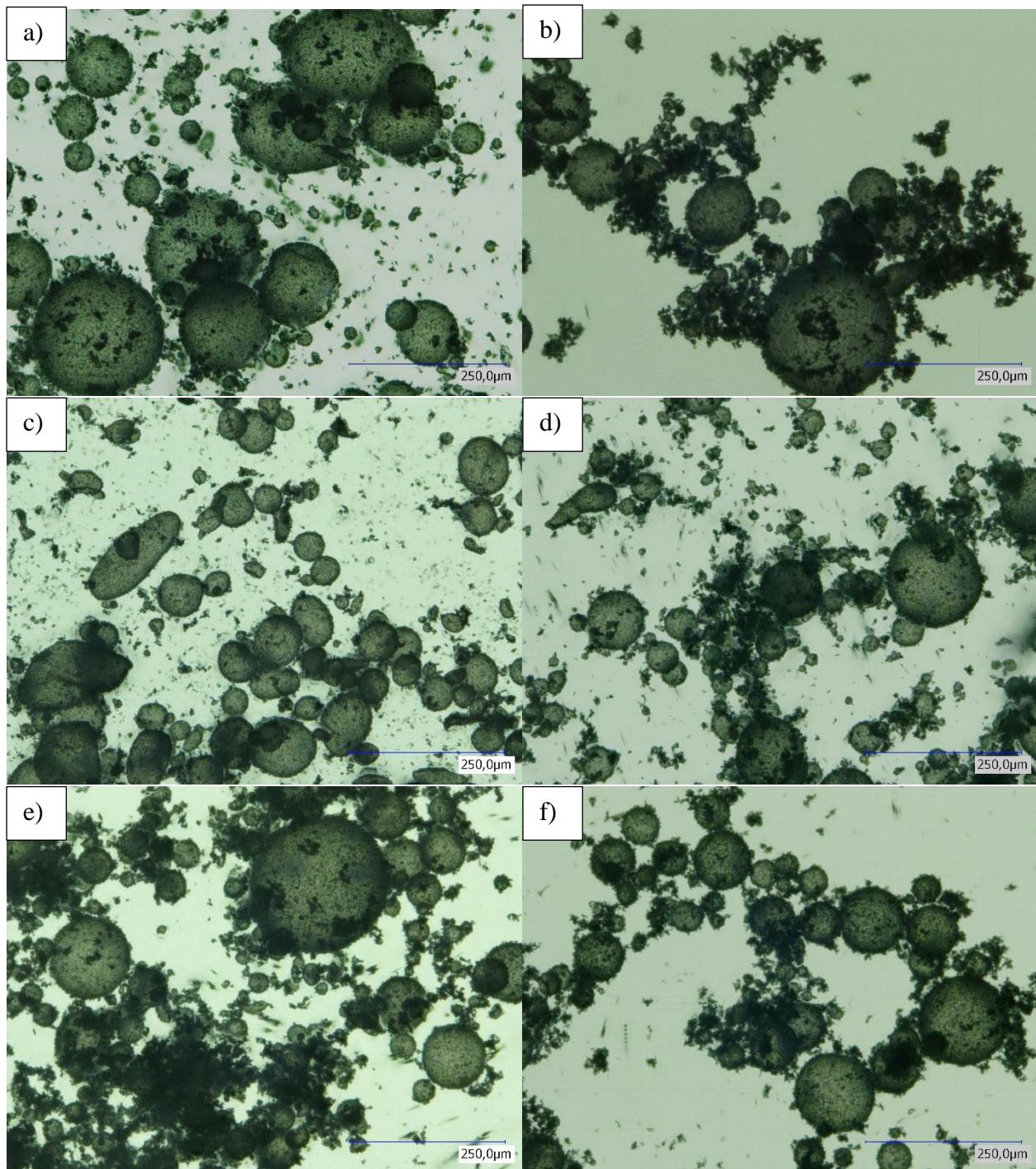


Figure 4.16 Microscopie optique d'émulsions eau/HS100 stabilisées par 4 % $\frac{m}{v}$ de NBC. Fraction volumique d'eau a) de 35 %, b) 40 %, c) 45 %, d) 50 %, e) 55 % et f) 60 %

Les diamètres moyens en nombre et en volume des gouttelettes d'émulsions présentés à la Figure 4.17 ont été évalués à l'aide du logiciel Image J.

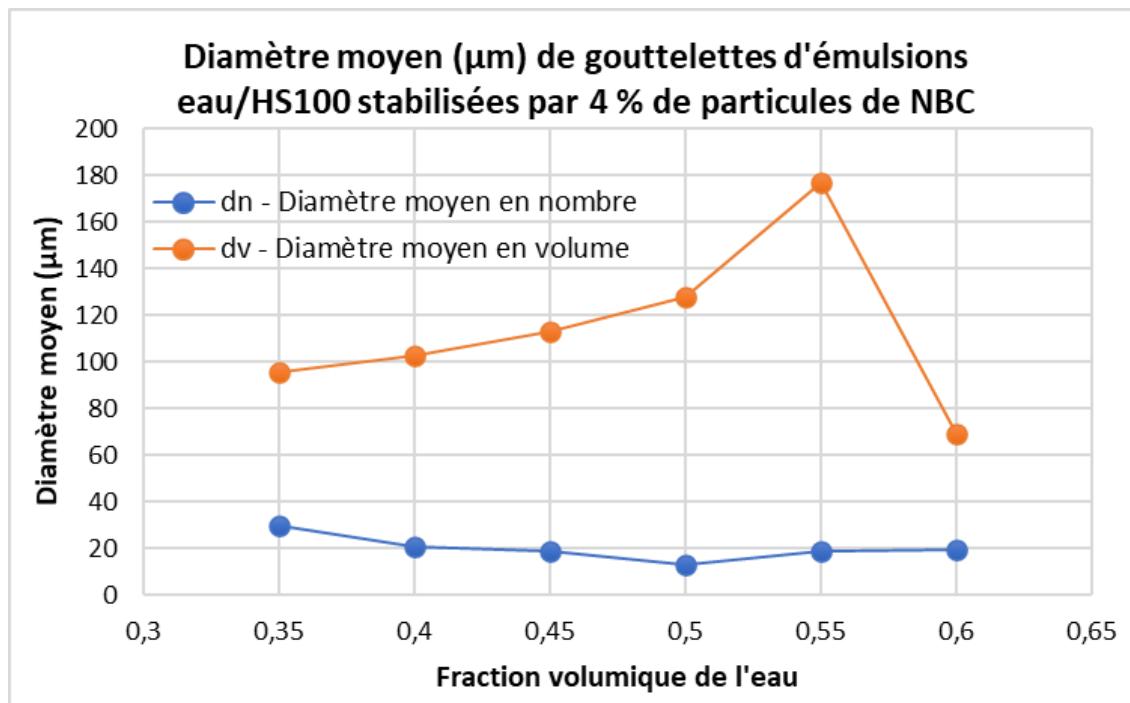


Figure 4.17 Diamètre moyen en nombre (bleu) et en volume (orange) des gouttelettes d'émulsions eau/HS100 stabilisées par 4 % de particules de NBC en fonction de la fraction volumique de phase dispersée (eau)

C'est à volumes égaux d'eau et d'huile de silicone que l'émulsion semble montrer un diamètre en nombre des gouttelettes minimal. C'est cependant autour de cette même concentration que le diamètre moyen en volume est maximal, ce qui indique une différence plus importante de la taille des gouttelettes. Avec ces deux fluides, une inversion de phase est observée lorsque la fraction volumique de la phase dispersée dépasse 60 %. Cette inversion catastrophique ne permet cependant pas la formation d'une émulsion stable et l'émulsion se sépare complètement au bout de quelques jours. Il serait donc intéressant de trouver des méthodes permettant la formation d'émulsions concentrées, soit des émulsions dont la phase dispersée représente au minimum 70% volumique de l'émulsion.

L'indice de polydispersité est défini comme le rapport du diamètre en volume sur le diamètre en nombre des gouttelettes d'émulsion. Une émulsion est dite monodisperse lorsque la valeur de l'indice de polydispersité est de 1 - cela implique que les gouttelettes sont de taille uniforme. Un indice plus élevé indique une variabilité plus importante de taille entre les gouttelettes. La Figure 4.18 présente la valeur de cet indice à différentes fractions volumiques pour l'émulsion précédente.

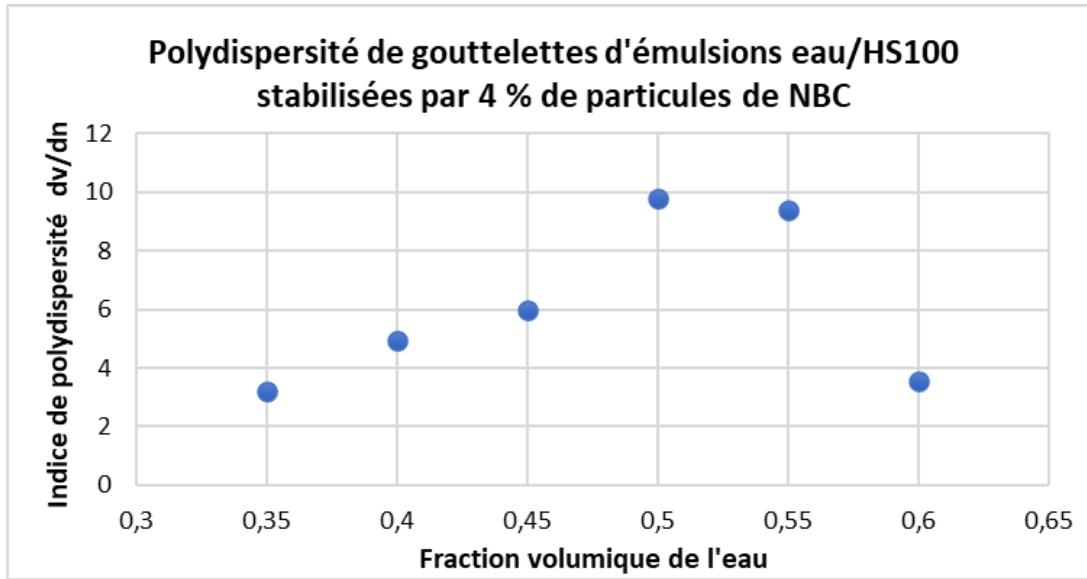


Figure 4.18 Indice de polydispersité de gouttelettes d'émulsions eau/HS100 stabilisées par 4 % de particules de NBC en fonction de la fraction volumique de phase dispersée (eau)

Les valeurs d'indices de polydispersité observées sont toutes supérieures à 3, ce qui indique une variabilité non négligeable de la taille des particules d'émulsion. L'indice maximal d'une valeur de 10 est observé lorsque la fraction volumique en huile de silicone et en eau sont les mêmes.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la quantité de particules de nitrate de bore calciné présentes dans l'émulsion, ainsi qu'à la quantité nécessaire pour en couvrir complètement l'interface en posant l'hypothèse d'une couche compacte d'épaisseur monoparticulaire. La concentration nécessaire en particules pour couvrir l'interface a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$C = \frac{A_{gouttelette}}{A_{agrégat \text{ NBC}}} \cdot \frac{V_{phase \text{ dispersée}}}{V_{gouttelette} \cdot V_{émulsion}} \quad \text{Équation 4.4}$$

où $C \left(\frac{\text{particules NBC}}{\text{ml}} \right)$ est la concentration nécessaire en particules pour recouvrir l'interface de l'émulsion, $A_{gouttelette}$ l'aire d'une gouttelette d'émulsion, $A_{agrégat \text{ NBC}}$ l'aire moyenne estimée à l'aide d'image J pour les agrégats de nitrate de bore calciné, $V_{gouttelette}$ le volume d'une gouttelette, $V_{émulsion}$ le volume de l'émulsion et $V_{phase \text{ dispersée}}$ le volume de la phase dispersée. La concentration peut être exprimée C_n ou C_v , soit en utilisant respectivement le diamètre en nombre d_n ou en volume d_v pour calculer l'aire et le volume des gouttelettes.

La quantité de particules présentes dans l'émulsion est trouvée à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{\text{émulsion}} = \frac{m_{\text{NBC}}}{V_{\text{émulsion}}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{NBC}} \cdot V_{\text{agrégat NBC}}} \quad \text{Équation 4.5}$$

où $C_{\text{émulsion}}$ est la concentration en particules dans l'émulsion ($\frac{\text{particules}}{\text{ml}}$), m_{NBC} la masse de nitrate de bore calciné, ρ_{NBC} la masse volumique du nitrate de bore calciné ($2.27 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) [127] et $V_{\text{agrégat NBC}}$ le volume d'un agrégat de nitrate de bore.

La Figure 4.19 présente la concentration en particules dans l'émulsion $C_{\text{émulsion}}$ en bleu, ainsi que les concentrations de particules en nombre (en orange) et en volume (en jaune) nécessaire pour couvrir complètement l'interface. Ces concentrations sont présentées pour l'émulsion d'eau dans l'huile de silicone 100 cSt stabilisée par 4% de particules de nitrate de bore à différentes compositions volumiques en phase dispersée.

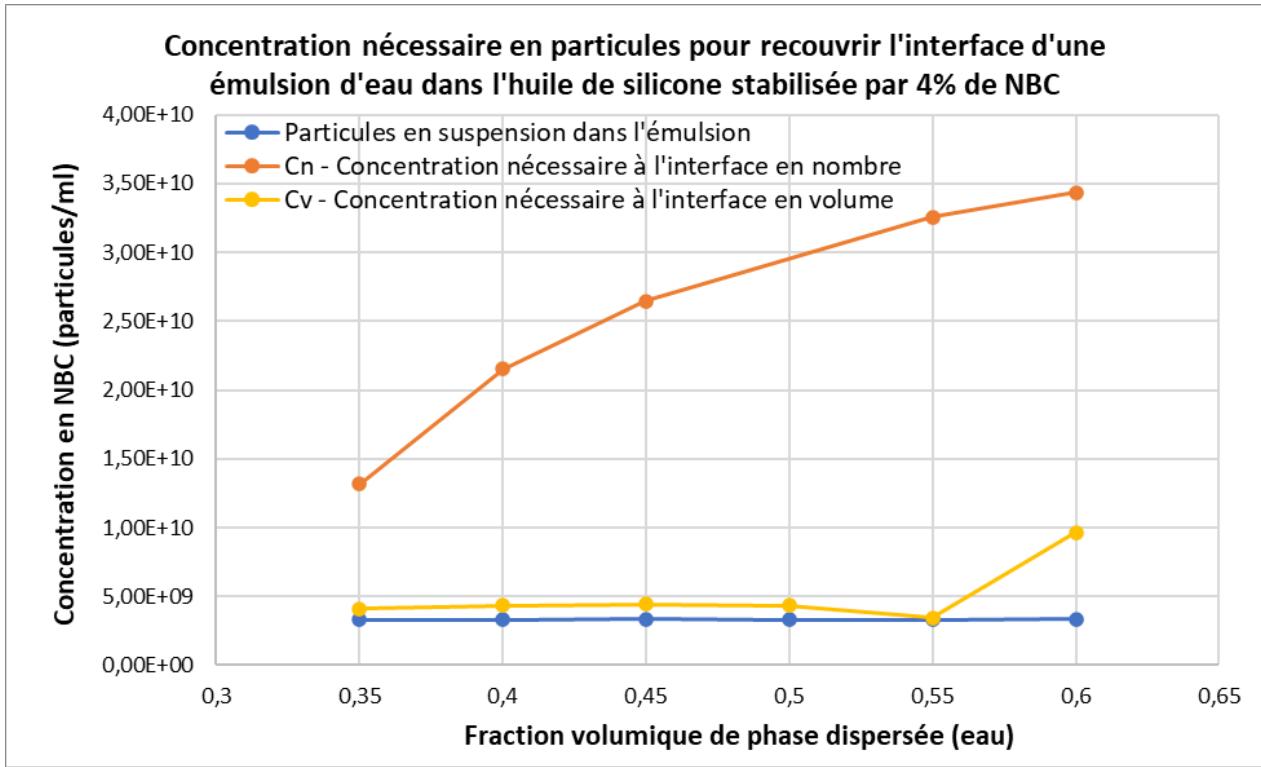


Figure 4.19 Impact de la fraction volumique de phase dispersée sur la concentration en particules nécessaire pour couvrir l'interface d'une émulsion eau/HS100 stabilisée par 4% de NBC

La concentration en particules de ces émulsions a été conservée constante à toutes les fractions volumiques. Il est donc attendu que la courbe associée à $C_{\text{émulsion}}$ en bleu demeure constante. Par ailleurs, l'augmentation du volume de la phase dispersée entraîne une augmentation de la surface

associée à l'interface puisque les diamètres observés des gouttelettes restent plutôt constants. Il est intéressant de constater à la Figure 4.19 l'écart important entre la concentration en volume C_v et la concentration en nombre C_n – ceci étant dû à la polydispersité. Selon cette figure, la quantité de particules utilisée est insuffisante pour recouvrir complètement la surface des émulsions, mais très près de la quantité nécessaire de C_v . En effet, le Tableau 4.7 présente le pourcentage de la surface recouverte par des particules de nitrate de bore calciné, basé sur les hypothèses précédentes.

Tableau 4.7 Pourcentage de l'interface couvert de particules de nitrate de bore calciné

Fraction volumique d'eau	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60
Couverture en nombre (%)	25%	15%	13%	8%	10%	10%
Couverture en volume (%)	81%	77%	75%	77%	96%	35%

Bien que les émulsions observées en microscopie semblent recouvertes, il est probable qu'il y ait des espacements non observables entre les feuillets de nitrate de bore en raison de la géométrie des feuillets et de la présence d'agrégats. Par ailleurs, la fraction de l'interface recouverte est probablement sous-évaluée. En effet, les calculs ont été faits en assumant que tous les feuillets de nitrate de bore se présentaient sous forme d'agrégats de taille moyenne estimée à l'aide du logiciel Image J. De plus, les observations des feuillets en SEM ne permettaient pas de faire une estimation précise du volume des agrégats formés. En modifiant l'épaisseur d'un agrégat de 1 à 0.35 μm , par exemple, on observe alors que la quantité de particules est suffisante pour recouvrir complètement l'interface en volume, mais reste encore insuffisant pour couvrir celui en nombre, pour lequel une valeur de 0.1 μm est nécessaire.

4.4.4 Impact de la concentration en particules sur la structure des émulsions

De nombreuses études ont abordées l'importance de la concentration en particules sur la stabilité des émulsions de Pickering. Ainsi, une augmentation de la concentration en particules mène à une amélioration de la stabilité de l'émulsion et une réduction de la taille des gouttelettes formées [55] [61] [66] [58].

Dans cette section, l'impact de la concentration en particules sur le diamètre moyen des gouttelettes d'émulsion a été évalué pour des concentrations variant de 2 à 15 % $\frac{m}{v}$ en particules de NBC pour les émulsions eau/HS100 et HS100/HP (50/50 % vol.). Des images des émulsions eau/HS100 et

HS100/HP de concentrations variables en particules sont présentées respectivement à la Figure 4.20 et à la Figure 4.21.

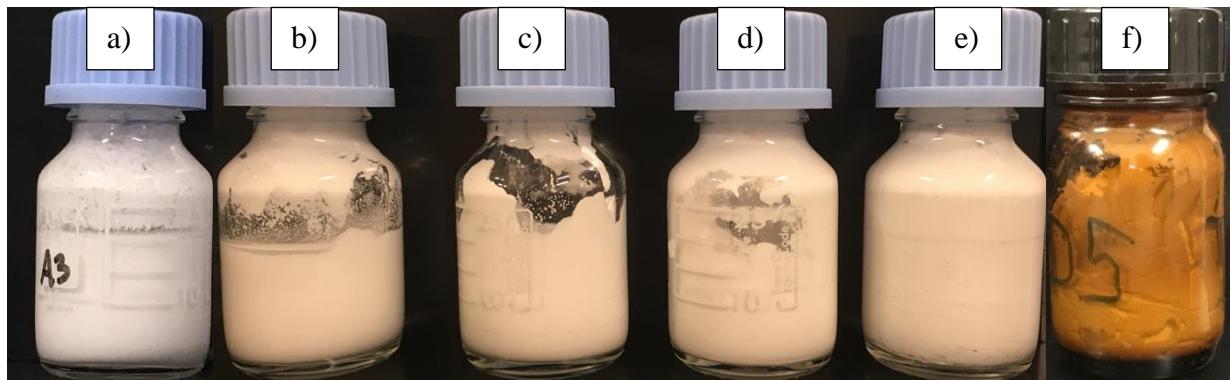


Figure 4.20 Émulsions eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisées par a) 2 %, b) 4 %, c) 6 %, d) 6 %, e) 10 % et f) 15 % de particules de NBC

Lors de la préparation des émulsions, un premier changement de texture est observé vers 7 % de NBC pour ces deux systèmes. La consistance des émulsions qui étaient plutôt liquides devient plus visqueuse. Vers 10 %, la texture ressemble à une pâte.

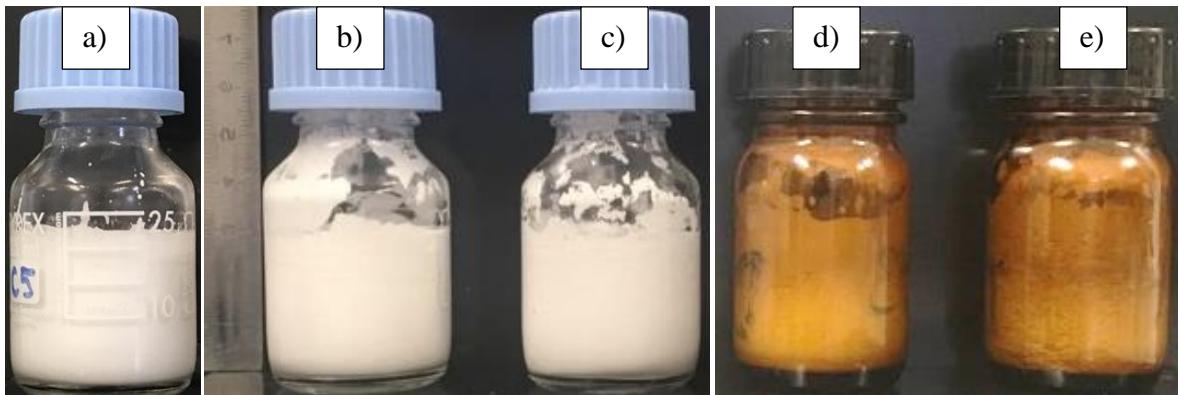


Figure 4.21 Émulsions HS100/HP (50/50 % vol.) stabilisées par a) 2 %, b) 4 %, c) 7 %, d) 10 % et e) 15 % de particules de NBC

La Figure 4.22Figure 4.23 présente des images en microscopie pour les émulsions présentées à la Figure 4.20. Toutes ces images ont été faites à un grossissement de 500x.

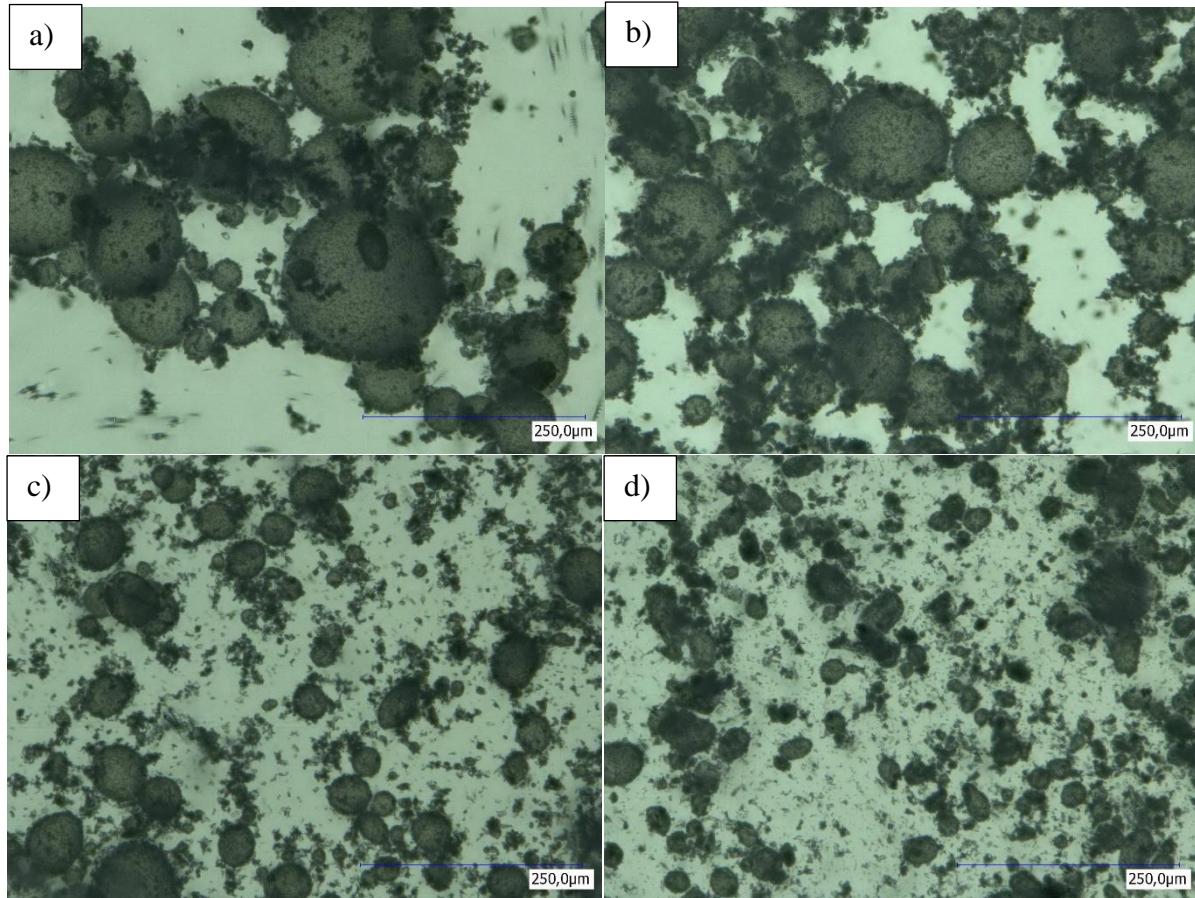


Figure 4.22 Microscopie optique d'émulsions eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisées par a) 4 %, b) 6 %, c) 10 %, et e) 15 % $\frac{m}{v}$ de particules de NBC

La Figure 4.23 présente des images en microscopie pour les émulsions présentées à la Figure 4.21. Toutes ces images ont été faites à un grossissement de 400x.

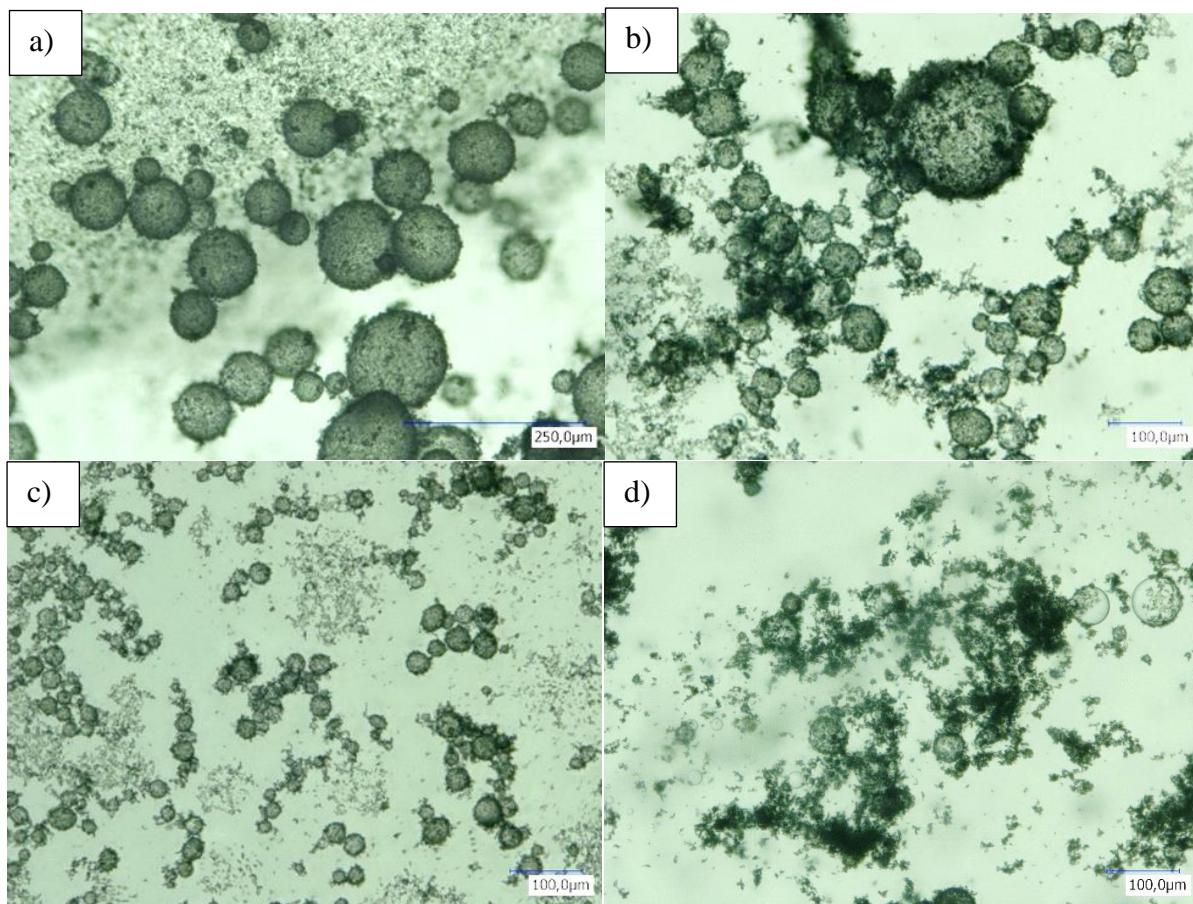


Figure 4.23 Microscopie optique d'émulsions HS100/HP (50/50 % vol.) stabilisées par a) 2 %, b) 4 %, c) 10 %, et e) 15 % $\frac{m}{v}$ de particules de NBC

Pour ces deux systèmes, une diminution du diamètre moyen des particules est observable avec l'augmentation de la concentration en NBC – ce qui est attendu. Pour l'émulsion eau/HS100, la quantité de feuillets de NBC en suspension dans la phase continue augmente avec la concentration en particules. Pour l'émulsion HS100/HP, la quantité de feuillets de NBC en suspension dans la phase continue semble similaire d'une image à l'autre. Il semble cependant y avoir une quantité d'agrégats de particules plus importante autour des gouttelettes lorsque la concentration augmente en observant la Figure 4.23d.

Les diamètres moyens en nombre (cercles) et en volume (triangles) des gouttelettes de ces émulsions a été évalué et les valeurs sont présentées à la Figure 4.24. Les courbes pour l'émulsion d'huile de silicone dans l'huile de paraffine sont en bleu et celles pour l'émulsion d'eau dans l'huile de silicone en orange.

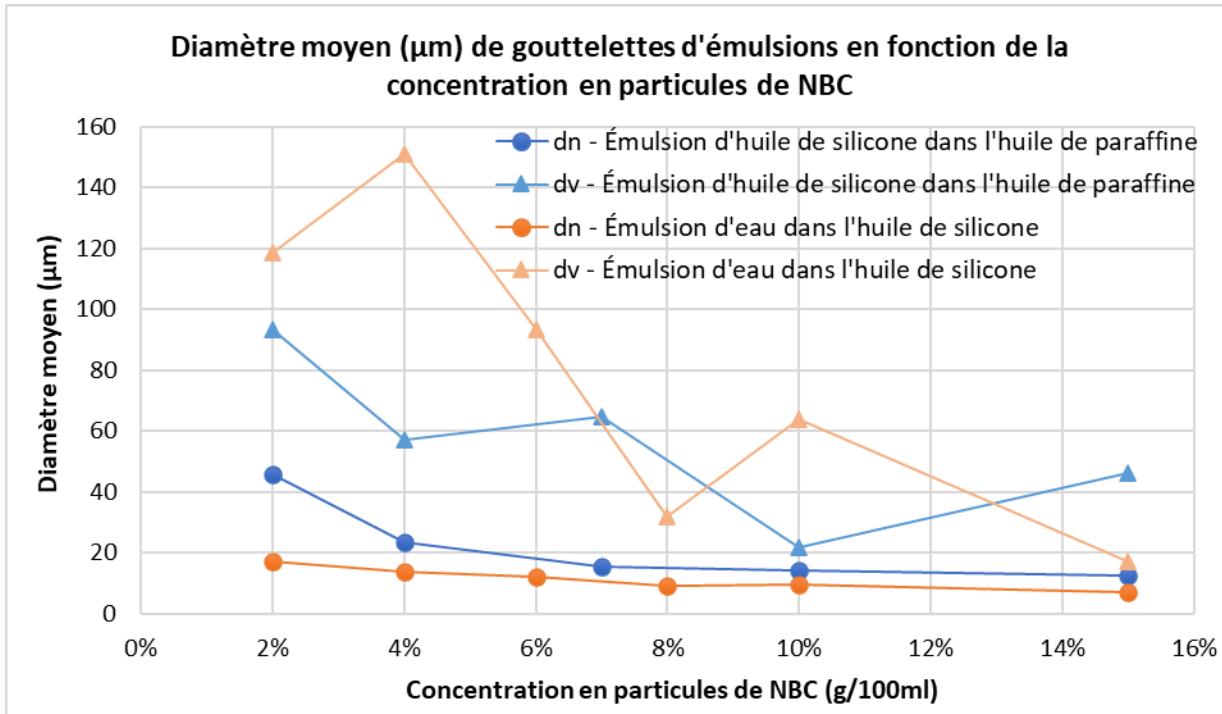


Figure 4.24 Impact de la concentration en particules de NBC sur le diamètre moyen en nombre et en volume des gouttelettes d'émulsions eau/HS100 et HS100/HP (50/50 % vol.)

Une augmentation de la concentration en particules implique que ces dernières peuvent couvrir une plus grande aire à la surface des gouttelettes. L'augmentation de la quantité de particules se traduit donc par une diminution de la taille des gouttelettes d'émulsion, tendance qui est observée à la Figure 4.24. Le diamètre moyen en nombre des gouttelettes d'émulsion HS100/HP diminue d'abord rapidement, puis semble se stabiliser vers un diamètre d'environ 12 μm . Le diamètre moyen en volume est cependant toujours supérieur au diamètre moyen en nombre. Il est intéressant d'observer qu'à une concentration en nitrate de bore calciné de 15 %, les diamètres moyens en nombre et en volume pour l'émulsion d'eau dans l'huile de silicone sont similaires. Une augmentation de la concentration en particules semble à priori permettre la formation d'émulsions dont les gouttelettes sont de taille plus homogène.

Les valeurs de l'indice de polydispersité calculées pour ces mêmes émulsions sont présentées à la Figure 4.25.

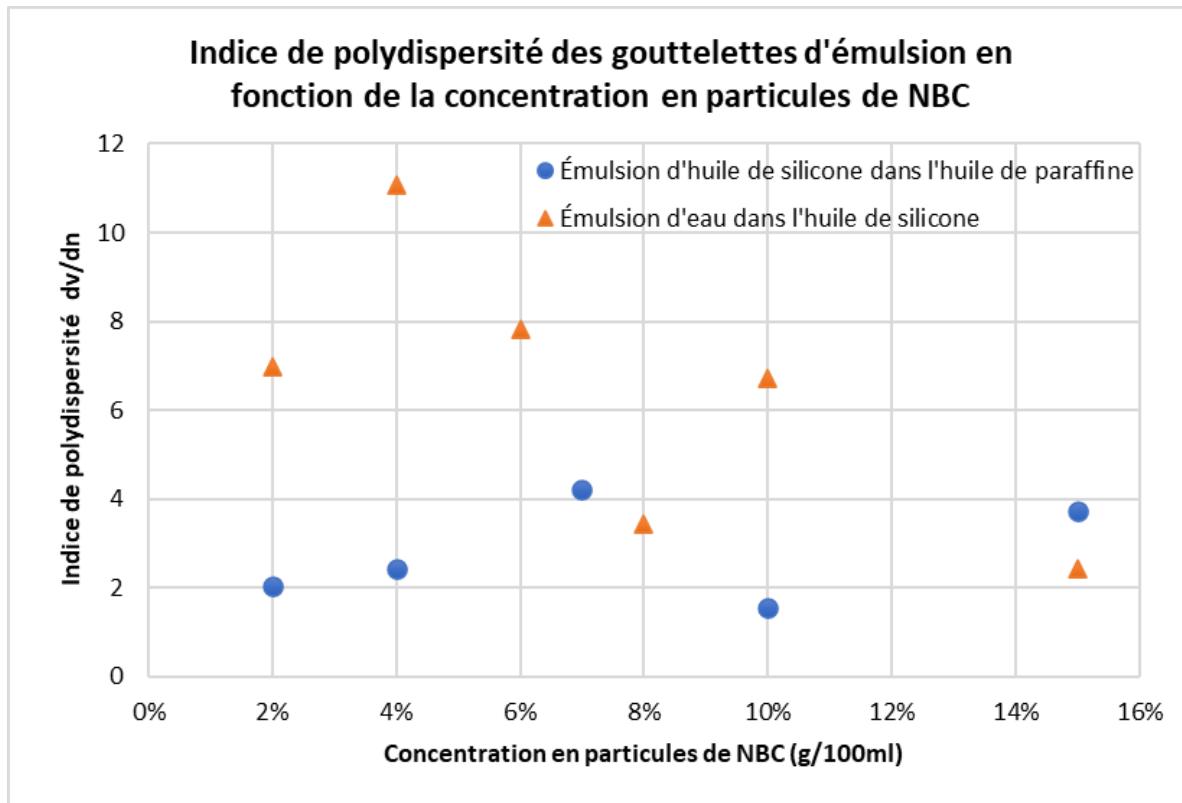


Figure 4.25 Impact de la concentration en particules de NBC sur l'indice de polydispersité d'émulsions eau/HS100 et HS100/HP (50/50 % vol.)

Pour l'émulsion d'huile de silicone dans l'huile de paraffine, l'indice reste relativement stable à des valeurs avoisinant 2 à 4. Pour l'émulsion d'eau dans l'huile de silicone, l'indice de polydispersité diminue rapidement jusqu'à une valeur de près de 2. Cela confirme que la taille des gouttelettes en plus de diminuer devient plus homogène lorsque la concentration en particules augmente.

Pour ces deux émulsions, la quantité de particules de nitrate de bore calciné présentes dans l'émulsion, ainsi que la quantité nécessaire pour en couvrir complètement l'interface, sont présentées à la Figure 4.26 pour l'émulsion d'eau dans l'huile de silicone 100 cSt, et à la Figure 4.27 pour l'émulsion d'huile de silicone 100 cSt dans l'huile de paraffine.

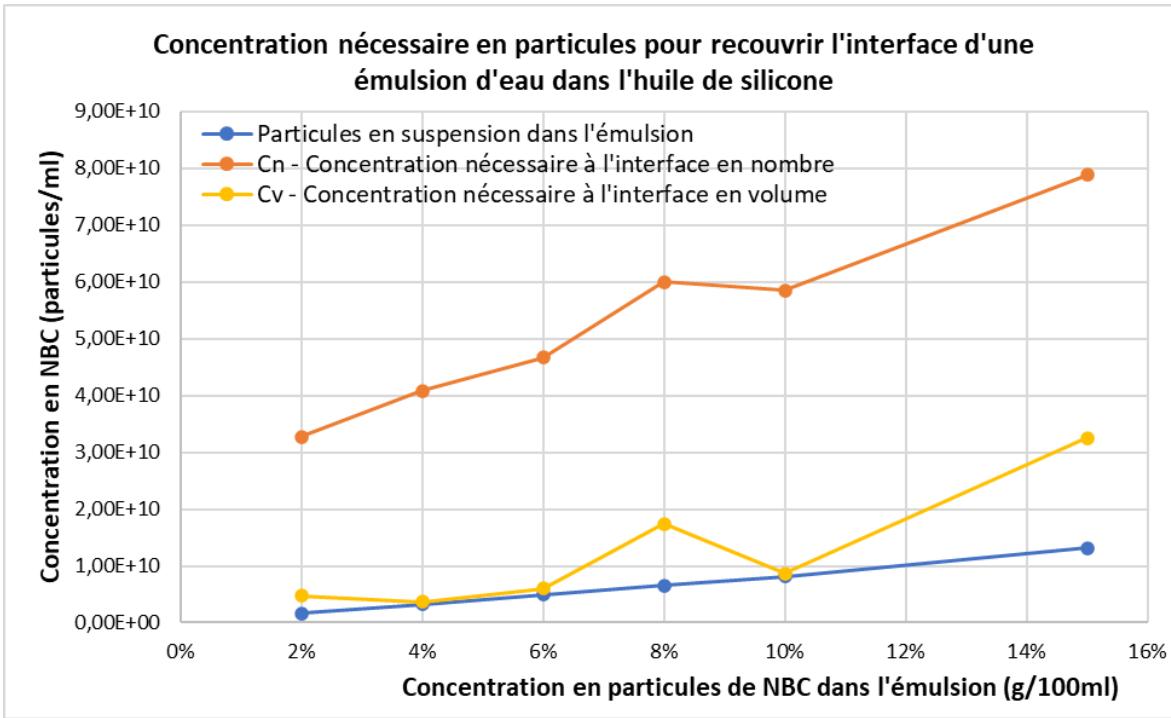


Figure 4.26 Concentration en particules nécessaire pour couvrir l'interface d'une émulsion d'eau/HS100 (50/50 % vol.) stabilisée par diverses concentrations en NBC

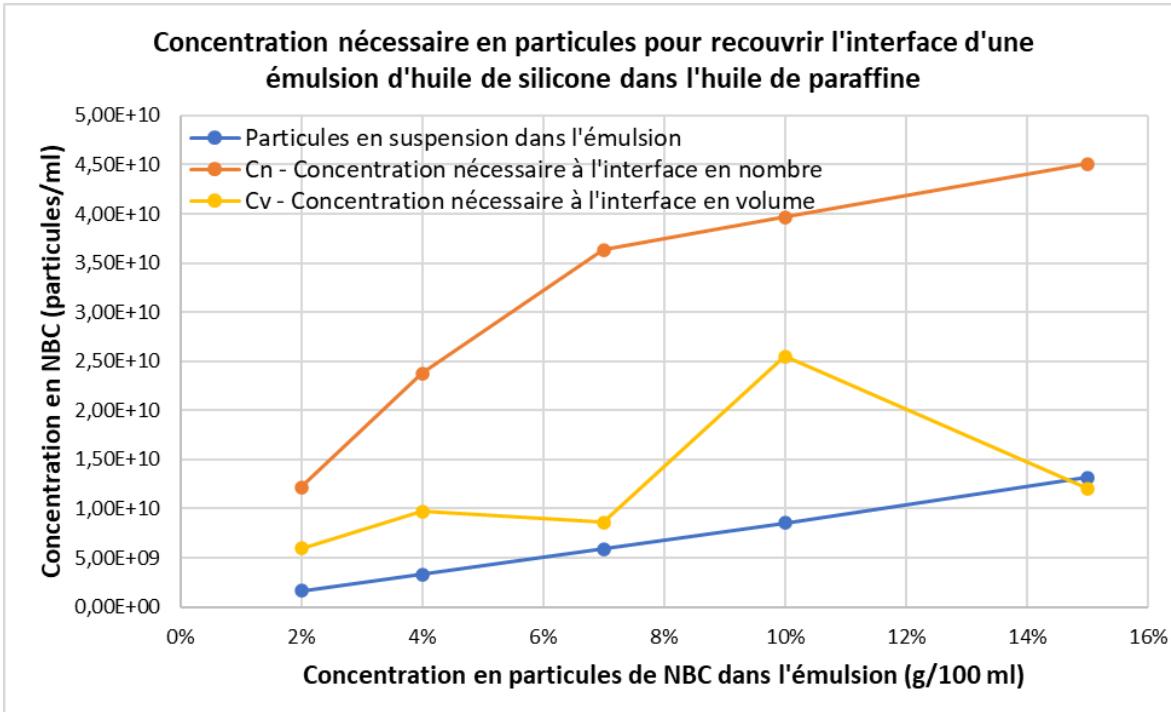


Figure 4.27 Concentration en particules nécessaire pour couvrir l'interface d'une émulsion HS100/HP (50/50 % vol.) stabilisée par diverses concentrations en NBC

Lorsque la quantité de particules augmente, si cette dernière est suffisante pour couvrir l'interface, une diminution du diamètre moyen des gouttelettes est observé, ce qui entraîne une augmentation de l'aire associée à l'interface de l'émulsion. Le diamètre des gouttelettes observées ayant effectivement diminué, il est attendu que C_n et C_v augmentent. Or, selon la Figure 4.26 et la Figure 4.27, la quantité de particules utilisée est insuffisante pour complètement couvrir l'interface. Cela est probablement attribuable la sensibilité des calculs, ainsi qu'à l'utilisation de l'aire et du volume des agrégats. En effet, la quantité de particules est suffisante pour couvrir la surface associée à C_v , lorsque l'épaisseur approximée d'un feuillet de NBC varie de 1 à 0.6 µm. Par ailleurs, cette quantité devient suffisante pour couvrir l'interface associé à C_n lorsque cette même épaisseur varie de 1 à 0.15 µm.

4.5 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques ont été évaluées pour des émulsions stabilisées par du nitrure de bore (NB) et du NB calciné (NBC). La conductivité thermique d'émulsions stabilisées par des particules électriquement conductrices sera évaluée dans les prochaines semaines ou prochains mois par des collègues à l'ÉNIT en France.

4.5.1 Conductivité thermique

Les sections suivantes présentent les résultats des mesures de conductivité thermique pour les fluides purs utilisés, les suspensions de NB et NBC dans les fluides utilisés, et les émulsions de Pickering pour deux systèmes : une émulsion eau/HS100 et une émulsion HS100/HP. Davantage de résultats sont présentés à l'**Annexe F**.

4.5.1.1 Conductivité thermique des fluides purs et des suspensions à base de nitrure de bore

Les fluides qui ont été utilisés pour préparer des émulsions sont l'eau, l'huile de silicone 100 cSt, et l'huile de paraffine. Dans la littérature, l'amélioration de la conductivité thermique pour une suspension de particules est quantifiée en comparant les valeurs obtenues pour les suspensions par rapport au fluide pur [48] [51] [50]. Dans le cas des émulsions, cette amélioration est plutôt évaluée en comparant la conductivité thermique de l'émulsion et d'une suspension de même concentration massique dans la phase continue, ou parfois en comparant simplement avec le fluide pur composant la phase continue [67] [68] [79].

La Figure 4.28 s'intéresse à l'impact sur la conductivité thermique de l'ajout de 2% $\frac{m}{v}$ de particules de NB ou de NBC à l'eau, l'huile de silicone 100 cSt ou l'huile de paraffine.

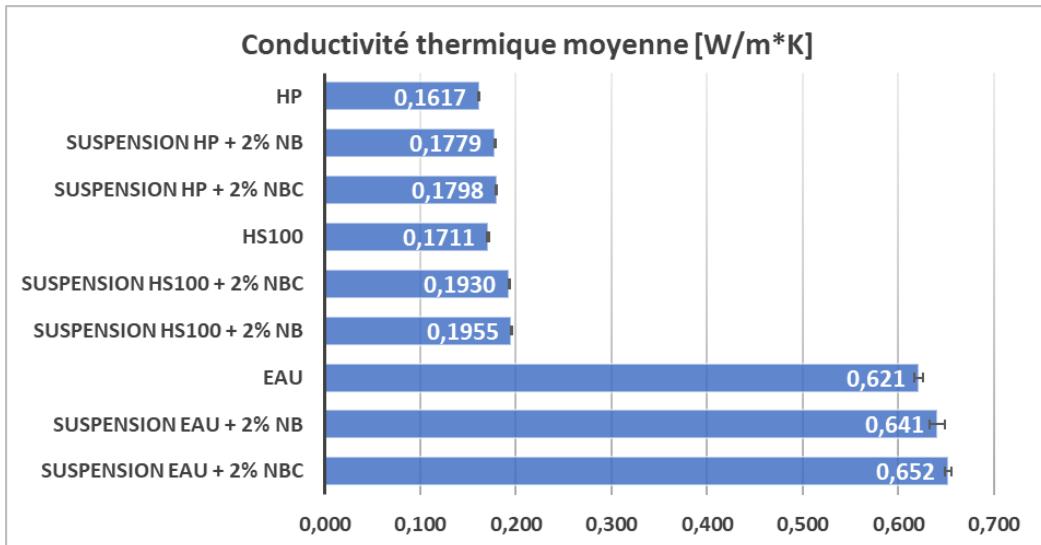


Figure 4.28 Conduction thermique de suspensions de 2% NB et de NBC dans l'eau, l'huile de paraffine et l'huile de silicone 100 cSt, comparativement aux fluides purs

La Figure 4.28 souligne qu'à un faible pourcentage massique en particules de nitrure de bore, la conductivité thermique des fluides purs augmente légèrement. En effet, l'ajout de 2% $\frac{m}{v} \left(\frac{g}{100ml} \right)$ de NB et de NBC entraîne une augmentation de 3 et 5 % respectivement pour la conduction thermique des suspensions aqueuses de nitrure de bore par rapport à l'eau pure. L'augmentation de la conductivité thermique est plus marquée pour les suspensions à base d'huile. En effet, pour la suspension de NB dans l'huile de silicone, une augmentation de la conductivité thermique de 14 % est observée. Pour les particules de NBC, cette amélioration est de 13 %. Pour une suspension dans l'huile de paraffine, une amélioration similaire est observée, soit de 10 % pour des particules de NB et de 11 % pour des particules de NBC par rapport à l'huile HP pure. On remarque que le NB et le NBC ont des effets similaires sur la conductivité thermique.

Ces valeurs s'accordent avec les valeurs théoriques vues pour les nanofluides. En effet, pour des quantités de particules métalliques et d'oxydes métalliques avoisinant 5 % massique, la conductivité thermique des nanofluides présente une amélioration de 15 à 40 % [48].

La Figure 4.29 présente la conductivité thermique de suspensions dans l'eau et les huiles de silicone et de paraffine en fonction de la concentration en particules de NBC. On observe à la Figure 4.29

que la conductivité thermique des huiles augmente de façon linéaire avec la concentration en particules de NBC tandis qu'une tendance quadratique est observée pour les suspensions aqueuses. Il serait intéressant d'observer ce qui se produit dans les suspensions aqueuses pour qu'une telle tendance y soit observée. Il est possible que cela soit dû à des interactions avec les groupements - OH du NBC.

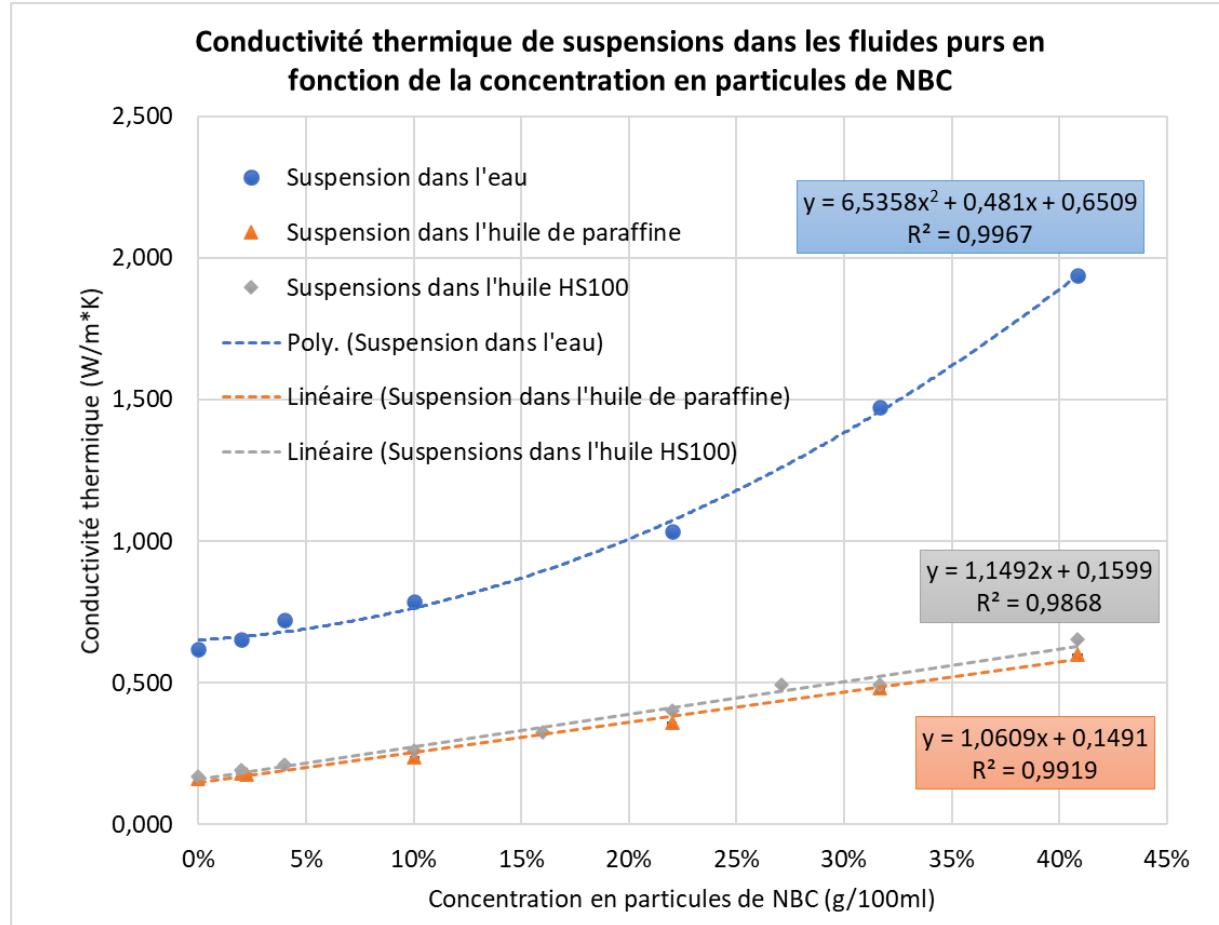


Figure 4.29 Effet de la concentration en particule NBC sur la conductivité thermique des suspensions de particules dans les fluides utilisés

4.5.1.2 Conductivité thermique des émulsions huile de silicone-eau : impact des fractions volumique des fluides

Dans cette section, l'impact de la composition en huile de silicium 100 cSt et en eau sur la conductivité thermique des émulsions formées est évalué. Toutes ces émulsions ont été stabilisées

par 4 % $\frac{m}{v}$ de particules de NBC. La Figure 4.30 présente la conductivité thermique d'émulsions dont la composition volumique en eau varie de 35 % à 60 %.

Les points orange aux extrémités correspondent aux conductivités thermiques de la phase dispersée, l'eau, et de la phase continue, l'huile de silicone HS100. La ligne pointillée orange correspond à une droite reliant ces deux points – donc une conductivité thermique moyenne pondérée sur la composition. Les points bleus sont les valeurs de conduction thermique pour les diverses émulsions. Chaque point de cette figure correspond à la moyenne de 5 valeurs de conductivité thermique mesurées. L'erreur calculée sur ces mesures est très petite, les barres d'erreurs ne sont pas visibles sur le graphique, même si elles y ont été ajoutées.

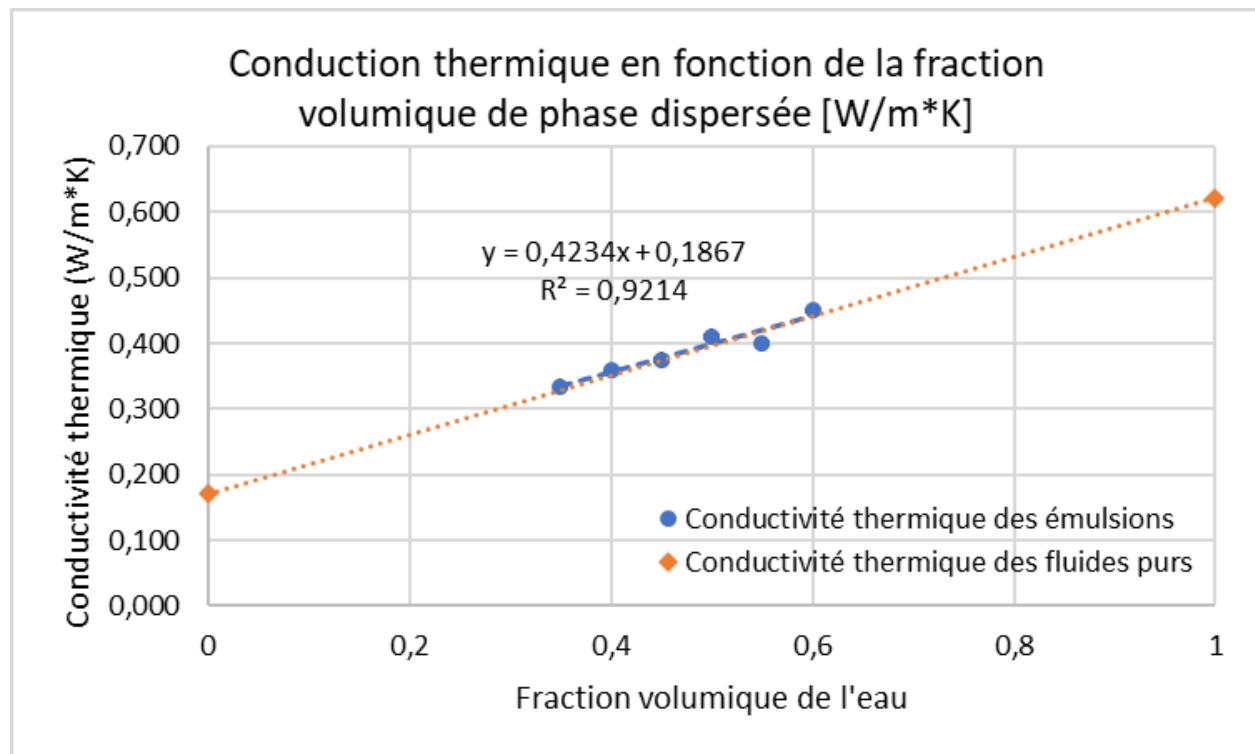


Figure 4.30 Conductivité thermique d'une émulsion eau/HS100 stabilisée par 4 % de particules de NBC en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée (eau).

La Figure 4.30 montre clairement que l'évolution de la conduction thermique en fonction de la composition suit une tendance linéaire, correspondant quasi-exactement à une moyenne pondérée des conductivités des fluides sur les fractions volumiques respectives. La phase dispersée – l'eau – possède une conductivité thermique plus élevée que la phase continue – l'huile de silicone HS100. Tel que mentionné à la **Section 2.2.3**, il est donc attendu que la conductivité thermique de

l'émulsion augmente lorsque la fraction volumique en phase dispersée augmente, puisqu'elle possède la conductivité thermique la plus élevée. Bien qu'elle soit intermédiaire aux conductivités thermiques des fluides purs, la conductivité thermique des émulsions présente néanmoins une amélioration importante par rapport à l'huile.

L'aspect qui ressort particulièrement à la Figure 4.30 est la quasi-absence d'effet des particules de NBC sur la conductivité thermique des émulsions. Les particules de NBC ne contribuent pas ou très peu à la conductivité thermique de l'émulsion. Les particules assurent donc la stabilité de la structure des émulsions, mais ne semblent pas avoir un impact significatif sur leurs propriétés thermiques, même pour des émulsions relativement concentrées pour lesquelles un réseau de percolé de particules est probablement formé.

4.5.1.3 Conductivité thermique des émulsions huile de silicone-eau : impact de la concentration en particules

Dans cette section, l'impact de la concentration en particules sur la conductivité thermique est étudié pour des émulsions eau/HS100 (50/50 % vol.) à des concentrations en particules variant de 2 à 15 %. La Figure 4.31 présente la conductivité thermique des émulsions d'eau dans l'huile de silicone 100 cSt (50/50 % vol.) en fonction du contenu en particules de NBC – en bleu. Ces résultats sont comparés à la conductivité thermique des suspensions de NBC dans l'eau – en gris – et dans l'huile – en orange.

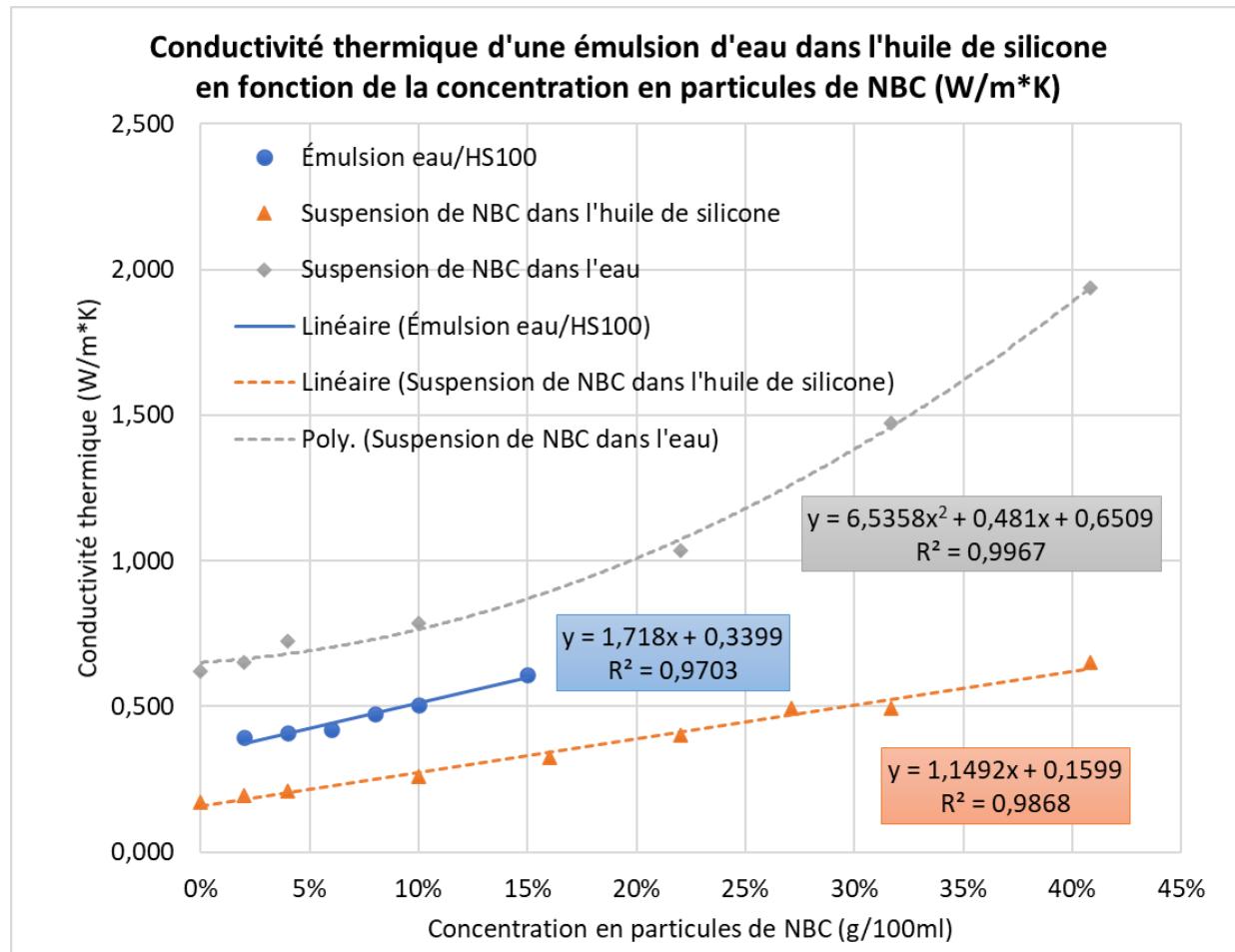


Figure 4.31 Effet de la concentration en NBC sur la conductivité thermique d'émulsions eau/HS100 (50/50 % vol), comparée aux valeurs des suspensions de NBC dans les fluides utilisés

Pour une concentration donnée en NBC, la Figure 4.31 montre que la conductivité thermique de l'émulsion est supérieure à la conductivité thermique de la suspension dans l'huile, mais inférieure à la conductivité de la suspension dans l'eau, et ce pour toute la gamme de concentrations étudiées. L'eau ne pouvant être utilisée comme fluide de refroidissement pour l'électronique de pointe, cette émulsion présente néanmoins des propriétés thermiques plus attrayantes que la suspension dans l'huile de silicone HS100. Fait intéressant, on observe pour les suspensions aqueuses une augmentation non pas linéaire, mais quadratique, de la conductivité en fonction de la concentration en particules.

L'utilisation de 15 % massique de particules de NBC mène à une amélioration de 83 % de la conductivité thermique pour l'émulsion ($0.609 \frac{W}{m \cdot K}$) par rapport à la suspension dans l'huile de silicone ($0.332 \frac{W}{m \cdot K}$) et de 256% par rapport à l'huile de silicone pure.

Plusieurs hypothèses sont amenées pour expliquer le faible apport des particules de NBC à la conductivité thermique des émulsions produites dans le cadre de ce projet.

- Les groupements -OH ont peu d'impact sur la conductivité thermique, mais ont un impact indéniable sur la stabilité des émulsions.
- En principe, la conductivité thermique des feuillets de NBC est maximale lorsqu'ils sont orientés de façon parallèle, et minimale lorsqu'ils sont orientés de façon perpendiculaire. L'agencement des feuillets étant fort probablement en partie aléatoire, cela peut contribuer à réduire la conductivité thermique du réseau de particules.
- L'émulsion de type E/H étudiée n'est pas une émulsion dite concentrée car la fraction volumique associée à la phase continue est supérieure à 30 %. Il est donc possible que l'émulsion ne soit pas assez concentrée pour que les particules forment un réseau percolé. Ainsi, la chaleur ne pourrait pas voyager préférentiellement par un réseau de particules et l'impact des feuillets de NBC sur la conductivité thermique de l'émulsion serait alors comparable à leur impact pour les suspensions.

4.5.1.4 Conductivité thermique des émulsions huile de silicone-huile de paraffine

Le système étudié dans cette section est une émulsion à volume égal d'huile de silicone 100 cSt (HS100) dans l'huile de paraffine (HP). Ce même essai a été tenté avec du NB, cependant aucune émulsion n'a été formée. L'impact de la concentration en particules sur la conductivité thermique est étudié pour des émulsions HS100/HP à des concentrations en particules variant de 2 à 15 %.

La Figure 4.32 présente la conductivité thermique des émulsions d'huile de silicone 100 cSt dans l'huile de paraffine – en bleu – et la conductivité thermique de suspensions de NBC dans l'huile de silicone – en gris – et dans l'huile de paraffine – en orange – à diverses concentrations en particules. Les courbes sont des droites de régression linéaires générées à partir des nuages de points des distributions. Toutes les courbes présentent un coefficient de régression supérieur à 0.98,

ce qui est très élevé. Les points sur le graphique sont des moyennes de 5 valeurs de conductivité thermique mesurée et dont l'incertitude est trop faible pour être visible sur le graphique.

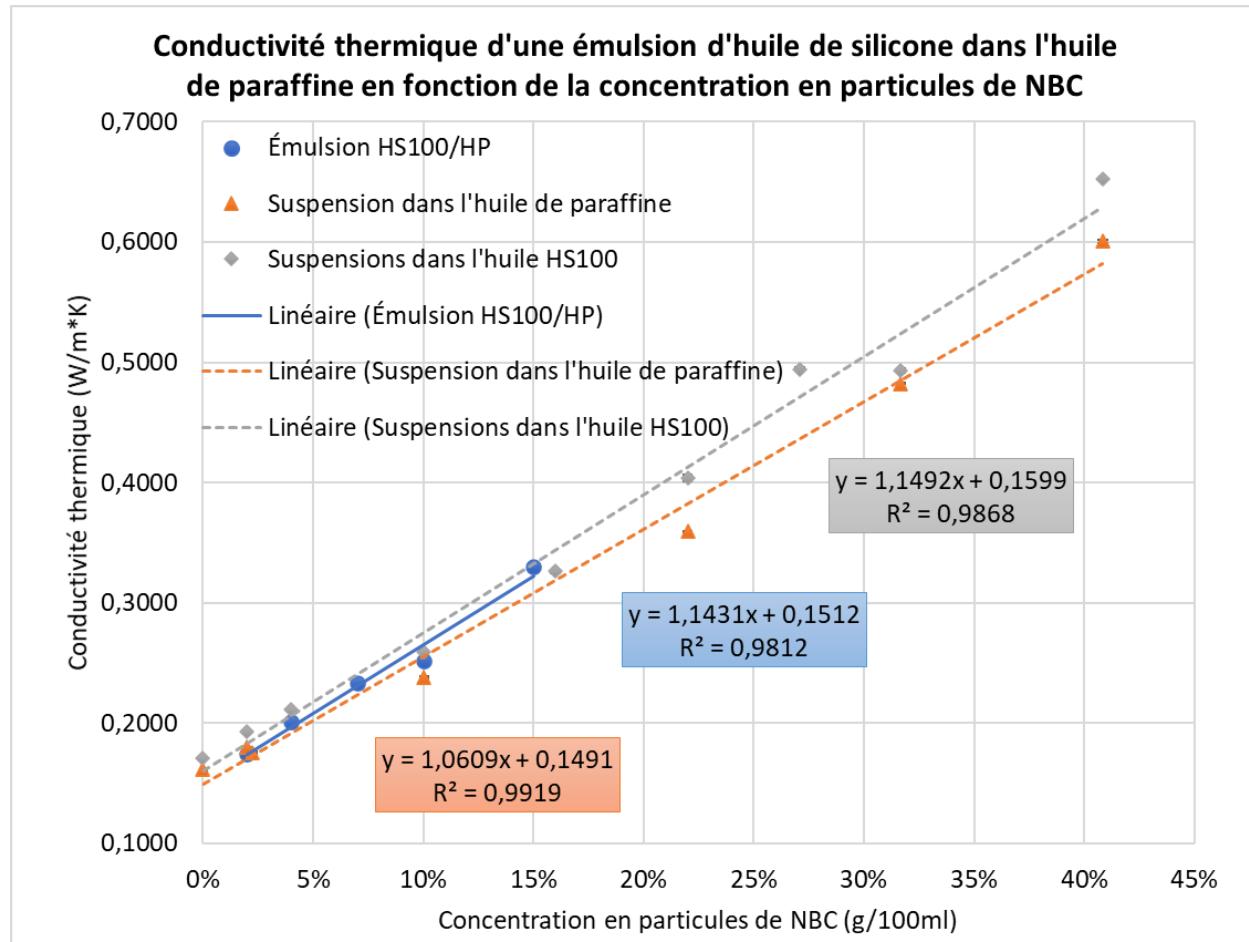


Figure 4.32 Effet de la concentration en NBC sur la conductivité thermique d'émulsions d'huile de silicium 100 cSt (HS100) dans de l'huile de paraffine (HP) (50/50 %vol.), comparée à des suspensions de NBC dans les fluides utilisés

La conductivité thermique des émulsions et des suspensions présentées à la Figure 4.32 sont très similaires, pour un contenu identique en NBC. Pour cette émulsion huile-huile, bien que la conductivité thermique des émulsions soit supérieure à celles des huiles HP et HS100 pures, la conductivité thermique obtenue est encore une fois intermédiaire à la conductivité thermique des suspensions, pour toute la gamme étudiée de concentration en particules. La conductivité thermique des émulsions est supérieure à celle de la phase continue, soit la suspension dans l'huile de paraffine.

Cette figure confirme donc les tendances obtenues jusqu'à présent pour les systèmes étudiés :

- La conductivité thermique de l’émulsion augmente de façon linéaire avec l’augmentation de la concentration en particules.
- La conductivité thermique de l’émulsion obtenue est située entre les valeurs des suspensions, pour une même concentration en particules.
- La contribution du NBC à la conductivité thermique de l’émulsion est très faible.

Il serait intéressant d’étudier la conductivité thermique d’une telle émulsion à des concentrations en particules plus élevées. Cela est toutefois difficile car à 15 %, la texture de l’émulsion devient très épaisse et la viscosité augmente de façon significative.

4.5.2 Thermographie infrarouge

Ce test avait pour objectif d’observer de quelle façon la chaleur est transférée dans un fluide, et à quelle vitesse. Des profils de températures à plusieurs moments ont été réalisés pour l’huile de silicone HS100, une suspension de 2 % $\frac{m}{v}$ de NBC dans l’huile de silicone HS100, une émulsion eau/HS100 et une émulsion HS100/HP (50/50 % vol.) stabilisées par 2 % $\frac{m}{v}$ de NBC.

Les profils pour l’huile HS100 et l’émulsion eau/HS100 sont présentés à la Figure 4.33. Les profils pour la suspension et l’émulsion HS100/HP sont presque identiques au profil observé pour l’émulsion eau/HS100. Pour tous les fluides testés, la même puissance de chauffage a été utilisée. Cette puissance de chauffage est fournie par un élément chauffant possédant une alimentation de 24 V. Les fluides ont donc atteint des valeurs maximales de température à des moments différents. La Figure 4.33 présente donc le profil du fluide au repos, un profil intermédiaire entre la température maximale et la température de départ, le profil observé lorsque la température maximale est atteinte en un point du fluide, ainsi qu’un profil intermédiaire entre la température maximale et le retour au repos du fluide.

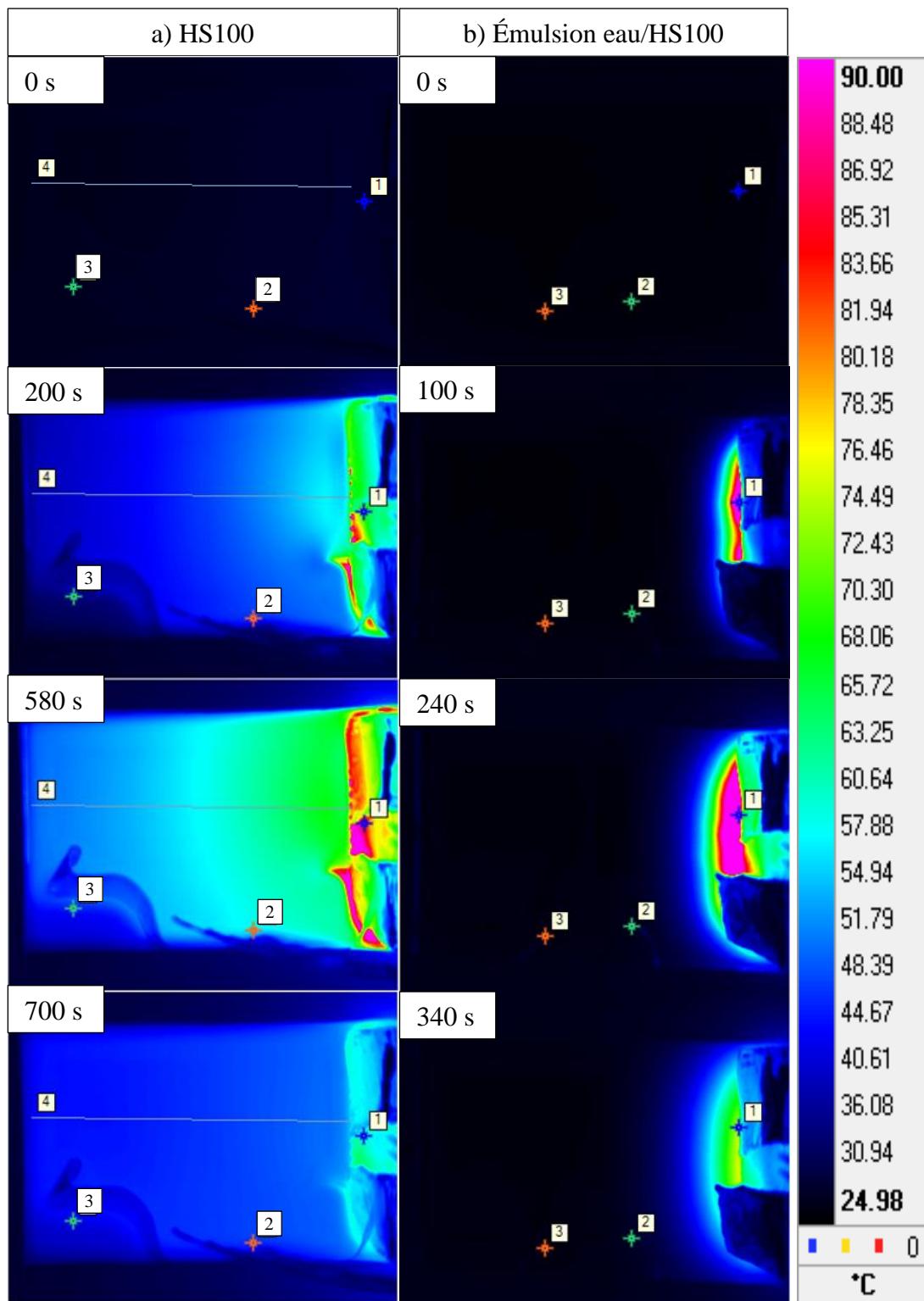


Figure 4.33 Profil de température dans a) l'huile de silicium HS100 et b) l'émulsion eau/HS100

Des graphiques de la température en fonction du temps ont aussi été réalisés pour les trois points identifiés sur les images de la Figure 4.33. Ces graphiques sont présentés à la Figure 4.34.

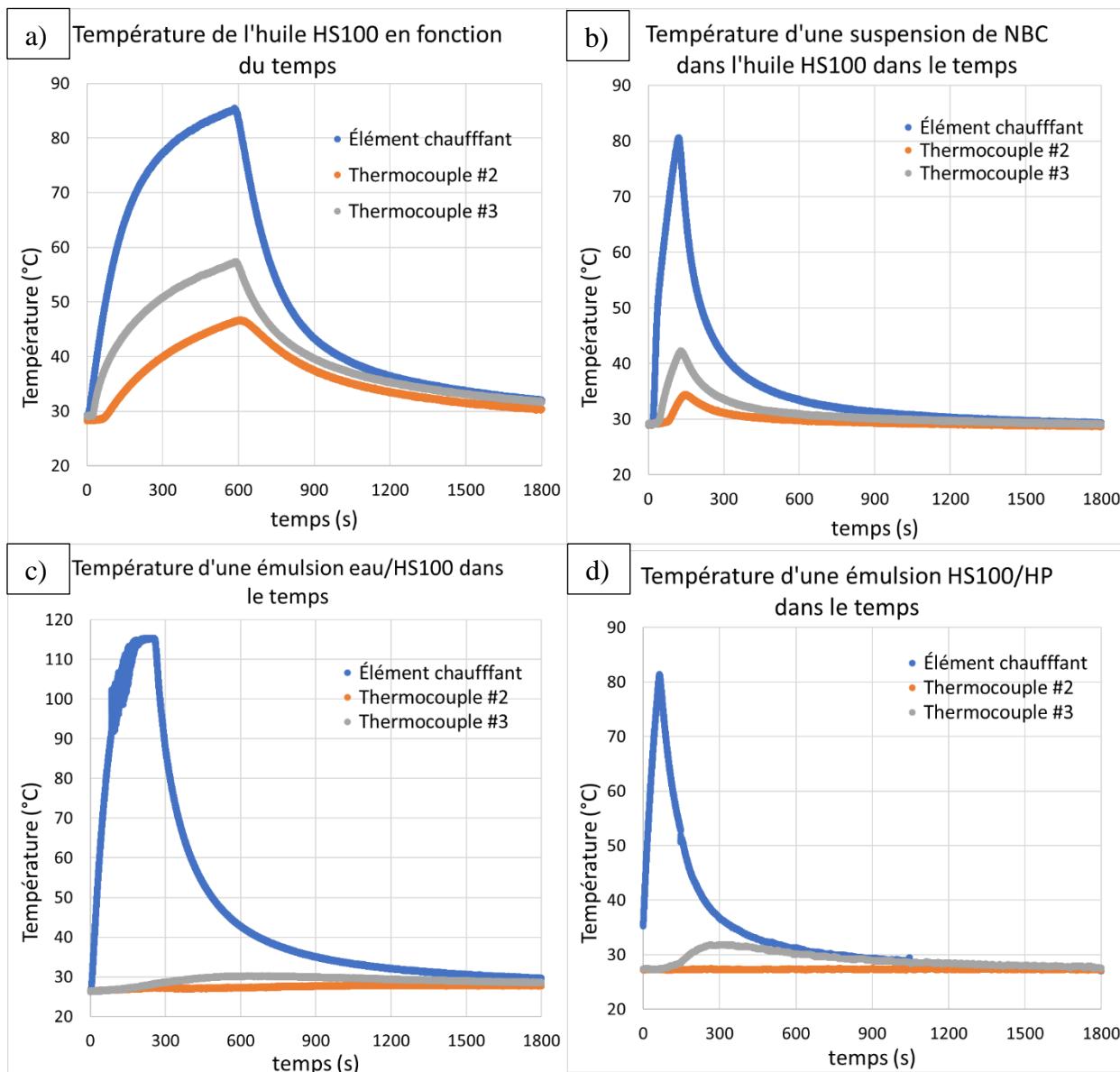


Figure 4.34 Température en fonction du temps pour trois points dans a) l'huile HS100, b) une suspension de $2\% \frac{m}{v}$ de NBC, c) une émulsion eau/HS100 et d) une émulsion HS100/HP

Le profil de température pour l'huile HS100 (Figure 4.33a) est plus uniforme que celui observé pour l'émulsion (Figure 4.33b). En effet, lors des essais, la température en périphérie de l'élément chauffant a augmenté beaucoup plus rapidement dans le cas des émulsions (Figure 4.34c et d) que pour l'huile pure (Figure 4.34a). Une température de 80 °C est atteinte en 365 secondes pour l'huile

HS100, en 116 s pour la suspension de 2 % $\frac{m}{v}$ de NBC dans l'huile HS100, en 63 s pour l'émulsion eau/HS100 et en 60 s pour l'émulsion HS100/HP.

De plus, les profils de la Figure 4.33, ainsi que les courbes pour les thermocouples #2 et #3 à la Figure 4.34 montrent que la chaleur diffuse plus facilement dans l'huile HS100 pure que dans la suspension et les émulsions. En effet, presqu'aucune variation de température n'a été observée au niveau du thermocouple #3 pour les deux émulsions, tandis qu'une variation de près de 5 °C a été observée dans la suspension en comparaison à une variation de 17 °C pour l'huile HS100 pure. Bien que des variations de température plus importantes aient été observées au niveau du thermocouple #2, la variation pour les émulsions et la suspension sont encore une fois nettement inférieure à la variation observée pour l'huile, soit de 28 °C.

Bien que les mesures de conductivité thermique soient supérieures pour les émulsions, les observations par IR montrent que non seulement la chaleur ne suit pas un chemin préférentiel, mais elle ne se diffuse que très peu dans les émulsions. Le même phénomène est observé pour la suspension malgré qu'elle possède une conductivité thermique supérieure à celle de l'huile pure.

Cette expérience est encore à l'état préliminaire. En effet, elle n'a été faite qu'une seule fois pour chacun des fluides mentionnés. Des essais supplémentaires seront donc nécessaires pour développer un protocole plus raffiné. Par ailleurs, il serait judicieux de faire la modélisation du transfert observé afin d'en tirer des valeurs de conduction et de diffusivité thermique.

Bien que ces expériences soient préliminaires, on peut poser certaines hypothèses pour tenter d'expliquer les phénomènes observés, soit la faible diffusion de chaleur dans les émulsions.

- La première hypothèse est liée à la structure des feuillets de NBC. Ces derniers ne possédant pas d'électrons libres pouvant participer au transfert de chaleur, il est possible que cela inhibe ou limite le transfert de chaleur.
- Il est possible qu'une résistance soit rencontrée lorsque la chaleur est transférée d'une gouttelette d'émulsion à l'autre, ainsi que lors des échanges à l'interface liquide-solide. Les gouttelettes étant collées les unes sur les autres agiraient donc comme de multiples résistances en série. La résistance résultante correspondrait alors à la somme des résistances et serait donc très importante, ce qui limiterait significativement le transfert de chaleur dans l'émulsion.

- Il est probable que les feuillets de NBC soient orientés de façon aléatoire à l'interface des gouttelettes d'émulsion. Cela aurait pour effet de réduire l'efficacité du transfert thermique, mais n'expliquerait pas à lui-seul le phénomène observé.
- Les émulsions produites ne sont peut-être pas suffisamment concentrées. Il est alors possible que les gouttelettes ne soient pas assez interconnectées pour former un réseau percolé. Pour être concentrée, la phase continue doit représenter typiquement moins de 30 % volumique de l'émulsion, or la phase continue des émulsions étudiées représente 50 % volumique de l'émulsion. L'absence d'un réseau percolé impliquerait que pour passer d'une gouttelette à l'autre, la chaleur doit passer par un film d'huile, ajoutant une résistance supplémentaire au transfert de chaleur.

La caméra thermique ne fournit les données de température que pour la surface supérieure du fluide observé. Il serait donc intéressant d'intégrer des thermocouples dans le porte-échantillon afin d'obtenir des températures à plusieurs endroits dans l'échantillon afin d'avoir une meilleure vue de la diffusion dans un espace tridimensionnel.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre fait un retour sur les objectifs de ce projet de recherche, en souligne les résultats importants, les difficultés rencontrées et comment ces dernières ont pu être surmontées.

Les objectifs principaux de ce projet étaient :

1. Développer des formulations d'émulsions de Pickering huile/huile stabilisées par des particules de nitrate de bore.
2. Établir le lien entre les propriétés thermiques, la formulation et la microstructure des émulsions.

Dans le cadre de ce projet, deux formulations d'émulsion H/H ont été produites, soit une émulsion d'huile de silicium 100 cSt dans l'huile de paraffine et une émulsion d'huile minérale 7s dans l'huile de silicium 100 cSt, toutes deux stabilisées avec des particules de nitrate de bore calciné (NBC). Le premier objectif a donc été atteint. Le second objectif a été partiellement atteint. Les impacts sur la conductivité thermique de la composition volumique, de la nature des fluides utilisés, ainsi que de la concentration en particules ont été étudiés. Les propriétés électriques n'ont cependant pas été mesurées pour ces émulsions – des mesures qui seraient cependant pertinentes.

L'hypothèse de recherche avancée était qu'une émulsion de Pickering concentrée, composée de deux huiles non miscibles et stabilisée par des feuilles de nitrate de bore, donnerait une structure particulière percolée permettant d'augmenter significativement la conductivité thermique du fluide. Les émulsions H/H formées étaient relativement concentrées, mais leur conductivité thermique ne présente cependant qu'une faible amélioration.

Les paragraphes suivants présentent les résultats les plus importants découlant de ce projet. Pour commencer, la nature des particules a un impact sur la stabilité des émulsions formées. Les émulsions stabilisées par le NBC se sont révélées stables sur une période de temps supérieure aux émulsions stabilisées par le NB. De plus, les deux émulsions H/H produites ont été stabilisées par du NBC, tandis que le NB n'a pas été en mesure de former d'émulsions H/H pour ces systèmes – on constate donc qu'une modification de la chimie de surface des particules de nitrate de bore a un impact significatif sur la formation des émulsions.

Bien qu'aucune émulsion très concentrée n'ait été préparée, soit une émulsion dont la phase dispersée représente plus de 70 % volumique, des concentrations volumiques de 60 % de phase dispersée ont pu être atteintes. Les différentes émulsions formées présentent une inversion catastrophique de phase lorsque la phase dispersée atteint entre 55 et 60 % volumique de l'émulsion, qui ne permet pas la formation d'émulsions stables au-delà de ce seuil. Il serait intéressant de développer des protocoles permettant d'augmenter la fraction volumique de la phase dispersée.

L'étude de la structure des émulsions révèle qu'elles semblent posséder une structure commune: un réseau de particules et de gouttelettes de petites tailles reliant entre elles des gouttelettes de plus grande taille. Les émulsions présentent donc une distribution en taille importante des gouttelettes.

Par ailleurs, plusieurs facteurs ont un impact significatif sur la taille des gouttelettes d'émulsion formées. D'abord, la polarité des fluides utilisés, ainsi que la tension interfaciale entre les fluides semblent affecter la taille des gouttelettes d'émulsions. Ensuite, la taille des gouttelettes d'émulsion stabilisées par le NBC est inférieure à celle des émulsions stabilisées par le NB. Les feuillets de NBC étant moins hydrophobes, il est possible que ces derniers se positionnent plus facilement à l'interface des gouttelettes. Finalement, la taille des gouttelettes diminue lorsque la concentration en particules augmente.

L'utilisation de particules très conductrices thermiquement ne mène pas systématiquement à la formation d'émulsions très conductrices. En effet, bien que les particules de NB et de NBC assurent la stabilité des émulsions formées, elles n'ont eu que très peu d'impact sur la conductivité thermique des suspensions et émulsions préparées, même à de fortes concentrations en particules. La conductivité thermique est similaire pour les suspensions et émulsions stabilisées par du NB et du NBC.

L'étude de la conductivité thermique des émulsions et suspensions ont permis l'observation de tendances intéressantes. Tout d'abord, la conductivité thermique des suspensions aqueuses présente une augmentation quadratique en fonction de la concentration en particules, tandis qu'une tendance linéaire est observée pour les suspensions dans les huiles. Ensuite, la conductivité thermique des émulsions augmente de façon linéaire avec la concentration en particules, mais reste intermédiaire à la conductivité des suspensions de même concentration en particules dans les fluides purs.

Même si la conductivité thermique des émulsions eau/HS100 est inférieure à celle des suspensions aqueuses, leurs valeurs de conductivité thermique sont près du double de celle des suspensions de NBC dans l'huile HS100. Il serait donc intéressant d'en étudier les propriétés électriques afin de déterminer si elles conduisent ou non l'électricité.

Finalement, bien que les tests de thermographie infrarouge soient encore à l'état préliminaire et aient besoin d'être raffinés, des phénomènes intéressants ont pu être observés. Bien que les mesures de conductivité thermique soient supérieures pour les émulsions, les observations par IR montrent que non seulement la chaleur ne suit pas un chemin préférentiel, mais elle ne diffuse que très peu dans les émulsions. Le même phénomène est aussi observé pour la suspension malgré qu'elle possède une conductivité thermique supérieure à celle de l'huile pure. En effet, lors des essais, plutôt que d'observer une diffusion de la chaleur dans l'émulsion eau/HS100, cette-dernière s'est mise à bouillir vers 80 °C. Intrigués par ce phénomène, la plage de températures pour cette émulsion a été élargie jusqu'à près de 115 °C. Aucun chemin préférentiel de diffusion de la chaleur n'a pu être observé malgré tout. Une analyse plus détaillée de ces résultats sera réalisée avec de la modélisation.

Plusieurs problèmes et difficultés ont fait surface au cours de ce projet. Les paragraphes suivants présenteront donc ces difficultés et ce qui a été fait pour les surmonter. Ces difficultés ont été rencontrés à des moments variés, que ce soit lors de l'étude des propriétés des émulsions ou encore lors de leur préparation.

Tout d'abord, lors de la préparation des émulsions, l'ajout trop rapide de la phase dispersée entraîne une inversion catastrophique de phase, puis un bris de l'émulsion. L'ajout plus lent de ce même volume de phase dispersée a cependant permis la production d'émulsions stables plus concentrées sans observer d'inversion catastrophique.

Une seconde difficulté a été rencontré lors de la préparation des pastilles de poudre de NB pour les mesures d'angle de contact. Lors de la préparation des pastilles, les particules ont adhéré aux équipements plutôt que de former une surface compacte lisse. Diverses méthodes ont été tentées pour contourner ce problème. L'insertion de minces feuilles de différents polymères, pour lesquelles les particules n'ont pas d'affinité, a été tenté, mais sans succès. L'utilisation de lamelles de verre a aussi été tenté, mais les particules ont encore une fois adhéré à la surface. Les tests

d'affinité préférentielle pour les différents fluides présentés à la **Section 4.3** ont donc été développés en guise d'analyse qualitative alternative.

Des problèmes ont été rencontrés avec les particules de NB, de NBC et d'oxyde de fer (OF) lors de la préparation des émulsions. Les particules d'OF étant excessivement hydrophobes n'ont pas pu être dispersées dans l'eau, elles remontaient le long de la tige de l'homogénéiseur lorsque cette manipulation a été tentée. Quant aux particules de NB et de NBC, elles se sont montrées particulièrement adhérentes sur les surfaces métalliques, ainsi que le verre. Le nettoyage des instruments de mélange avec de l'eau et du savon n'était pas efficace, il a donc fallu utiliser de l'éthanol ou du toluène. Les particules ayant une affinité particulière pour ces liquides, plusieurs nettoyages avec des liquides étaient néanmoins nécessaires pour complètement nettoyer les appareils utilisés.

L'observation des émulsions en microscopie s'est accompagnée de nombreux défis. Tout d'abord, les particules de NB sont d'un blanc opaque qui réfléchit la lumière. Il a donc été nécessaire de diluer les émulsions pour en faire l'observation. Dans le cas des particules de noir de carbone (NC) et d'OF, l'observation en microscopie d'émulsions stabilisées par ces particules s'est avérée difficile en raison de leur forte opacité. La préparation d'émulsions possédant une concentration en particules plus faible permet de limiter la quantité de particules en suspension et facilite donc les observations en microscopie.

Lors de la prise d'images en microscopie, la manipulation des émulsions peut causer un bris de l'émulsion observée. Ainsi, le volume d'émulsion observé est prélevé et déposé à l'aide d'une spatule plutôt qu'une pipette. Pour certaines émulsions, le mouvement causé par la dilution a entraîné le bris de l'émulsion observée. Pour éviter cela, une goutte de phase continue est d'abord placée sur la plaque et le volume d'émulsion est ajouté ensuite. Lorsque cela ne suffisait pas cependant, un focus préliminaire a été fait avant de poser l'émulsion sur la plaque afin de minimiser le temps nécessaire pour faire le focus. Puis, lorsque des signes de bris évidents étaient observés, une nouvelle goutte d'émulsion était placée sur la plaque, puis observée.

Finalement, plusieurs problèmes ont été rencontrés lors des tests de thermographie IR. La calibration de la caméra thermique a présenté un premier défi. La valeur d'émissivité étant inconnue pour les émulsions et les suspensions, la température a été mesurée pour une surface et la valeur d'émissivité a ensuite été modifiée jusqu'à ce que la température indiquée par la caméra

corresponde à la température mesurée. D'autres problèmes ont été rencontrés suite à la conception du porte-échantillon. L'élément chauffant utilisé possédait une surface collante. Le porte-échantillon étant fait en silicium lisse, la surface collante n'y adhérait pas. Des attaches rigides ont donc été faites afin de maintenir l'élément chauffant en place. Les thermocouples #2 et #3 qui étaient maintenus en place à l'aide de ruban adhésif noir ont décollé au cours de l'un des essais. Il a été envisagé de faire des orifices directement dans le porte-échantillon pour les y insérer, mais cela n'a pas pu être fait faute d'outils adéquats.

Un prochain défi pour le développement d'un fluide de refroidissement pour l'électronique de pointe basé sur des émulsions de Pickering consisterait à développer une formulation d'émulsion concentrée, soit une émulsion dont la phase dispersée représente un minimum de 70 % volumique de l'émulsion. Pour les émulsions les plus concentrées réalisées dans le cadre de ce projet, le volume de phase dispersée représente 60 % de l'émulsion. Trouver un moyen de repousser cette limite à 70 %, et donc de l'inversion de phase catastrophique observée au-delà de 60 % vol., représente un prochain défi intéressant à surmonter.

Pour être en mesure de contrôler les propriétés thermiques des prochains fluides développés, d'autres défis restent à surmonter. Il sera d'abord nécessaire de comprendre de quelle façon la chaleur se propage dans un matériau composite, notamment lorsque l'aire interfaciale spécifique est très grande. Les émulsions présentent une multitude d'interfaces fluide-solide et solide-solide. Il faudra donc s'intéresser au transfert de chaleur à ces interfaces. Une meilleure compréhension de la façon dont s'effectue le transfert de chaleur dans un matériau composite pourrait d'ailleurs permettre d'en faire la modélisation dans une émulsion.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Ce chapitre souligne les contributions principales de ce projet, ses limites et propose des pistes de recherche potentielles dans le cadre de projets futurs.

Au cours des recherches documentaires, aucune émulsion de type H/H stabilisée par du NB n'a été répertoriée dans la littérature. Or, deux formulations d'émulsions de ce type ont été produites dans le cadre de ce projet de recherche, soit une émulsion d'huile de silicone 100 cSt dans l'huile de paraffine et une émulsion d'huile minérale dans l'huile de silicone 100 cSt stabilisées toutes deux par des particules de NBC. Par ailleurs, une émulsion de type H/H d'huile de paraffine dans l'huile de silicone 100 cSt stabilisée par des particules d'OF a été produite bien qu'aucune émulsion de ce type n'ait été répertoriée dans la littérature.

De plus, les propriétés thermiques et la conductivité thermique des émulsions de Pickering sont peu étudiées dans la littérature. Ce projet s'est intéressé à l'impact des fluides et particules utilisés, à la composition des émulsions, ainsi qu'à l'effet de la concentration en particules sur la conductivité thermique des émulsions.

L'analyse structurale des émulsions a englobé l'observation qualitative de la quantité de particules en suspension, l'agencement des gouttelettes d'émulsions et à la mesure de la taille des gouttelettes. Ainsi, une structure commune a été observée pour les diverses émulsions : un réseau de particules et de gouttelettes de petites tailles reliant de plus grosses gouttelettes entre elles. De plus, la taille des gouttelettes diminue, avec davantage de particules en suspension dans la phase continue, lorsque la concentration en particules augmente. La polarité et la tension interfaciale entre les fluides a aussi un impact sur la taille des gouttelettes d'émulsion. Il serait intéressant d'observer de quelle façon se positionnent les feuillets de NB et de NBC à l'interface d'une gouttelette.

Par après, bien que des émulsions H/H stabilisées par des particules de NBC et d'OF aient été produites, aucune émulsion concentrée de ce type n'a été réalisée, soit des émulsions dont la phase continue représente moins de 30 % volumique de l'émulsion. La composition maximale obtenue pour la phase dispersée a atteint 55 à 60% - soit la limite inférieure de ce qui est considéré comme une émulsion concentrée. Au-delà de ces valeurs, une inversion catastrophique de phase a été observée, qui ne permet pas la formation d'émulsions stables au-delà de ce seuil.

Les mesures de conductivité thermique ont permis d'observer des tendances pour la conductivité thermique des émulsions. Ainsi, pour une émulsion d'eau dans l'huile de silicone 100 cSt stabilisées par 4 % $\frac{m}{v}$ de particules de NBC, la conduction thermique (entre 35 et 60 % volumiques de phase dispersée) augmente de façon linéaire, de $0.334 \frac{W}{m \cdot k}$ à $0.450 \frac{W}{m \cdot k}$, ce qui correspond exactement à la moyenne pondérée des conductivités thermiques des fluides purs. Les conductivités thermiques mesurées étaient donc toujours intermédiaires à celles des fluides purs.

Ces études ont aussi révélé que la conductivité thermique des émulsions et des suspensions dans les huiles augmente de façon linéaire, tandis qu'une évolution de tendance quadratique est observée pour les suspensions aqueuses. Ainsi, l'émulsion d'eau dans l'huile de silicone 100 cSt (50/50 % vol.) présente une conductivité thermique de $0.506 \frac{W}{m \cdot k}$ à 10 % $\frac{m}{v}$ en NBC, soit près du double de $0.260 \frac{W}{m \cdot k}$, la conductivité de la suspension de 10 % $\frac{m}{v}$ de NBC dans l'huile de silicone 100 cSt. Les valeurs obtenues pour les émulsions restent cependant intermédiaires aux conductivités thermiques des suspensions dans les fluides purs.

Voici quelques recommandations et nouvelles voies de recherche suggérées :

- La calcination du NB a pour effet d'ajouter des groupements -OH en périphérie des feuillets. Il serait pertinent d'étudier l'impact de ces groupements sur les interactions entre les feuillets de NBC.
- Dans le cadre de recherches futures, il serait recommandé d'observer de quelle façon se positionnent les feuillets de NB et de NBC à l'interface d'une gouttelette.
- Il serait pertinent d'évaluer la conductivité électrique et les propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par le NBC en fonction de la concentration en particules et de la composition de l'émulsion.
- Un intérêt de recherche futur consisterait à mesurer la conductivité thermique et électrique des émulsions stabilisées par le NC et l'OF préparées dans le cadre de ce projet.
- De futurs projets pourraient consister à développer davantage de systèmes pour lesquels des particules d'OF et de NC permettent la formation d'émulsions de Pickering, et d'en comparer les propriétés thermiques et électrique, ainsi que la structure avec des émulsions stabilisées par du NB.

- Il serait intéressant de développer un protocole permettant la production d'émulsions H/H concentrées, puis d'en étudier la structure, les propriétés thermiques et électriques.
- Des chercheurs ont rapporté que certaines émulsions de types E/H se sont avérées isolantes électriques. Il serait donc recommandé d'étudier les propriétés électriques des émulsions E/H produites afin de voir si elles conduisent ou non l'électricité.
- Il faudrait s'intéresser à essayer de comprendre de quelle façon se produit le transfert de chaleur au niveau structural dans les émulsions.
- Les tests de thermographie infrarouge étant très préliminaires, il faudrait peaufiner les protocoles et de refaire ces tests.
- Les tests en thermographie infrarouge, combinés à des mesures de conductivité thermique additionnelles, pourraient être utilisés pour modéliser les échanges de chaleur dans les émulsions, puis pour en tirer des valeurs de conduction et de diffusivité thermique.

RÉFÉRENCES

- [1] L. Gouzenes, «Des composants électroniques toujours plus petits et performants,» *Annales des mines - Réalités industrielles*, p. 32-35, Mai 2009.
- [2] S. Krishnan, S. V. Garimella, G. M. Chrysler et R. V. Mahajan, «Towards a thermal Moore's law,» *IEEE Transactions on advanced packaging*, vol. 30, n°3, p. 462-474, 2007.
- [3] E. Laloya, Ó. Lucía, H. Sarnago et J. M. Burdío, «Heat Management in Power Converters: From State of the Art to Future Ultrahigh Efficiency Systems,» *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 31 (11), p. 7896-7908, Novembre 2016.
- [4] R. J. Hannemann, «Thermal control of electronics: Perspectives and prospects,» 1er Mai 2003. [En ligne]. Disponible: https://www.researchgate.net/publication/37597990_Thermal_control_of_electronics_Perspectives_and_prospects.
- [5] T. W. Kenny, K. E. Goodson, J. G. Santiago, E. Wang, J.-M. Koo, L. Jiang, E. Pop, S. Sinha, L. Zhang, D. Fogg, S. Yao, R. Flynn, C.-H. Chang et C. H. Hidrovo, «ADVANCED COOLING TECHNOLOGIES FOR MICROPROCESSORS,» *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, vol. 16 (1), p. 301-313, 2006.
- [6] S. M. Sohel Murshed, «Introductory Chapter: Electronics Cooling—An Overview,» chez *Electronics Cooling*, IntechOpen, 2016, p. 1-10.
- [7] W.-R. Canders, J. Hoffmann et M. Henke, «Cooling Technologies for High Power Density Electrical Machines for Aviation Applications,» *Energies*, vol. 12, n°23, p. 4579 - 4602, 2019.
- [8] S. Aït-El-Hadj, «La deuxième vague du troisième système technologique,» chez *Le système technologique contemporain*, Éditions ISTE, 2018, p. 103-136.

- [9] S. V. Garimella, T. Persoons, J. A. Weibel et V. Gektin, «Electronics Thermal Management in Information and Communications Technologies: Challenges and Future Directions,» *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, vol. 7 (8), p. 1191-1205, 28 septembre 2016.
- [10] R. Azizian, «Nanofluids in Electronics Cooling Applications,» 4 octobre 2017. [En ligne]. Disponible: <https://www.qats.com/cms/2017/10/04/nanofluids-electronics-cooling-applications/>.
- [11] N. Sönnichsen, «Top 20 countries in primary energy consumption in 2019,» Juin 2020. [En ligne]. Disponible: <https://www.statista.com/statistics/263455/primary-energy-consumption-of-selected-countries/>. [Accès le 10 Octobre 2020].
- [12] Enerdata, «Total energy consumption,» 2020. [En ligne]. Disponible: <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>. [Accès le 10 Octobre 2020].
- [13] Systemex Energies, «Integrated innovation chain: New high-performance cooling technology for microelectronics,» 30 Mai 2018. [En ligne]. Disponible: https://systemexenergies.ca/en/news-and-publications/news/new-high-performance-cooling-technology/?fbclid=IwAR1FS76Q273fru5LGChhZSBknOdMnUJb_7pUdoNetILjZCJBsiwSfS20K1M.
- [14] I. Mudawar, «DIRECT-IMMERSION COOLING FOR HIGH POWER ELECTRONIC CHIPS,» chez *Intersociety Conference on Thermal Phenomena in Electronic Systems*, Austin, 1992.
- [15] C. H. Amon, «Thermal Management of High Heat Flux Devices (EDIFICE): Embedded droplet impingement for integrated cooling of electronics,» chez *Thermal Sciences 2000. Proceedings of the International Thermal Science Seminar*, Slovénie, 2000.

- [16] M. A. Ebadian et C.-X. Lin, «A Review of High-Heat-Flux Heat Removal Technologies,» *Journal of Heat Transfer*, vol. 133 (11), p. 110801 (11 pages), 1er novembre 2011.
- [17] S. C. Mohapatra, «An Overview of Liquid Coolants for Electronics Cooling,» 1er mai 2006. [En ligne]. Disponible: <https://www.electronics-cooling.com/2006/05/an-overview-of-liquid-coolants-for-electronics-cooling/#>.
- [18] Y. Wang, Q. Luo et X. Chen, «Advanced Electronic Cooling Technologies,» *1st Asia Pacific Conference on Postgraduate Research in Microelectronics and Electronics, PrimeAsia 2009*, 1er novembre 2009.
- [19] M. Baudin, «Liquide Caloporteur,» 1er Avril 2013. [En ligne]. Disponible: http://mbaudin.free.fr/antigel/liquide_caloporteur.pdf.
- [20] C. Marvillet, «Fluides caloporteurs - Propriétés,» 10 Juillet 2015. [En ligne]. Disponible: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/fluidehttps://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/fluides-controle-et-isolation-thermiques-42595210/fluides-caloporteurs-be9571/>.
- [21] LYTRON, «MEILLEURS FLUIDES CALOPORTEURS POUR LE REFROIDISSEMENT LIQUIDE,» 2018. [En ligne]. Disponible: <http://www.lytron.fr/Outils-et-references-techniques/Remarques-concernant-lapplication/Meilleurs-fluides-caloporteurs-pour-le-refroidissement-liquide>. [Accès le 23 novembre 2018].
- [22] B. Radian, «Appendix A : Common parameters, units and conversion factors,» chez *Industrial Power Systems with Distributed and Embedded Generation*, Institution of Engineering and Technology, 2019, p. 593-597.
- [23] Engineering ToolBox, «Water - Thermal Conductivity,» 2018. [En ligne]. Disponible: https://www.engineeringtoolbox.com/water-liquid-gas-thermal-conductivity-temperature-pressure-d_2012.html.

- [24] M. Baudin, «Fiche technique : Liquide Caloporeur,» 1er Avril 2013. [En ligne]. Disponible: http://mbaudin.free.fr/antigel/liquide_caloporeur.pdf.
- [25] Engineering Toolbox, «Thermal Conductivities of some common Liquids,» 2008. [En ligne]. Disponible: https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-liquids-d_1260.html.
- [26] Thermtest Instruments, «THERMAL CONDUCTIVITY OF ETHYLENE GLYCOL-WATER MIXTURES,» Août 2018. [En ligne]. Disponible: <https://thermtest.com/thermal-conductivity-ethylene-glycol-water-mixtures>.
- [27] MEGlobal, «Ethylene Glycol: Product Guide,» Décembre 2013. [En ligne]. Disponible: <https://www.meglobal.biz/wp-content/uploads/2019/01/Monoethylene-Glycol-MEG-Technical-Product-Brochure-PDF.pdf>.
- [28] J. Wilson, «Antifreeze Coolants,» Février 2009. [En ligne]. Disponible: <https://www.electronics-cooling.com/2009/02/antifreeze-coolants/>.
- [29] S. K. Elam, I. Tokura, K. Saito et R. A. Altenkirch, «Thermal conductivity of crude oils,» *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 2, n°1, p. 1-6, 1989.
- [30] W. Bock, «Hydraulic Oils,» chez *Lubricants and Lubrication*, 3e éd., John Wiley & Sons, 2017, p. 345-420.
- [31] B. Geueke, «Dossier – Mineral oil hydrocarbons,» Juin 2017. [En ligne]. Disponible: https://www.foodpackagingforum.org/fpf-2016/wp-content/uploads/2017/06/FPF_Dossier12_mineral-oil-hydrocarbons.pdf.
- [32] J. Xu, B. Yang et B. Hammouda, «Thermal conductivity and viscosity of self-assembled alcohol/polyalphaolefin nanoemulsion fluids,» *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, n°1, p. 274-279, 2011.

- [33] CLEARCO, «LOW VISCOSITY SILICONE FLUIDS,» 2015. [En ligne]. Disponible: <http://www.clearcoproducts.com/low-viscosity-silicone-fluids-for-control-and-measurement.html>.
- [34] CLEARCO, «PSF-100cSt Silicone Heat Transfer Fluid,» 2015. [En ligne]. Disponible: <http://www.clearcoproducts.com/pdf/heat-transfer-fluids/NP-PSF-100cSt%20Silicone%20Heat%20Transfer%20Fluid.pdf>.
- [35] CLEARCO, «HIGH VISCOSITY PURE SILICONE FLUIDS FOR USE IN FLOW CONTROL, TEMPERATURE CONTROL, PRESSURE CONTROL, MOTION CONTROL, AND VIBRATION CONTROL INSTRUMENTS, GAUGES & SENSORS,» 2015. [En ligne]. Disponible: <http://www.clearcoproducts.com/high-viscosity-silicone-fluids-for-control-and-measurement.html>.
- [36] Hot Disk, «Thermal Conductivity of Silicone Oil – Polydimethylsiloxane,» 2020. [En ligne]. Disponible: <https://www.hotdiskinstruments.com/applications/thermal-conductivity-silicone-oil/#:~:text=The%20thermal%20conductivity%20of%20silicon,K%20%40%2020%20%C2%B0C..>
- [37] CLEARCO , «SILICONE FLUIDS FOR FLOW CONTROL, TEMPERATURE CONTROL, PRESSURE CONTROL, MOTION CONTROL, AND VIBRATION CONTROL INSTRUMENTS, GAUGES & SENSORS,» 2015. [En ligne]. Disponible: <http://www.clearcoproducts.com/silicone-fluids-for-control-and-measurement.html>.
- [38] B. Shantheyanda, S. Dutta, K. Coscia et D. Schiemer, «Tech Brief – Low Electrical Conductivity Liquid Coolants for Electronics Cooling,» Décembre 2015. [En ligne]. Disponible: <https://www.electronics-cooling.com/2015/12/tech-brief-low-electrical-conductivity-liquid-coolants-for-electronics-cooling/>.

- [39] J. Fal et G. Zyla, «Experimental studies on viscosity, thermal and electrical conductivity of aluminum nitride–ethylene glycol (AlN–EG) nanofluids,» *Thermochimica Acta*, vol. 637, p. 11-16, Août 2016.
- [40] M. Rafiqul Islam, B. Shabani et G. Rosengarten, «Electrical and thermal conductivities of 50/50 water-ethylene glycol based TiO₂ nanofluids to be used as coolants in PEM fuel cells,» *Energy Procedia*, vol. 110, p. 101-108, 2017.
- [41] J. Fal, M. Wanic, G. Budzik, M. Oleksy et G. Zyla, «Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Silicon Oxide–Lignin Hybrid Particles,» *Nanomaterials*, vol. 9, n°7, p. 1008-1023, Juillet 2019.
- [42] B. Cucic et M. Marković, «Transformer Lifetime Management through Solid and Liquid Insulation Assessment,» chez *Euro TechCon 2018*, Zagreb, 2018.
- [43] SigmaAldrich, «Perfluorodecalin,» 2020. [En ligne]. Disponible: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/p9900?lang=en®ion=US>.
- [44] Wikipédia, «FC-75,» 14 Juin 2017. [En ligne]. Disponible: <https://en.wikipedia.org/wiki/FC-75>. [Accès le 8 Août 2020].
- [45] PubChem, «Fluorinert(R) FC-40,» 2019. [En ligne]. Disponible: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/57369719#:~:text=Fluorinert\(R\)%20FC%2D40%20%7C%20C10HF22N%20%2D%20PubChem](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/57369719#:~:text=Fluorinert(R)%20FC%2D40%20%7C%20C10HF22N%20%2D%20PubChem).
- [46] R. E. Simons, «Direct liquid immersion cooling for high power density microelectronics,» Mai 1996. [En ligne]. Disponible: <https://www.electronics-cooling.com/1996/05/direct-liquid-immersion-cooling-for-high-power-density-microelectronics/>. [Accès le Décembre 2021].

- [47] C. A. Nieto de Castro et S. M. Sohel Murshed, «A critical review of traditional and emerging techniques and fluids for electronics cooling,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, p. 821-833, Octobre 2017.
- [48] W. Yu, D. M. France, J. L. Routbort et S. U. S. Choi, «Review and Comparison of Nanofluid Thermal Conductivity and Heat Transfer Enhancements,» *Heat Transfer Engineering*, vol. 29, n°5, p. 432-460, 2011.
- [49] V. A. Primo, B. García et R. Albarracín, «Enhancing transformer liquid insulation with nanodielectric fluids: State of the art and future trends,» chez *ARWtr2016 - Advanced Research Workshop on Transformers*, Île de la Toja, Espagne, 2016.
- [50] C. A. Nieto de Castro et S. M. Sohel Murshed, «Superior thermal features of carbon nanotubes-basednanofluids – A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 37, p. 155 - 167, 2014.
- [51] J. França, M. Lopes, F. Santos, M. Lourenço, S. Sohel Murshed et C. Nieto de Castro, «Enhanced thermal conductivity and heat capacity of carbon nanotubes-ionano-fluids,» *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 62, p. 34-39, 2012.
- [52] K. Landfester, «Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions,» *Annual Review of Materials Research*, vol. 36, p. 231-279, Mars 2006.
- [53] F. Leal-Calderon et V. Schmitt, «Solid-stabilized emulsions,» *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 13, p. 217-227, 2008.
- [54] Aroma-Zone, «TENSIOACTIF MOUSSE DE SUCRE SANS PALME,» 2021. [En ligne]. Disponible: <https://www.aroma-zone.com/info/fiche-technique/tensioactif-mousse-de-sucré-aroma-zone>.
- [55] R. Aveyard, B. P. Binks et J. H. Clint, «Emulsions stabilised solely by colloidal particles,» *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. %1 de %2100-102, p. 503-546, 2003.

- [56] Y. Chevalier et M.-A. Bolzinger, «Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 439, p. 23-34. doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.02.054, 20 Décembre 2013.
- [57] A. M. Tawfeek, A. K. F. Dyab et H. A. Al-Lohedan, «Synergetic Effect of Reactive Surfactants and Clay Particles on Stabilization of Nonaqueous Oil-in-Oil (o/o) Emulsions,» *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 35, p. 265-272, 2014.
- [58] L. Ridel, (Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France), 2015.
- [59] Y. Yang, Z. Fang, X. Chen, W. Zhang, Y. Xie, Y. Chen, Z. Liu et W. Yuan, «An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications,» *Frontiers in Pharmacology*, vol. 8, n°287, 23 Mai 2017.
- [60] Centre de Recherche Paul Pascal, «Interfaces et émulsions,» 2014. [En ligne]. Disponible: <http://www.crpp-bordeaux.cnrs.fr/spip.php?article1058&lang=fr>.
- [61] Y. He, F. Wu, X. Sun, R. Li, Y. Guo, C. Li, L. Zhang, F. Xing, W. Wang et J. Gao, «Factors that Affect Pickering Emulsions Stabilized by Graphene Oxide,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, n°11, p. 4843-4855, Mai 2013.
- [62] K. Chen, G. Yu, F. He, Q. Zhou, D. Xia, J. Li et Y. Feng, «A pH-responsive emulsion stabilized by alginate-grafted anisotropic silica and its application in the controlled release of -cyhalothrin,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 176, p. 203-213, 2017.
- [63] B. P. Binks, «Particles as surfactants - similarities and differences,» *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 7, p. 21-41, Mars 2002.
- [64] T. Zhang, A. Davidson, S. L. Bryant et C. Huh, «Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Applications in Enhanced Oil Recovery,» chez *Proceedings - SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 2010.

- [65] B. P. Binks, «Colloidal Particles at a Range of Fluid–Fluid Interfaces,» *Langmuir*, vol. 33, n°28, p. 6947-6963, 2017.
- [66] È. Tsabet et L. Fradette, «Effect of the properties of oil, particles, and water on the production of Pickering emulsions,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 97, p. 9-17, 2015.
- [67] T. Kawanami, K. Togashi, K. Fumoto, S. Hirano, P. Zhang, K. Shirai et S. Hirasawa, «Thermophysical properties and thermal characteristics of phase change emulsion for thermal energy storage media,» *Energy*, vol. 117, p. 562-568, Décembre 2016.
- [68] C. Jiménez-Saelices, B. Seantier, Y. Grohens et I. Capron, «Thermal Superinsulating Materials Made from Nanofibrillated Cellulose-Stabilized Pickering Emulsions,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, n°18, p. 16193-16202, 2018.
- [69] H. Katepalli, V. T. John, A. Tripathi et A. Bose, «Microstructure and rheology of particle stabilized emulsions: Effects of particle shape and inter-particle interactions,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 485, p. 11-17, Janvier 2017.
- [70] A. San Miguel et S. H. Behrens, «Influence of nanoscale particle roughness on the stability of Pickering emulsion,» *Langmuir*, vol. 28, n°33, p. 12038-12043, Août 2012.
- [71] B. P. Binks et S. O. Lumsdon, «Effects of Oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, n°13, p. 2959-2967, 2000.
- [72] P. Taylor, «Ostwald ripening in emulsions,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 75, n°2, p. 107-163, Avril 1998.
- [73] Z. Rozynek, R. Bielas et A. Józefczak, «Efficient formation of oil-in-oil Pickering emulsions with narrow size distributions by using electric fields,» *Soft Matter*, vol. 14, n°24, p. 5140-5149, 2018.

- [74] J. A. Rodrigues et B. P. Binks, «Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil,» *Langmuir*, vol. 19, n°12, p. 4905-4912, 2003.
- [75] A. Taherpour et A. Hashemi, «A novel formulation of the pickering emulsion stabilized with silica nanoparticles and its thermal resistance at high temperatures,» *JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 39, n°12, p. 1710-1720, 2018.
- [76] M. A. Fernandez-Rodriguez, B. P. Binks, M. A. Rodriguez-Valverde, M. A. Cabrerizo-Vilchez et R. Hidalgo-Alvarez, «Particles adsorbed at various non-aqueous liquid-liquid interfaces,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 247, p. 208-222, Septembre 2017.
- [77] S. O. Lumsdon et B. P. Binks, «Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica,» *Langmuir*, vol. 16, n°6, p. 2539-2547, Janvier 2000.
- [78] Z. Zao, W. Liu, Z. Liu, P. Ding et H. Li, «Phase inversion of TiO₂ nanoparticle stabilized emulsions of alkenyl succinic anhydride,» *Chemical Engineering Science*, vol. 87, n°14, p. 246-257, 2013.
- [79] T. D. Gamot, A. R. Bhattacharyya, T. Sridhar, A. J. Fulcher, F. Beach, R. F. Tabor et M. Majumder, «Enhanced Thermal Conductivity of High Internal Phase Emulsions with Ultra-Low Volume Fraction of Graphene Oxide,» *Langmuir*, vol. 35, n°7, p. 2738-2746, 2019.
- [80] T. Sharma, G. S. K. Kumar, B. H. Chon et J. Sangway, «Thermal Stability of Oil-in-Water Pickering Emulsion in the Presence of Nanoparticle, Surfactant and Polymer,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 22, p. 324-334, Février 2015.
- [81] S. Tao, H. Jiang, R. Wang, C. Yang, Y. Li et T. Ngai, «Ultra-stable Pickering emulsion stabilized by a natural particle bilayer,» *Chemical Communications*, vol. 56, n°90, p. 14011-14014, 2020.

- [82] M. Reyjal, J. R. Tavares, N. Virgilio et L. Fradette, «Is the Maxwell–Garnett Continuum Model Valid To Predict the Thermal Conductivity of Particle-Stabilized (Pickering) Emulsions?», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n°13, p. 4962-4966, 2013.
- [83] R. H. Wang et J. G. Knudsen, «Thermal Conductivity of Liquid-Liquid Emulsions», *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 50, n°11, p. 1667-1670, 1958.
- [84] P. S. Puri et J. M. deMan, «Thermal Conductivity of Liquid-Liquid Emulsions», *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, vol. 10, n°1, p. 49-52, Janvier 1977.
- [85] V. G. Kucherov, «Thermal Conductivity of Water-in-Oil Emulsions», *Technical Physics*, vol. 65, n°12, p. 1943-1947, 2020.
- [86] A. Zakinyan et I. Arefyev, «Thermal conductivity of emulsion with anisotropic microstructure induced by external field», *Colloid and Polymer Science*, vol. 298, n°8, p. 1063-1076, Mai 2020.
- [87] C-Therm Technologies Ltd., «Measuring the Thermal Conductivity and Effusivity of Cosmetic Emulsion», 3 Juin 2019. [En ligne]. Disponible: <https://ctherm.com/resources/newsroom/blog/cosmetic-emulsion-thermal-conductivity/>.
- [88] Q. Zhao, W. Yang, H. Zhang, F. He, H. Yan, R. He, K. Zhang et J. Fan, «Graphene oxide Pickering phase change material emulsions with high thermal conductivity and photo-thermal performance for thermal energy management», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 575, p. 42-49, Août 2019.
- [89] M. Chiesa, J. Garg, Y. T. Kang et G. Chen, «Thermal conductivity and viscosity of water-in-oil nanoemulsions», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 326, n°1, p. 67-72, 2008.

- [90] S. Arditty, *Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales*, (Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 Sciences et Technologies, Talence, France), 2004.
- [91] S. Simon, S. Theiler, A. Knudsen, G. Øye et J. Sjöblom, «Rheological Properties of Particle-Stabilized Emulsions,» *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 31, n°5, p. 632-640, 2010.
- [92] B. P. Binks et A. T. Tyowua, «Oil-in-oil emulsions stabilised solely by solid particles,» *Soft Matter*, vol. 12, n°3, p. 876-887, 2016.
- [93] B. Rodier, A. de Leon, C. Hemmingsen et E. Pentzer, «Controlling Oil-in-Oil Pickering-Type Emulsions Using 2D Materials as Surfactant,» *ACS Macro Letters*, vol. 6, n°11, p. 1201-1206, 2017.
- [94] B. J. Rodier, A. de Leon, C. Hemmingsen et E. Pentzer, «Polymerizations in oil-in-oil emulsions using 2D nanoparticle surfactants,» *Polymer Chemistry*, vol. 9, n°13, p. 1547-1550, Avril 2018.
- [95] G. R. Bhimanapati, N. R. Glavin et J. A. Robinson, «Chapter Three - 2D Boron Nitride: Synthesis and Applications,» chez *Semiconductors and Semimetals*, vol. 95, Academic Press Inc., Éd., 2016, p. 101-147.
- [96] D. G. Ortiz, C. Pochat-Bohatier, J. Cambedouzou, S. Balme, M. Bechelany et P. Miele, «Inverse Pickering Emulsion Stabilized by Exfoliated Hexagonal-Boron Nitride (h-BN),» *LANGMUIR*, vol. 33, n°46, p. 13394-13400. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b03324, 2017.
- [97] Wikipédia, «Boron nitride,» 19 Août 2019. [En ligne]. Disponible: https://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride.
- [98] D. G. Ortiz, C. Pochat-Bohatier, J. Cambedouzou, M. Bechelany et P. Miele, «Pickering emulsions stabilized with two-dimensional (2D) materials: A comparative study,» *Colloids*

and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 563, n°2, p. 183-192, 2019.

- [99] Nanostructured & Amorphous Materials Inc., «Boron Nitride Nanoplates (BN, 99.5+%, 100 nm),» 2021. [En ligne]. Disponible: <https://www.nanoamor.com/inc/sdetail/55298>.
- [100] A. Rabinkin, A. E. Shapiro et M. Boretius, «Brazing of diamonds and cubic boron nitride,» chez *Advances in Brazing: Science, Technology and Applications*, S. D. P., Éd., Woodhead Publishing, 2013, p. 160-193.
- [101] READE, «Wurtzite Boron Nitride (w-BN),» 2018. [En ligne]. Disponible: <https://www.reade.com/products/wurtzite-boron-nitride-w-bn>.
- [102] X. Jiang, P. Ma, F. You, C. Yao, J. Yao et F. Liu, «A facile strategy for modifying boron nitride and enhancing its effect on the thermal conductivity of polypropylene/polystyrene blends,» *RSC Advances*, vol. 8, n°56, p. 32132-32137, 2018.
- [103] C.-G. Yin, Y. Ma, Z.-J. Liu, J.-C. Fan, P.-H. Shi, Q.-J. Xu et Y.-L. Min, «Multifunctional boron nitride nanosheet/polymer composite nanofiber membranes,» *Polymer*, vol. 162, p. p. 100-107, 2019.
- [104] J. Wang, Y. Wu, Y. Xue, D. Liu, X. Wang, X. Hu, Y. Bando et W. Lei, «Super-compatible functional boron nitride nanosheets/polymer films with excellent mechanical properties and ultra-high thermal conductivity for thermal management,» *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, n°6, p. 1363-1369, 2018.
- [105] K. Yang, Y. Y. Kang, H. j. Ahn, D.-G. Kim, N. K. Park, S. Q. Choi, J. C. Won et Y. H. Kim, «Porous boron nitride/polyimide composite films with high thermal diffusivity and low dielectric properties via high internal phase Pickering emulsion method,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 82, p. 173-179, 2020.

- [106] K. Kim et J. Kim, «Core-shell structured BN/PPS composite film for high thermal conductivity with low filler concentration,» *Composites Science and Technology*, vol. 134, p. p. 209-216, 2016.
- [107] D. G. Ortiz, C. Pochat-Bohatier, S. Gassara, J. Cambedouzou, M. Bechelany et P. Miele, «Development of novel h-BNNS/PVA porous membranes: Via Pickering emulsion templating,» *Green Chemistry*, vol. 20, n°4, p. p. 4319-4329, 2018.
- [108] R. Wang, H. Cheng, Y. Gong, F. Wang, X. Ding, R. Hu, X. Zhang, J. He et X. Tian, «Highly Thermally Conductive Polymer Composite Originated from Assembly of Boron Nitride at an Oil–Water Interface,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, n°45, p. 42818-42826, 2019.
- [109] N. Barhemmati-Rajab, T. Mahadevan, J. Du et W. Zhao, «Thermal transport properties enhancement of paraffin via encapsulation into boron nitride nanotube: a molecular dynamics study,» *MRS Communications*, vol. 10, n°3, p. 475-481, 2020.
- [110] X. Leng, C. Xiao, L. Chen, Z. Su, K. Zheng, X. Zhang et X. Tian, «An efficient approach for constructing 3-D boron nitride networks with epoxy composites to form materials with enhanced thermal, dielectric, and mechanical properties,» *High Performance Polymers*, vol. 31, n°3, p. p. 350-358, 2019.
- [111] W. Yang, L. Zhang, Y. Guo, Z. Jiang, F. He, C. Xie, J. Fan, J. Wu et K. Zhang, «Novel segregated-structure phase change materials composed of paraffin@graphene microencapsules with high latent heat and thermal conductivity,» *Journal of Materials Science*, vol. 53, n°4, p. 2566-2575, 2018.
- [112] A. Yazdan, J. Wang, C.-W. Nan et L. Li, «Rheological Behavior and Thermal Conductivities of Emulsion-Based Thermal Pastes,» *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, n°3, p. 2100-2109, 2020.

- [113] Techno-Science, «Conduction thermique - Définition et Explications,» 2004. [En ligne]. Disponible: <https://www.techno-science.net/definition/3360.html>.
- [114] University of Cambridge, «Introduction to conduction,» Avril 2013. [En ligne]. Disponible: https://www.doitpoms.ac.uk/tplib/thermal_electrical/intro_equations.php.
- [115] F. Legrand, «Conduction thermique,» 2014. [En ligne]. Disponible: <https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/thermo/conduction2/conduction2.html>.
- [116] Wikipédia, «Conduction thermique,» 7 Janvier 2021. [En ligne]. Disponible: https://fr.wikipedia.org/wiki/Conduction_thermique#Conduction_en_r%C3%A9gime_dynamique. [Accès le 12 Février 2021].
- [117] C. J. M. Lasance, «How Thermal Conductivity Relates to Electrical Conductivity,» 1 Mai 2000. [En ligne]. Disponible: <https://www.electronics-cooling.com/2000/05/how-thermal-conductivity-relates-to-electrical-conductivity/>. [Accès le Décembre 2020].
- [118] University of Cambridge , «Non-metals: thermal phonons,» Avril 2013. [En ligne]. Disponible: https://www.doitpoms.ac.uk/tplib/thermal_electrical/nonmetal_thermal.php.
- [119] Donostia International Physics Center, «What the heck is a phonon?,» 18 Janvier 2018. [En ligne]. Disponible: <https://mappingignorance.org/2018/01/18/what-the-heck-is-a-phonon/>.
- [120] J. Hanania, K. Stenhouse et J. Donev, «Radiant heat,» 31 Janvier 2021. [En ligne]. Disponible: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Radiant_heat#:~:text=Radiant%20heat%2C%20also%20known%20as,exchange%20of%20energy%20by%20photons.&text=The%20photons%20emitted%20by%20these,its%20energy%20as%20kinetic%20energy.. [Accès le 6 Février 2021].

- [121] Thermoconcept, «CONDUCTIVITÉ THERMIQUE,» 2018. [En ligne]. Disponible: <https://www.thermoconcept-sarl.com/documents/conductivite-thermique/>.
- [122] M. Vladkov et J.-L. Barrat, «Modeling thermal conductivity and collective effects in a simple nanofluid,» *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 5, n°2, p. 187-193, Février 2008.
- [123] M. R. Hasan, T. Q. Vo et B. Kim, «Manipulating thermal resistance at the solid–fluid interface through monolayer deposition,» *RSC Advances*, vol. 9, n°9, p. p. 4948-4956, 2019.
- [124] Wikipédia, «Convective heat transfer,» 20 Décembre 2020. [En ligne]. Disponible: https://en.wikipedia.org/wiki/Convective_heat_transfer. [Accès le 25 Janvier 2021].
- [125] The Physics Classroom, «Thermal Physics - Lesson 1 - Heat and Temperature: Methods of Heat Transfer,» 2021. [En ligne]. Disponible: <https://www.physicsclassroom.com/class/thermalP/Lesson-1/Methods-of-Heat-Transfer>.
- [126] C. A. Nieto de Castro et S. M. Sohel Murshed, «A critical review of traditional and emerging techniques and fluids for electronics cooling,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, p. p. 821-833, Octobre 2017.
- [127] A. Rybak, «16. Processing Influence on Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposites,» chez *Processing of Polymer Nanocomposites*, Munich, Hanser Publishers, 2019, p. 463-487.
- [128] A. Korycki, F. Chabert, T. Mérian et V. Nassiet, «Probing Wettability Alteration of the Boron Nitride Surface through Rheometry,» *LANGMUIR*, vol. 35, n°1, p. 128-140, 11 Décembre 2018.
- [129] A. Soltani, *CROISSANCE DE FILMS MINCES DE NITRURE DE BORE HEXAGONAL ET CUBIQUE PAR DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR PLASMA :*

CARACTÉRISATIONS OPTIQUES ET ÉLECTRIQUES, (Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Metz, France)., 2001.

- [130] G. Wypych, «Fillers – Origin, Chemical Composition, Properties, and Morphology,» chez *Handbook of Fillers (4th Edition)*, Toronto, ChemTec Publishing, 2016, p. 78.
- [131] M. Imada, A. Fujimori et Y. Tokura, «Metal-insulator transitions,» *Reviews of Modern Physics*, vol. 70, n°4, p. 1039-1263, Décembre 1998.
- [132] Thermtest Instruments, «TESTING THE THERMAL CONDUCTIVITY OF THERMAL INTERFACE MATERIALS USING THE HOT DISK TPS 2500,» 2019. [En ligne]. Disponible: <https://thermtest.com/applications/thermal-interface-materials-thermal-conductivity>.
- [133] A. Zdziennicka, J. Krawczyk, K. Szymczyk et B. Jańczuk, «Components and parameters of liquids and some polymers surface tension at different temperature,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 529, p. 864-875, 2017.
- [134] G. Ramesh et K. N. Prabhu, «Wetting and Cooling Performance of Mineral Oils for Quench Heat Treatment of Steels,» *ISIJ International*, vol. 54, n°6, p. 1426-1435, 2014.
- [135] N. Rathod et S. G. Hatzikiriakos, «The Effect of Surface Energy of Boron Nitride on Polymer Processability,» *Polymer engineering and science*, vol. 44, n°8, p. 1543-1550, 2004.
- [136] M. A. Ebadian et C. X. Lin, «Summary of relevant HHF heat removals studies [tableau],» *Journal of Heat Transfer*, p. 110801-3, Décembre 2011.
- [137] B. Agostini, M. Fabbri, J. E. Park, L. Wojtan, J. R. Thome et B. Michel, «State of the Art of High Heat Flux Cooling Technologies,» *Heat Transfer Engineering*, vol. 28 (4), p. 258-281, 06 Mars 2007.

- [138] A. Bar-Cohen, M. Arik et M. M. Ohadi, «irect Liquid Cooling of High Flux Micro and Nano Electronic Components,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 94 (8), p. 1549-1570, Septembre 2006.
- [139] S. G. Kandlikar et A. V. Bapat, «Evaluation of Jet Impingement, Spray and Microchannel Chip Cooling Options for High Heat Flux Removal,» *Heat Transfer Engineering*, vol. 28 (11), p. 911-923, 2007.
- [140] S. S. Kang, «Advanced Cooling for Power Electronics,» 2017. [En ligne]. Disponible: <https://www.electronics-cooling.com/2017/07/advanced-cooling-power-electronics/>.

ANNEXE A FLUX DE CHALEUR PAR TECHNOLOGIE

Tableau A.1 Exemples de flux de chaleur évacués par diverses technologies [136]

Authors	Geometrical Parameters	Working Fluids	Heat Flux W/cm ²	Heat Removal Technologies
Lee & Lee (2001) [85]	H=0.4-2 mm, W = 20mm	R113	0.95-1.58	Microchannel
Yan & Lin (1998) [86]	$d = 2.0 \text{ mm}$, L = 10.0 cm, circ.	R134a	0.5-2	Microchannel or minichannel
Hsieh & Lin (2009) [49]	$D_h = 129 \mu\text{m}$	Water, methanol, 50% water & methanol, ethanol	1.26-5.05	Wettability, microchannel
Warrier et al. (2002) [87]	$D_h = 0.75 \text{ mm}$, L/ $D_h = 433.5$	FC84	5.99	Microchannel
Lin et al. (2001) [88]	$d = 1.1 \text{ mm}$, L = 50.0 cm, circ.	R141b	0.18-7.2	Microchannel or minichannel
Kew and Cornwell (1997) [25]	$d = 1.39-3.69 \text{ mm}$, L=50.0 cm,circ.	R141b	0.97-9	Microchannel or minichannel
Wambsganss et al. (1993) [89]	$d = 2.92 \text{ mm}$, circ.	R113	0.88-9.075	Microchannel or minichannel
Tran et al. (1996) [90]	$d = 2.46 \text{ mm}$ (circ.); 4.06×1.7mm	R12, R134a	0.36-12.9	Microchannel or minichannel
Huo et al. (2004) [91]	$d = 2.01, 4.26 \text{ mm}$, circ.	R134a	1.3-15	Microchannel or minichannel
Wen et al. (2004) [92]	$D_h = 1.33 \text{ mm}$, L = 28.0, 24.8 cm	Water	2.6-16	Microchannel or minichannel
Bao et al. (2000) [93]	$d = 1.95 \text{ mm}$, L = 27.0 cm,circ.	R11, R123	0.5-20	Microchannel or minichannel
Elston et al. (2009) [77]	S=21.2mm, $d_\theta=27-42 \mu\text{m}$	FC-72	2.9-25	Spray, microgravity
Yu et al. (2002) [94]	$d = 2.98 \text{ mm}$, L = 91.0 cm, circ.	Water-C ₂ H ₆ O ₂	10-30	Microchannel or minichannel
Liu et al. (2011) [48]	W=0.105mm, H = 1mm	Water	23-35.49	Wettability, microchannel
Zhang et al. (2011) [47]	W=800μm, H = 30μm	Acetone	31.94-36.3	Wettability, microchannel
Lazarek & Black (1982) [95]	$d = 3.1 \text{ mm}$, semi-circ.	R113	1.4-38	Microchannel or minichannel
Choi et al. (2011) [52]	$D_h=0.5\text{mm}$, L=mm; $\theta=25^\circ, 105^\circ$	Water	1-43	Wettability, microchannel
Alvarado & Lin (2010) [96]	$\theta = 28.4^\circ, 45.5^\circ$; $d_\theta=263.5\mu\text{m}$	FC-72	6-45	Piezoelectric droplets, nanostructured surface
Hsieh & Yao (2006) [97]	$d = 0.21, 0.38 \text{ mm}$; $\alpha = 60^\circ, 80^\circ$	Water	50	Spray, microstructured surfaces
Huang et al (2005) [79]	$d = 30\mu\text{m}$, $f = 31 \text{ Hz}$	Water	5-50.3	Piezoelectric droplets
Ravigururajan (1998) [98]	$D_h = 0.425 \text{ mm}$, L = 2.052 cm	R124	8-65	Microchannel
Chien & Chang (2011) [99]	$d = 0.24 \text{ mm}$, S = 5 mm	FC-72	41.7-83.3	Jet impingement, enhanced surface
Amon et al. (2001) [100]	$d_\theta = 50-100\mu\text{m}$	HFE 8401 HT	70-100	Spray
Krishnamurthy & Peles (2010) [44]	W=200, H=243	HFE 7000	10-110	Microchannel, enhanced surface
Heffington et al. (2002) [82]	$f = 0.7-1.2 \text{ Hz}$	Water	1-119	Piezoelectric droplets
Coursey et al .(2007) [71]	S=18mm, $d_{32}=54-72\mu\text{m}$,W=360μm	PF-5060	11-124	Spray, open microchannel
Estes & Mudawar (1995) [74]	$d = 0.762-1.7\text{mm}$; $\alpha=55.8-48.5^\circ$	FC-72, FC-87	5.5-137	Spray
Silk et al. (2006) [70]	$\beta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$; S = 17mm	PF-5060	4-140	Spray, enhanced surfaces
Asthana et al (2011) [45]	W=100μm, H=100μm	Water-oil	143	Microchannel, serpentine
Copeland (1998) [101]	$d = 0.25-1.0\text{mm}$	FC-72	10-168	Jet impingement

Tableau A.1 Exemples de flux de chaleur évacués par diverses technologies (suite) [136]

Authors	Geometrical Parameters	Working Fluids	Heat Flux W/cm ²	Heat Removal Technologies
Choi & Yao (1987) [78]	$d_\theta = 0.429\text{-}0.559\text{mm}$	Water	10-190	Piezoelectric droplets
Fabbri et al. (2003) [58]	$d = 50\text{-}250 \mu\text{m}$	Deionized Water	240	Jet impingement
Bower & Mudawar (1994) [102]	$d = 0.51\text{mm}, 2.54\text{cm}, L = 1 \text{ cm},$	R113	2.8-256	Microchannel & minichannel
Visaria & Mudawar (2008) [75]	$\theta = 46.4^\circ\text{-}55.8^\circ; d = 0.762\text{-}1.7\text{mm}$	F-77	9-349	Spray
Bostanci et al. (2009) [72]	Pressure atomized nozzles	Antifreeze coolant	100-400	Spray, microstructured surface
Wadsworth & Mudawar (1992)[103]	Jet 0.254mm×2.54mm	FC-72	1.2-411	Jet impingement, enhanced surface
Heffington & Glezer (2004) [81]	$f = 25 \text{ Hz}, d_\theta = 50\mu\text{m}$	Water	9.8-420	Piezoelectric droplets, synthetic jet
Brunschwiler et al. (2008) [31]	$D_h = 100\mu\text{m}$	Deionized Water	74-537	Microchannel, interlayer cooling
Tuckerman & Pease (1981) [20]	$W=50\text{-}56\mu\text{m}, H=302\text{-}320\mu\text{m}$	Water	181-790	Microchannel
Xia et al. (2002) [80]	10mm× 10mm; $f = 4.2, 9.6 \text{ kHz}$	Water	180-923	Piezoelectric droplets
Lee & Mudawar (2009) [43]	$D_h=175.7\text{-}415.9\mu\text{m}, L=1.0\text{cm}$	HFE 7100	27-960	Microchannel, secondary refrigeration
Liu & Qiu (2006) [53]	$d = 4\text{mm}, 8 \text{ mm}; \theta = 20\text{-}40^\circ$	Water	85-1000	Wettability, jet impingement
Sung & Mudawar (2008) [65]	$W=1\text{mm}, H=3\text{mm}, d=0.6\text{mm}, 0.6\times2.94\text{mm}^2 \text{ (slot)}$	HFE 7100	12-1127	Jet impingement, microchannel
Pais et al. (1992) [21]	$d_\theta = 7\text{-}28 \mu\text{m}; d=0.7\text{mm}$	Water	12.5-1200	Spray, surface roughness
Koncar et al. (2009) [63]	$d=0.6\text{-}1.04 \text{ mm}$	Helium	401-1262	Jet impingement
Hirshfeld et al. (2006) [36]	$0.2\times32 \text{ mm}^2, 1\times3\text{mm}^2, L = 50 \text{ mm}$	Water	14-1430	Microchannel & minichannels
Silverman et al. (2006) [22]	$d = 8 \text{ mm}$	GaIn alloy	2000	Jet impingement, liquid metal
Mudawar & Bowers (1999) [83]	$d = 0.406\text{-}2.54 \text{ mm}, L/d = 2.4\text{-}34.1, \text{circ.}$	Water	94- - 27600	Microchannel & minichannels
Liu & Lienhard (1992) [84]	$d = 1.9 \text{ mm}$	Water	4010 - 40000	Jet impingement

ANNEXE B CRITÈRES DE CHOIX POUR UN FLUIDE ORGANIQUE

Tableau A.2 Principaux critères de choix des fluides organiques [20]

Critères de sélection	Huile minérale	Huile synthétique aromatique	Huile silicone	Fluide de synthèse halogéné (PFC, PFPE, HFE)	Remarques			
Stabilité thermique	< 330 °C	< 430°C	< 400°C	< 200°C				
Point d'éclair	200 à 280 °C	100 à 200 °C	40 à 256 °C	inflammable				
Domaine et état normal d'utilisation	– 20 à 300 °C	– 50 à 400 °C	– 60 à 400 °C	– 80 à 200 °C	Certaines huiles synthétiques peuvent également trouver une application en évaporation de la phase liquide (désignée liquide/vapeur)			
	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide Liquide/vapeur				
Domaine industriel d'application	Chauffage indirect de liquide ou de polymères dans les processus industriels			Refroidissement de composants électroniques ou électrotechniques				
	Traçage de tuyauteries			Fluide de refroidissement pour transformateurs				
	Systèmes énergétiques (cogénération)							
	Récupération d'énergie							
	Séchage et chauffage de matériaux							
Pouvoir caloporeur	Pouvoir caloporeur dégradé par rapport à l'eau (2 fois moindre, en moyenne)				(figure 4)			
Pouvoir calovecteur	Pouvoir calovecteur et coefficient de performance de deux ordres de grandeur inférieurs à ceux de l'eau. Différenciation entre fluides organiques par les valeurs de viscosités cinématiques							
Coefficient de performance énergétique COP								
Toxicité	Faible	Éviter l'inhalation et le contact avec la peau	Faible	Faible				
Inflammabilité	Faible	Faible à moyenne	Moyenne à élevée	Aucune				
Effets environnementaux	Risque de rejet ou fuite accidentelle à l'égout ou dans les sols (certaines huiles sont présentées comme biodégradables)			ODP = 0	ODP : indice d'impact sur la couche d'ozone			
				GWP élevé pour les PFC et PFDE	GWP : indice de contribution à l'effet de serre			
				Faible GWP pour les HFE				

Tableau A.2 Principaux critères de choix des fluides organiques (suite) [20]

Réglementations applicables potentielles	Appareils sous pression			Contrôle des émissions pour les fluides à fort GWP	Attention aux évolutions et aux disparités suivant les zones géographiques concernant les réglementations sur ces produits	
	Produits inflammables					
	Protection contre les risques de fuites		Peuvent être concernés par la réglementation COV (composés organiques volatils)			
	Protection individuelle des personnes et temps d'exposition maximale					
Coût du fluide	Bon marché (1 à 3 €/kg)	Prix intermédiaire (3 à 10 €/kg)	Coûteux (10 à 60 €/kg)	Coûteux (30 à 80 €/kg)		
Compatibilité avec les matériaux	Bonne avec les métaux	Bonne avec les métaux	Bonne avec les métaux	Très bonne avec tous les métaux, bonne avec les plastiques et élastomères	Valider les informations à partir des notices techniques des produits	
	Variable avec les polymères et caoutchoucs	Variable avec les polymères et caoutchoucs	Variable avec les polymères et caoutchoucs			
Constante diélectrique	Élevée	Élevée	Élevée	Très élevée		
Inertie chimique	Bonne	Bonne	Très bonne	Très bonne		
Solubilité de l'eau	Faible (quelques dizaines de ppm)	Faible	Très faible	Très faible		

Extrait de : C. MARVILLET, *Fluides caloporeurs*, réf. BE9571, Techniques de l'Ingénieur (2015).

ANNEXE C NANOFUIDES

Tableau A.3 Liste de nanofuides et impact sur la conductivité thermique [48]

Author (year)	Nanofuid	Concentration (vol %)	Particle size (nm)	Enhancement (ratio)	Note
Masuda et al. (1993) [59]	Al ₂ O ₃ -water (31.85°C)	1.30–4.30	13	1.109–1.324	Two-step method
	Al ₂ O ₃ -water (46.85°C)	1.30–4.30	13	1.100–1.296	Temperature effect
	Al ₂ O ₃ -water (66.85°C)	1.30–4.30	13	1.092–1.262	
	SiO ₂ -water (31.85°C)	1.10–2.30	12	1.010–1.011	
	SiO ₂ -water (46.85°C)	1.10–2.30	12	1.009–1.010	
	SiO ₂ -water (66.85°C)	1.10–2.40	12	1.005–1.007	
	TiO ₂ -water (31.85°C)	3.25–4.30	27	1.080–1.105	
	TiO ₂ -water (46.85°C)	3.25–4.30	27	1.084–1.108	
	TiO ₂ -water (86.85°C)	3.10–4.30	27	1.075–1.099	
Lee et al. (1999) [2]	Al ₂ O ₃ -water	1.00–4.30	38.4	1.03–1.10	Two-step method
	CuO-water	1.00–3.41	23.6	1.03–1.12	
	Al ₂ O ₃ -ethylene glycol	1.00–5.00	38.4	1.03–1.18	
	CuO-ethylene glycol	1.00–4.00	23.6	1.05–1.23	
Wang et al. (1999) [60]	Al ₂ O ₃ -water	3.00–5.50	28	1.11–1.16	Two-step method
	CuO-water	4.50–9.70	23	1.17–1.34	
	Al ₂ O ₃ -ethylene glycol	5.00–8.00	28	1.25–1.41	
	CuO-ethylene glycol	6.20–14.80	23	1.24–1.54	
	Al ₂ O ₃ -engine oil	2.25–7.40	28	1.05–1.30	
	Al ₂ O ₃ -pump oil	5.00–7.10	28	1.13–1.20	
Xuan and Li (2000) [61]	Cu (+ laurate salt)-water	2.50–7.50	100	1.22–1.75	Two-step method
	Cu (+ oleic acid)-transformer oil	2.50–7.50	100	1.12–1.43	
Choi et al. (2001) [8]	MWCNT (+ dispersant)-polyalphaolefin	0.04–1.02	25×50000	1.02–2.57	Two-step method
Eastman et al. (2001) [14]	Cu (old)-ethylene glycol	0.10–0.56	<10	1.016–1.100	One-step physical method
	Cu (fresh)-ethylene glycol	0.11–0.56	<10	1.031–1.140	
	Cu (+ thioglycolic acid)-ethylene glycol	0.01–0.28	<10	1.002–1.410	
Xie et al. (2002) [62]	SiC-water	0.78–4.18	26 sphere	1.03–1.17	Two-step method
	SiC-water	1.00–4.00	600 cylinder	1.06–1.24	
	SiC-ethylene glycol	0.89–3.50	26 sphere	1.04–1.13	
	SiC-ethylene glycol	1.00–4.00	600 cylinder	1.06–1.23	
Xie et al. (2002) [63]	Al ₂ O ₃ -water	1.80–5.00	60.4	1.07–1.21	Two-step method
	Al ₂ O ₃ -ethylene glycol	1.80–5.00	15	1.06–1.17	Solid crystalline
	Al ₂ O ₃ -ethylene glycol	1.80–5.00	26	1.06–1.18	Phase effect
	Al ₂ O ₃ -ethylene glycol	1.80–5.00	60.4	1.10–1.30	Morphology effect
	Al ₂ O ₃ -ethylene glycol	1.80–5.00	302	1.08–1.25	pH value effect
	Al ₂ O ₃ -pump oil	5.00	60.4	1.39	Base fluid effect
Xie et al. (2002) [64]	Al ₂ O ₃ -water	5.00	60.4	1.23	Two-step method
	Al ₂ O ₃ -ethylene glycol	5.00	60.4	1.29	Base fluid effect
	Al ₂ O ₃ -pump oil	5.00	60.4	1.38	
	Al ₂ O ₃ -glycerol	5.00	60.4	1.27	
Das et al. (2003) [9]	Al ₂ O ₃ -water (21°C)	1.00–4.00	38.4	1.02–1.09	Two-step method
	Al ₂ O ₃ -water (36°C)	1.00–4.00	38.4	1.07–1.16	Temperature effect
	Al ₂ O ₃ -water (51°C)	1.00–4.00	38.4	1.10–1.24	
	CuO-water (21°C)	1.00–4.00	28.6	1.07–1.14	
	CuO-water (36°C)	1.00–4.00	28.6	1.22–1.26	
	CuO-water (51°C)	1.00–4.00	28.6	1.29–1.36	
Patel et al. (2003) [65]	Citrate-reduced Ag-water (30°C)	0.001	60–70	1.030	Two-step method
	Citrate-reduced Ag-water (60°C)	0.001	60–70	1.04	Temperature effect
	Citrate-reduced Au-water (30°C)	0.00013	10–20	1.03	
	Citrate-reduced Au-water (60°C)	0.00013	10–20	1.05	
	Citrate-reduced Au-water (30°C)	0.00026	10–20	1.05	
	Citrate-reduced Au-water (60°C)	0.00026	10–20	1.08	
	Thiolate-covered Au-toluene (30°C)	0.005	3–4	1.03	
	Thiolate-covered Au-toluene (60°C)	0.005	3–4	1.05	
	Thiolate-covered Au-toluene (30°C)	0.008	3–4	1.06	
	Thiolate-covered Au-toluene (60°C)	0.008	3–4	1.07	
	Thiolate-covered Au-toluene (30°C)	0.011	3–4	1.06	
	Thiolate-covered Au-toluene (60°C)	0.011	3–4	1.09	
Xie et al. (2003) [66]	MWCNT-water	0.40–1.00	15×30000	1.03–1.07	Two-step method
	MWCNT-ethylene glycol	0.23–1.00	15×30000	1.02–1.13	Nitric acid treatment

Tableau A.3 Liste de nanofluides et impact sur la conductivité thermique (suite) [48]

Author (year)	Nanofluid	Concentration (vol %)	Particle size (nm)	Enhancement (ratio)	Note
Assael et al. (2004) [67]	MWCNT (+ oleylamine)-decene	0.25–1.00	15×30000	1.04–1.20	
	MWCNT (+ sodium dodecyl sulfate)-water	0.60	100× >50000	1.07–1.38	Two-step method Treatment effect Dispersant concentration effect Sonication time effect
Wen and Ding (2004) [68]	Al ₂ O ₃ (+ sodium dodecylbenzene sulfonate)-water	0.19–1.59	42	1.01–1.10	Two-step method
Wen and Ding (2004) [69]	MWCNT (+ sodium dodecyl benzene)-water (20°C)	0.04–0.84	20–60 (diameter)	1.04–1.24	Two-step method
	MWCNT (+ sodium dodecyl benzene)-water (45°C)	0.04–0.84	20–60 (diameter)	1.05–1.31	Temperature effect
Assael et al. (2005) [70]	DWCNT (+ hexadecyltrimethyl ammonium bromide)-water	0.75	5 (diameter)	1.03	Two-step method
	DWCNT (+ hexadecyltrimethyl ammonium bromide)-water	1.00	5 (diameter)	1.08	Dispersant effect
	MWCNT (+ hexadecyltrimethyl ammonium bromide)-water	0.60	130× >10000	1.34	Sonication time effect
	MWCNT (+ Nanosperse AQ)-water	0.60	130× >10000	1.28	
Chon et al. (2005) [71]	Al ₂ O ₃ -water (21°C)	1.00	11	1.09	Two-step method
	Al ₂ O ₃ -water (71°C)	1.00	11	1.15	Temperature effect
	Al ₂ O ₃ -water (21°C)	1.00	47	1.03	
	Al ₂ O ₃ -water (71°C)	1.00	47	1.10	
	Al ₂ O ₃ -water (21°C)	1.00	150	1.004	
	Al ₂ O ₃ -water (71°C)	1.00	150	1.09	
	Al ₂ O ₃ -water (21°C)	4.00	47	1.08	
	Al ₂ O ₃ -water (71°C)	4.00	47	1.29	
Hong et al. (2005) [72]	Fe-ethylene glycol	0.20–0.55	10	1.13–1.18	Two-step method
Liu et al. (2005) [73]	MWCNT-ethylene glycol	0.20–1.00	20–50 (diameter)	1.02–1.12	Sonication time effect
	MWCNT (+ N-hydroxysuccinimide)-engine oil	1.00–2.00	20–50 (diameter)	1.09–1.30	Two-step method
Marquis and Chibante (2005) [74]	SWCNT (+ dispersant)-diesel oil (Shell Rotella 15W-40)	0.25–1.00	(10–50) × (0.3–10 µm)	1.10–1.46	Two-step method
	MWCNT (I) (+ succinimide)-polyalphaolefin (BP Amoco DS-166)	0.25–1.00	(20–300) × (1–100 µm)	1.30–2.17	Treatment effect
	MWCNT (II) (+ succinimide)-polyalphaolefin (BP Amoco DS-166)	1.00	(20–300) × (1–100 µm)	2.83	
	TiO ₂ (+ cetyltrimethylammoniumbromide)-water	0.50–5.00	15 sphere	1.05–1.30	Two-step method
Murshed et al. (2005) [75]	TiO ₂ (+ cetyltrimethylammoniumbromide)-water	0.50–5.00	10 × 40 rod	1.08–1.33	
	Al ₂ O ₃ -water	0.31–0.72		1.02–1.06	Two-step method
Wen and Ding (2005) [76]	Al ₇₀ Cu ₃₀ alloy-ethylene glycol	0.19–2.50	20–40	1.05–2.25	Two-step method
Chopkar et al. (2006) [77]	MWCNT (+ gum arabic)-water (20°C)	0.05–0.49		1.00–1.10	Crystallite size effect
	MWCNT (+ gum arabic)-water (25°C)	0.05–0.49		1.07–1.27	Two-step method
	MWCNT (+ gum arabic)-water (30°C)	0.05–0.49		1.18–1.79	Temperature effect

Tableau A.3 Liste de nanofluides et impact sur la conductivité thermique (suite) [48]

Author (year)	Nanofluid	Concentration (vol %)	Particle size (nm)	Enhancement (ratio)	Note
Hong et al. (2006) [79]	Fe-ethylene glycol	0.10–0.55	10 (cluster)	1.05–1.18	Two-step method Cluster size effect
Hwang et al. (2006) [80]	CuO-water	1.00		1.05	Two-step method
	SiO ₂ -water	1.00		1.03	
	MWCNT-water	1.00		1.07	
	CuO-ethylene glycol	1.00		1.09	
	MWCNT-mineral oil	0.50		1.09	
Kang et al. (2006) [81]	Ag-water	0.10–0.39	8–15	1.03–1.11	Two-step method
	SiO ₂ -water	1.00–4.00	15–20	1.02–1.05	
	Diamond-ethylene glycol	0.13–1.33	30–50	1.03–1.75	
Lee et al. (2006) [82]	CuO-water (pH = 3)	0.03–0.30	25	1.04–1.12	Two-step method
	CuO-water (pH = 6)	0.03–0.30	25	1.02–1.07	pH value effect
Li and Peterson (2006) [83]	Al ₂ O ₃ -water (27.5°C)	2.00–10.00	36	1.08–1.11	Two-step method
	Al ₂ O ₃ -water (32.5°C)	2.00–10.00	36	1.15–1.22	Temperature effect
	Al ₂ O ₃ -water (34.7°C)	2.00–10.00	36	1.18–1.29	
	CuO-water (28.9°C)	2.00–6.00	29	1.35–1.36	
	CuO-water (31.3°C)	2.00–6.00	29	1.35–1.50	
	CuO-water (33.4°C)	2.00–6.00	29	1.38–1.51	
Liu et al. (2006) [84]	Cu-water	0.05		1.04	One-step chemical method
	Cu-water	0.10	50–100	1.24	Settlement time effect
	Cu-water	0.10	75–100	1.24	
	Cu-water	0.05	100–200	1.12	
	Cu-water	0.10	100–300	1.11	
	Cu-water	0.05	130–200	1.09	
	Cu-water	0.20	130–300	1.10	
	Cu-water	0.20	250	1.04	
	Cu-water	0.20	200 × 500	1.13	
Putnam et al. (2006) [85]	11-mercaptop-1-undecanol functionalized Au (+ alkanethiolate)-ethanol	0.01–0.07	4	1.003–1.013	Two-step method
	Dodecanethiol functionalized Au (+ alkanethiolate)-toluene	0.11–0.36	2	1.000–1.015	
	C ₆₀ -C ₇₀ fullerene-toluene	0.15–0.60		1.002–1.009	
Wen and Ding (2006) [86]	TiO ₂ -water (pH = 3)	0.29–0.68	34	1.02–1.06	Two-step method Dispersant HNO ₃ and NaOH
Yang et al. (2006) [87]	MWCNT (+ polyisobutene succinimide)-polyalphaolefin	0.04–0.34		1.06–3.00	Two-step method Dispersing energy effect Aspect ratio effect Dispersant concentration effect
Yang and Han (2006) [88]	Bi ₂ Te ₃ - hexadecane oil (20°C)	0.80	20 × 170	1.06	Two-step method
	Bi ₂ Te ₃ - hexadecane oil (50°C)	0.80	20 × 170	1.04	Surfactant
	Bi ₂ Te ₃ -perfluoro- <i>n</i> -hexane (3°C)	0.80	20 × 170	1.08	
	Bi ₂ Te ₃ -perfluoro- <i>n</i> -hexane (50°C)	0.80	20 × 170	1.06	

ANNEXE D PROPRIÉTÉS DU NITRURE DE BORE

Tableau A.4 Récapitulatif des propriétés des formes de nitrure de bores comparées au carbone diamant [129]

	a-BN	b-BN	w-BN	c-BN	Carbone diamant
Structure cristalline	amorphe	hexagonal	wurtzite	cubique	
Propriétés physico-chimiques					
Paramètres de maille a (\AA)/c (\AA)	-	2,494/6,66	2,536/4,199	3,615	3,567
Longueur de liaison (nm)	-	0,145		0,157	0,154
Masse volumique (g/cm^3)	2,03	2,271	3,485	3,45	3,52
Ionicité	-	0,25 (1)	-	0,25 (1)	0
Stabilité chimique	-	inerte	-	inerte	
Propriétés thermiques					
Conductivité thermique ($\text{W.cm}^{-1}.K^{-1}$)	-	0,625/0,017	-/0,60	9 à 13	10-20
Coefficient de dilatation thermique ($\times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, à $400 \text{ }^\circ\text{C}$)	-	2,7/3,7		4,8	0,8
Point de fusion (K)	-	2800		> 2975	3800
Stabilité à l'oxydation ($^\circ\text{C}$)	-	>1000 $^\circ\text{C}$		1200	600
Graphitisation ($^\circ\text{C}$)	-			≥ 1500	1400
Propriétés optiques					
Transparence	Opaque	Vis-IR	-	UV-Vis-IR	-
Indice de réfraction (5893 \AA)	1,7	2,13/1,65	-	2 - 2,12	2,4
Bande	Transition	-	Indirecte	Indirecte	Indirecte
Interdite	Gap (eV)		3,2-5,9	5,8	6,1 - 6,6
Propriétés électriques					
Résistivité (à $20 \text{ }^\circ\text{C}$) ($\Omega.\text{cm}$)	10^5 - 10^6	10^{13}	-	10^{10}	10^{16}
Constante diélectrique (à 1 MHz)	4 - 8	2,7 - 7,7	-	5,6 - 7	-
Tension de rupture ($\times 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$)	8 - 15	5 - 7	-	1	-
SC	n			Si, S, K, C	S ?
Dopants	p	-	-	Be, Mg	N, B, Be
Propriétés mécaniques					
Vitesse acoustique (10^3 m.s^{-1})	-	~ 3 - 6	-	~ 4 - 15	~ 11 - 18
Dureté (kg.mm^{-2})	-	1000	-	4000 - 5000	9000
Module de Young (GPa)	-	34/87	-	712	1140

ANNEXE E ANALYSE STRUCTURALE DES ÉMULSIONS

Émulsions stabilisées par des particules de NB et de NBC

Tableau A.5 Émulsions stabilisées par du NB et du NBC

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v}$	Taille des gouttelettes
						$(\frac{g}{100ml})$	(μm)
							$\pm 0.01\%$
BC6	Eau	10	M7s	10	NB	2	36.9 ± 18.8
AC1	Eau	10	M7s	10	NBC	2	26.6 ± 19.5
BC7	Eau	11	M7s + BE	6 + 3	NB	2	38.8 ± 21.5
AC2	Eau	11	M7s + BE	6 + 3	NBC	2	36.5 ± 16.2
BC8	Eau	10	HS100	10	NB	2	20.1 ± 12.4
AC3	Eau	10	HS100	10	NBC	2	17.0 ± 14.7
BC10	Eau	8	HP	12	NB	2	11.7 ± 8.0
AC4	Eau	8	HP	12	NBC	2	13.8 ± 8.7

Impact de la nature de l'huile

Tableau A.6 Taille de gouttelettes d'émulsion E/H stabilisées par du NB avec diverses huiles

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v}$	Taille des gouttelettes
						$(\frac{g}{100ml})$	(μm)
							$\pm 0.01\%$
D4	Eau	6	M7s + BE	4 + 2	NB	2	40.6 ± 19.0
A0	Eau	4.5	BE	4.5	NB	2	48.5 ± 22.1
BC6	Eau	10	M7s	10	NB	2	36.9 ± 18.8
BC8	Eau	10	HS100	10	NB	2	20.1 ± 12.4

Tableau A.7 Taille de gouttelettes d'émulsion stabilisées par du NBC avec diverses huiles

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v} \left(\frac{g}{100ml} \right)$	Taille des gouttelettes (μm)
AC1	Eau	10	M7s	10	NBC	2	26.6 ± 19.5
AC3	Eau	10	HS100	10	NBC	2	17.0 ± 14.7
CC5	HS100	10	HP	10	NBC	2	45.8 ± 27.8

Taille des gouttelettes en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée

Tableau A.8 Impact du ratio volumique sur la taille des particules d'une émulsion eau/M7s+EB

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v} \left(\frac{g}{100ml} \right)$	Taille des gouttelettes (μm)
D7	Eau	3	M7s + BE	6 + 3	NB	2	19.7 ± 8.4
D4	Eau	6	M7s + BE	4 + 2	NB	2	40.6 ± 19.0
BC7	Eau	11	M7s + BE	6 + 3	NB	2	31.3 ± 21.0

Tableau A.9 Impact du ratio volumique sur la taille des particules d'une émulsion eau/HS100

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v}$ $(\frac{g}{100ml})$ $\pm 0.01\%$	Taille des gouttelettes (μm)
EC6	Eau	7	HS100	13	NBC	4	29.6 ± 20.4
EC5	Eau	8	HS100	12	NBC	4	20.7 ± 15.4
EC4	Eau	9	HS100	11	NBC	4	18.9 ± 14.5
EC1	Eau	10	HS100	10	NBC	4	13.1 ± 9.5
EC2	Eau	11	HS100	9	NBC	4	18.8 ± 11.8
EC3	Eau	12	HS100	8	NBC	4	19.5 ± 10.8

Tableau A.10 Impact du ratio volumique sur la taille des particules d'une émulsion eau/M7s

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v}$ $(\frac{g}{100ml})$ $\pm 0.01\%$	Taille des gouttelettes (μm)
EC7	Eau	8	M7s	12	NBC	4	18.2 ± 10.0
EC8	Eau	9	M7s	11	NBC	4	20.1 ± 12.3
DC6	Eau	10	M7s	10	NBC	4	21.5 ± 11.2
EC9	Eau	10	M7s	9	NBC	4	28.9 ± 13.5
EC10	Eau	11	M7s	9	NBC	4	28.8 ± 11.9

Diamètre moyen des gouttelettes en fonction de la concentration en particules

Tableau A.11 Diamètre moyen des gouttelettes d'émulsions M7s/HS100 à diverses concentrations en NBC

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v} \left(\frac{g}{100ml} \right)$	Taille des gouttelettes (μm)
CC4	M7s	10	HS100	10	NBC	2	22.8 ± 13.6
CC6	M7s	10	HS100	10	NBC	4	8.8 ± 5.7

Tableau A.12 Taille des gouttelettes d'émulsions eau/M7s + BE à diverses concentrations en NB

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v} \left(\frac{g}{100ml} \right)$	Taille des gouttelettes (μm)
C10	Eau	3	M7s + BE	6 + 3	NB	1	75.4 ± 34.5
D7	Eau	3	M7s + BE	6 + 3	NB	2	19.7 ± 8.4

Tableau A.13 Taille des gouttelettes d'émulsions eau/BE à diverses concentrations en NB

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v} \left(\frac{g}{100ml} \right)$	Taille des gouttelettes (μm)
E3	Eau	6	BE	6	NB	1	79.8 ± 43.2
A0	Eau	4.5	BE	4.5	NB	2	48.5 ± 22.1

Tableau A.14 Taille des gouttelettes d'émulsions eau/HS100 à diverses concentrations en NBC

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v} \left(\frac{g}{100ml} \right)$	Taille des gouttelettes (μm) $\pm 0.01\%$
AC3	Eau	10	HS100	10	NBC	2	17.0 \pm 14.7
DC1	Eau	10	HS100	10	NBC	4	13.6 \pm 12.6
DC2	Eau	10	HS100	10	NBC	6	11.9 \pm 9.6
DC3	Eau	10	HS100	10	NBC	8	9.3 \pm 6.5
DC4	Eau	10	HS100	10	NBC	10	9.5 \pm 7.1
DC5	Eau	10	HS100	10	NBC	15	7.1 \pm 4.0

Tableau A.15 Taille des gouttelettes d'émulsions eau/M7s à diverses concentrations en NBC

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v} \left(\frac{g}{100ml} \right)$	Taille des gouttelettes (μm) $\pm 0.01\%$
AC1	Eau	10	M7s	10	NBC	2	26.6 \pm 19.5
DC6	Eau	10	M7s	10	NBC	4	21.5 \pm 11.2
DC7	Eau	10	M7s	10	NBC	6	17.3 \pm 10.5
DC8	Eau	10	M7s	10	NBC	8	12.7 \pm 7.4
DC9	Eau	10	M7s	10	NBC	10	11.2 \pm 5.2
DC10	Eau	10	M7s	10	NBC	15	11.0 \pm 6.2

Tableau A.16 Tailles des gouttelettes d'émulsion entre deux huiles à diverses concentrations en NBC

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.1\text{mL}$)	Particules	$\% \frac{m}{v} \left(\frac{g}{100ml} \right)$	Taille des gouttelettes (μm)
$\pm 0.01\%$							
CC5	HS100	10	HP	10	NBC	2	45.8 ± 27.8
DC11	HS100	10	HP	10	NBC	4	23.4 ± 15.1
DC12	HS100	10	HP	10	NBC	7	15.3 ± 5.4
DC13	HS100	10	HP	10	NBC	10	14.0 ± 6.1
DC14	HS100	10	HP	10	NBC	15	12.4 ± 7.1

ANNEXE F CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES ÉMULSIONS

Émulsions eau-huile

Le Tableau A.17 présente la conduction thermique pour diverses émulsions stabilisées par du nitrure de bore (NB), ainsi que pour ces mêmes émulsions stabilisées par du nitrure de bore calciné (NBC). Toutes les émulsions énumérées dans ce tableau sont de type E/H. Les émulsions BC8 et AC3 en gris foncé dans le tableau – soit les émulsions d'eau dans l'huile de silicium de 100 cSt – étant couvertes dans le texte principal de cet ouvrage, voici les informations pour les autres émulsions produites.

Tableau A.17 Conduction thermique d'émulsions stabilisées par du nitrure de bore

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.5\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.5\text{mL}$)	Particule s	$\frac{\%_{mass.}}{(\frac{g}{100\text{mL}})}$	Conductivité thermique ($\frac{W}{m \cdot K}$)
BC6	Eau	10	M7s	10	NB	2	0.3850 ± 0.0003
AC1	Eau	10	M7s	10	NBC	2	0.399 ± 0.005
BC7	Eau	11	M7s + BE	6 + 3	NB	2	0.437 ± 0.003
AC2	Eau	11	M7s + BE	6 + 3	NBC	2	0.439 ± 0.004
BC8	Eau	10	HS100	10	NB	2	0.3677 ± 0.0015
AC3	Eau	10	HS100	10	NBC	2	0.393 ± 0.003
BC10	Eau	8	HP	12	NB	2	0.298 ± 0.002
AC4	Eau	8	HP	12	NBC	2	0.3454 ± 0.0007

La majorité des émulsions stabilisées par le NBC présentent une conductivité thermique supérieure aux émulsions stabilisées par le NB. L'émulsion d'eau dans l'huile minérale M7s stabilisée par le NBC (AC1) possède une conduction thermique 3.6 % plus élevée que la même émulsion stabilisée par le NB (BC6). Dans le cas des émulsions AC2 et BC7, la conduction thermique est similaire, la différence entre les conductivités thermiques étant uniquement de 0.5 %. La conductivité thermique de l'émulsion d'eau dans l'huile de silicium stabilisée par le NBC (AC3) est 6.9 % plus élevée que

l'émulsion stabilisée par le NB (BC8). L'amélioration la conductivité thermique est la plus marquée dans le cas des émulsions d'eau dans l'huile de paraffine. La conduction de ces émulsions est 16 % plus élevée lorsque stabilisée par le NBC par rapport au NB.

La Figure A.1 présente une comparaison de la conductivité thermique des émulsions BC6 et AC1 décrites au Tableau A.17 par rapport à la conductivité thermique de l'huile minérale et de l'eau pure. La conductivité thermique de suspensions de NB et de NBC dans l'eau et dans l'huile minérale est aussi comparée à même composition massique en particules que pour les émulsions.

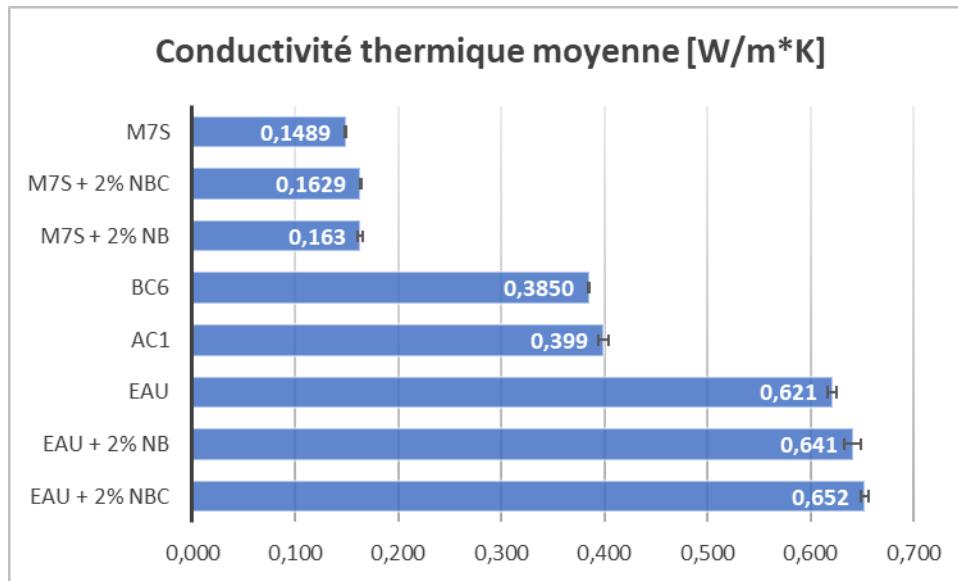


Figure A.1 Conductivité thermique des émulsions eau/M7s stabilisées par 2% de NB (BC6) et de NBC (AC1), des fluides purs et de suspensions de particules dans les fluides purs

La Figure A.1 souligne qu'à un faible pourcentage massique en particules de nitrure de bore, la conductivité thermique des fluides purs augmente peu. Soit d'environ 3.2 et 5 % respectivement lorsque 2 % de particules NB et de NBC sont ajoutés à l'eau et de 9.4 et 9.6 % lorsque ce même pourcentage de NB et de NBC est ajouté à l'huile minérale.

Puisque l'huile minérale est la phase continue dans ces deux émulsions, la conductivité thermique de l'éulsion est comparée à celle de l'huile minérale et d'une suspension de 2 % de particules dans cette huile. Ainsi, la conductivité thermique de l'éulsion stabilisée par du NB (BC6) présente une amélioration de 159 % par rapport à l'huile minérale et de 136 % par rapport à la suspension de NB dans l'huile minérale. De façon similaire, la conductivité thermique de l'éulsion AC1 présente une amélioration de 168 % par rapport à l'huile minérale pure et de 145 % par rapport à

une suspension de NBC dans l'huile minérale. Bien que ces valeurs soient nettement plus élevées que pour une huile pure, les valeurs de conductivité thermique restent inférieures à la conductivité thermique de l'eau. Une augmentation de la concentration en particules, ainsi que de la fraction volumique d'eau pourraient cependant améliorer ces valeurs.

La Figure A.2 présente une comparaison de la conductivité thermique des émulsions BC7 et AC2 présentées au Tableau A.17 par rapport à la conductivité thermique de l'eau pure et d'un mélange d'huile minérale et de benzoate d'éthyle. La conductivité thermique de suspensions de NB et de NBC dans l'eau est aussi comparée à même composition massique en particules que pour les émulsions. Cette comparaison n'a cependant pas pu être faite pour des suspensions dans le mélange BE/M7s faute d'avoir trouvé des paramètres compatibles. En effet, aucune combinaison de temps de mesure et de puissance acheminée à la sonde n'a permis de donner des résultats concluants pour la mesure de la conductivité thermique des suspensions dans un mélange d'huile minérale et de benzoate d'éthyle.

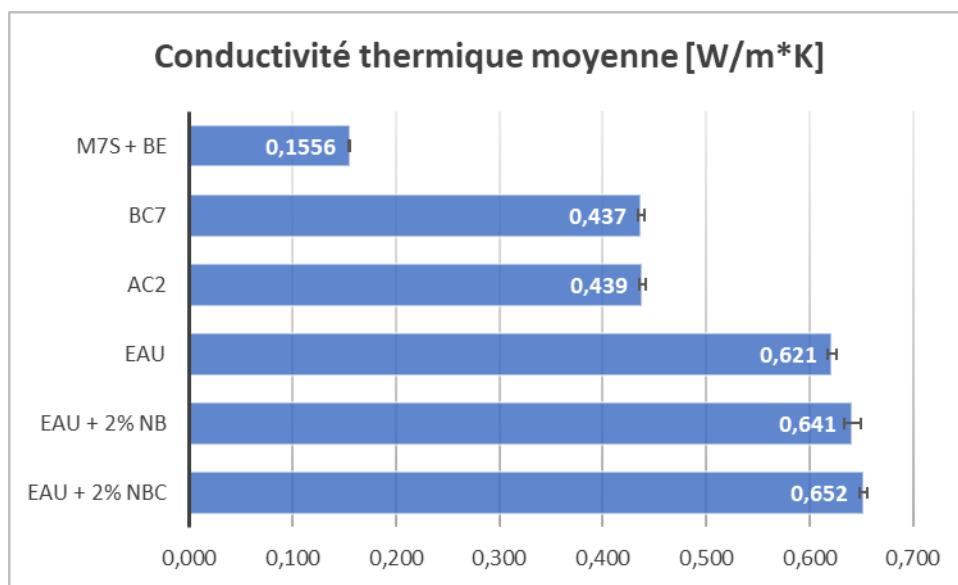


Figure A.2 Conductivité thermique des émulsions eau dans un mélange BE/M7s stabilisées par 2% de NB (BC7) et de NBC (AC2), des fluides purs et de suspensions de particules dans l'eau
Ainsi, les émulsions avec le NB (BC7) et le NBC (AC2) présentent respectivement une augmentation de 181 et 182 % de la conductivité thermique par rapport à un mélange de ratio 2 : 1 de M7s : BE. La conductivité thermique obtenue pour cette émulsion est aussi intermédiaire entre

l'eau et l'huile, ce qui laisse supposer qu'à cette concentration en particules, celles-ci n'ont pas d'impact sur la conductivité thermique.

La figure ci-dessous présente une comparaison de la conductivité thermique des émulsions BC10 et AC4 présentées au Tableau A.17 par rapport à la conductivité thermique de l'eau pure et de l'huile de paraffine. La conductivité thermique de suspensions de même concentration massique en particules de NB et de NBC dans l'eau et dans l'huile de paraffine est aussi comparée.

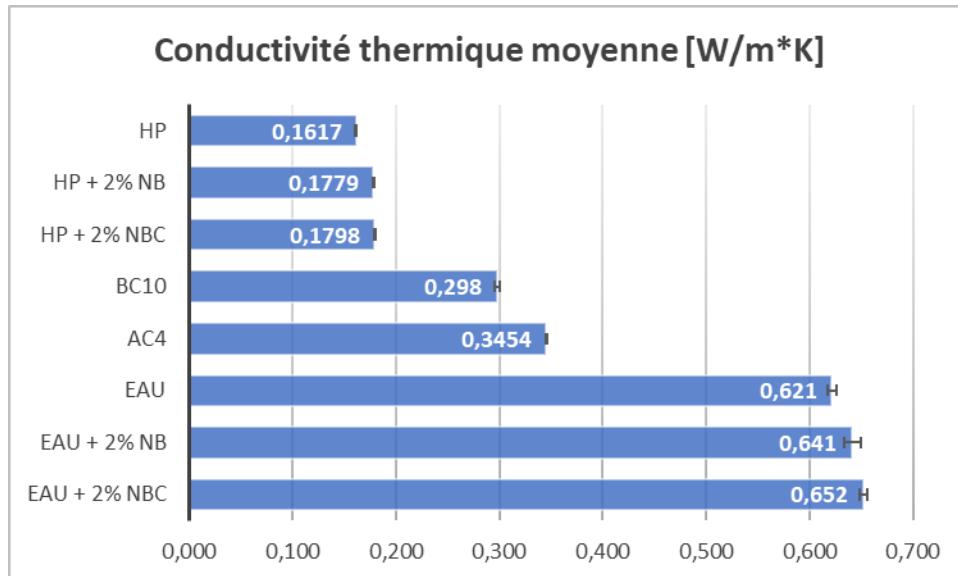


Figure A.3 Conductivité thermique des émulsions eau/HP stabilisées par 2% de NB (BC10) et de NBC (AC4), des fluides purs et de suspensions de particules dans les fluides purs

Les suspensions de 2% de NB et de NBC dans l'huile de paraffine entraînent respectivement une amélioration de 10 et 11 % de la conductivité thermique. L'émulsion stabilisée par le NB (BC10) présente une amélioration de la conductivité thermique de 84% par rapport au fluide pur, soit une amélioration réelle de 68 % par rapport à la suspension de NB dans l'huile de paraffine. L'émulsion AC4 stabilisée par le NBC présente quant à elle une amélioration de la conductivité thermique de 114% par rapport à l'huile pure, soit une amélioration réelle de 92% en comparant avec la suspension de 2% de NBC dans l'huile.

Émulsions huile-huile

La conductivité thermique n'a pas été évaluée pour les émulsions CC4 et CC6 par manque de temps. Les essais énumérés au Tableau A.18 ont été tentés avec du NB, ces essais n'ont cependant

pas été concluants. Seules les émulsions huile-huile réalisées stabilisées avec le NBC sont restées stables.

Tableau A.18 Émulsions préparées entre deux huiles

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.5\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.5\text{mL}$)	Particules	$\%_{mass.}$ $(\frac{g}{100ml})$ ± 0.2	Conductivité thermique $(\frac{W}{m \cdot K})$
CC4	M7s	10	HS100	10	NBC	2	NE
CC5	HS100	10	HP	10	NBC	2	0.1747 ± 0.0007
CC6	M7s	10	HS100	10	NBC	4	NE

Impact de la composition sur la conductivité thermique

Le tableau suivant donne la composition des émulsions décrites à la section 4.8.1.3 du présent document.

Tableau A.19 Impact du ratio volumique sur la conduction thermique d'une émulsion eau/HS100

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.5\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.5\text{mL}$)	Particules	$\%_{mass.}$ $(\frac{g}{100ml})$ ± 0.2	Conductivité thermique $(\frac{W}{m \cdot K})$
EC6	Eau	7	HS100	13	NBC	4	0.334 ± 0.003
EC5	Eau	8	HS100	12	NBC	4	0.358 ± 0.002
EC4	Eau	9	HS100	11	NBC	4	0.375 ± 0.002
EC1	Eau	10	HS100	10	NBC	4	0.411 ± 0.003
EC2	Eau	11	HS100	9	NBC	4	0.399 ± 0.003
EC3	Eau	12	HS100	8	NBC	4	0.4501 ± 0.0016

Le tableau suivant fourni les informations sur la composition et sur la conduction thermique d'une émulsion eau/M7s réalisée à différents ratios volumiques en eau et en huile.

Tableau A.20 Impact du ratio volumique sur la conduction thermique d'une émulsion eau/M7s

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.5\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.5\text{mL}$)	Particules % _{mass.}	$\left(\frac{g}{100\text{mL}}\right)$	Conductivité thermique $\left(\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}\right)$
EC7	Eau	8	M7s	12	NBC	4	0.313 ± 0.002
EC8	Eau	9	M7s	11	NBC	4	0.363 ± 0.003
DC6	Eau	10	M7s	10	NBC	4	0.365 ± 0.003
EC9	Eau	10	M7s	9	NBC	4	0.380 ± 0.003
EC10	Eau	11	M7s	9	NBC	4	0.410 ± 0.004

La figure suivante présente l'évolution de la conductivité thermique en fonction du ratio volumique des phases continue et dispersée :

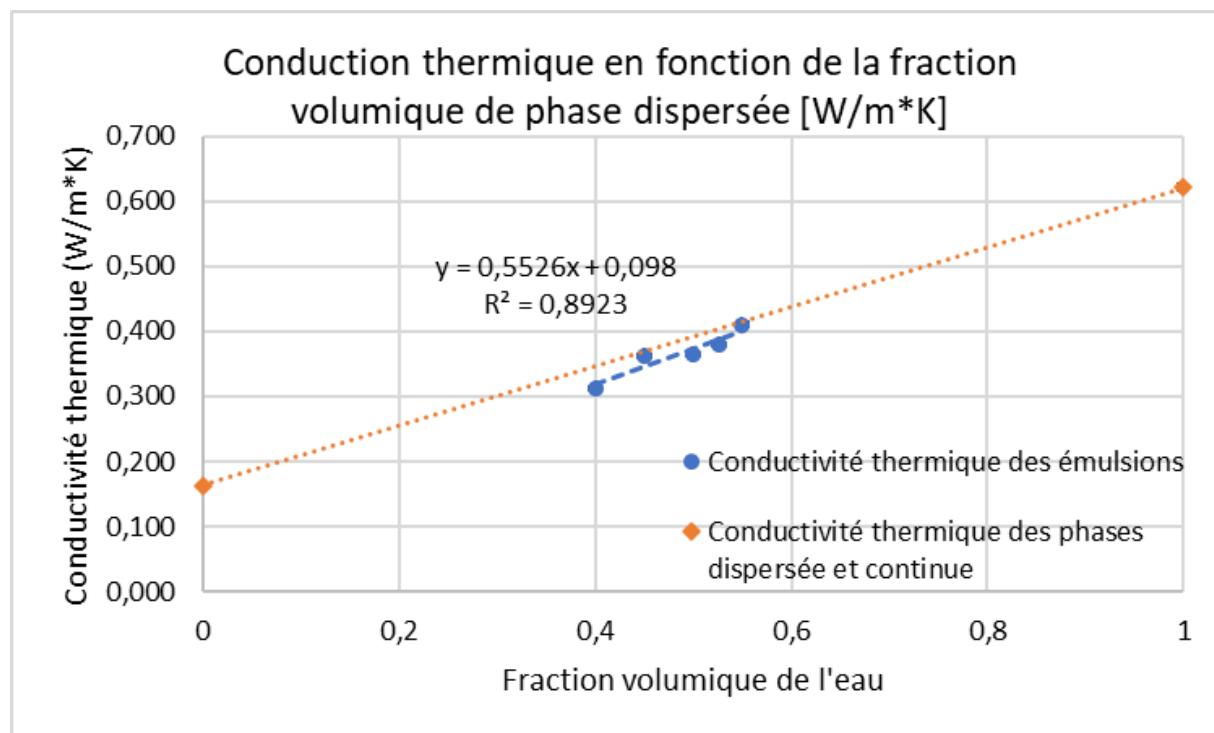


Figure A.4 Impact du ratio volumique de phase dispersée sur la conduction thermique d'émulsions eau/M7s stabilisées par 4 % massique de NBC

Comme pour l'émulsion eau/HS100, la conductivité thermique varie de façon linéaire. Les émulsions n'ont pas pu être préparées à plus de 55 % volumique en eau pour le système eau – huile minérale 7s car une inversion de phase est observée au-delà de ce seuil.

Impact de la concentration en particules

Le tableau suivant donne la composition des émulsions eau/HS100 dont la conductivité thermique a été étudiée à la **section 4.8.1.4 :**

Tableau A.21 Conduction thermique d'émulsions eau/HS100 à diverses concentrations en NBC

#	Phase dispersée	Volume ($\pm 0.5\text{mL}$)	Phase continue	Volume ($\pm 0.5\text{mL}$)	Particules	$\%_{mass.}$ $(\frac{g}{100\text{mL}})$	Conductivité thermique ($\frac{W}{m \cdot K}$) ± 0.2
AC3	Eau	10	HS100	10	NBC	2	0.393 ± 0.003
DC1	Eau	10	HS100	10	NBC	4	0.408 ± 0.004
DC2	Eau	10	HS100	10	NBC	6	0.422 ± 0.003
DC3	Eau	10	HS100	10	NBC	8	0.4740 ± 0.0012
DC4	Eau	10	HS100	10	NBC	10	0.5058 ± 0.0006
DC5	Eau	10	HS100	10	NBC	15	0.609 ± 0.003

Le tableau suivant donne les informations sur la composition des émulsions de type HS100/HP dont la conductivité thermique est étudiée à la **Section 4.8.1.4 :**

Tableau A.22 Conduction thermique d'une émulsion H/H à diverses concentrations en NBC

#						% _{mass.}	Conductivité
	Phase	Volume	Phase	Volume	Particules	($\frac{g}{100ml}$)	thermique
	dispersée	($\pm 0.5mL$)	continue	($\pm 0.5mL$)		± 0.2	($\frac{W}{m \cdot K}$)
CC5	HS100	10	HP	10	NBC	2	0.1747 ± 0.0007
DC11	HS100	10	HP	10	NBC	4	0.2008 ± 0.0005
DC12	HS100	10	HP	10	NBC	7	0.2330 ± 0.0010
DC13	HS100	10	HP	10	NBC	10	0.2516 ± 0.0002
DC14	HS100	10	HP	10	NBC	15	0.330 ± 0.002

Le tableau suivant donne la composition d'émulsions de type eau/M7s pour lesquelles l'impact de la concentration en particules de NBC sur la conductivité thermique a été étudiée :

Tableau A.23 Conduction thermique d'émulsions eau/M7s à diverses concentrations en NBC

#						% _{mass.}	Conductivité
	Phase	Volume	Phase	Volume	Particules	($\frac{g}{100ml}$)	thermique
	dispersée	($\pm 0.5mL$)	continue	($\pm 0.5mL$)		± 0.2	($\frac{W}{m \cdot K}$)
AC1	Eau	10	M7s	10	NBC	2	0.399 ± 0.005
DC6	Eau	10	M7s	10	NBC	4	0.365 ± 0.003
DC7	Eau	10	M7s	10	NBC	6	0.407 ± 0.002
DC8	Eau	10	M7s	10	NBC	8	0.424 ± 0.002
DC9	Eau	10	M7s	10	NBC	10	0.477 ± 0.002
DC10	Eau	10	M7s	10	NBC	15	0.558 ± 0.003

La figure suivante compare la conductivité thermique des émulsions présentées au Tableau A.23 et compare ces dernières aux conductivités thermiques de suspensions dans les fluides purs, soit dans l'eau et dans l'huile minérale :

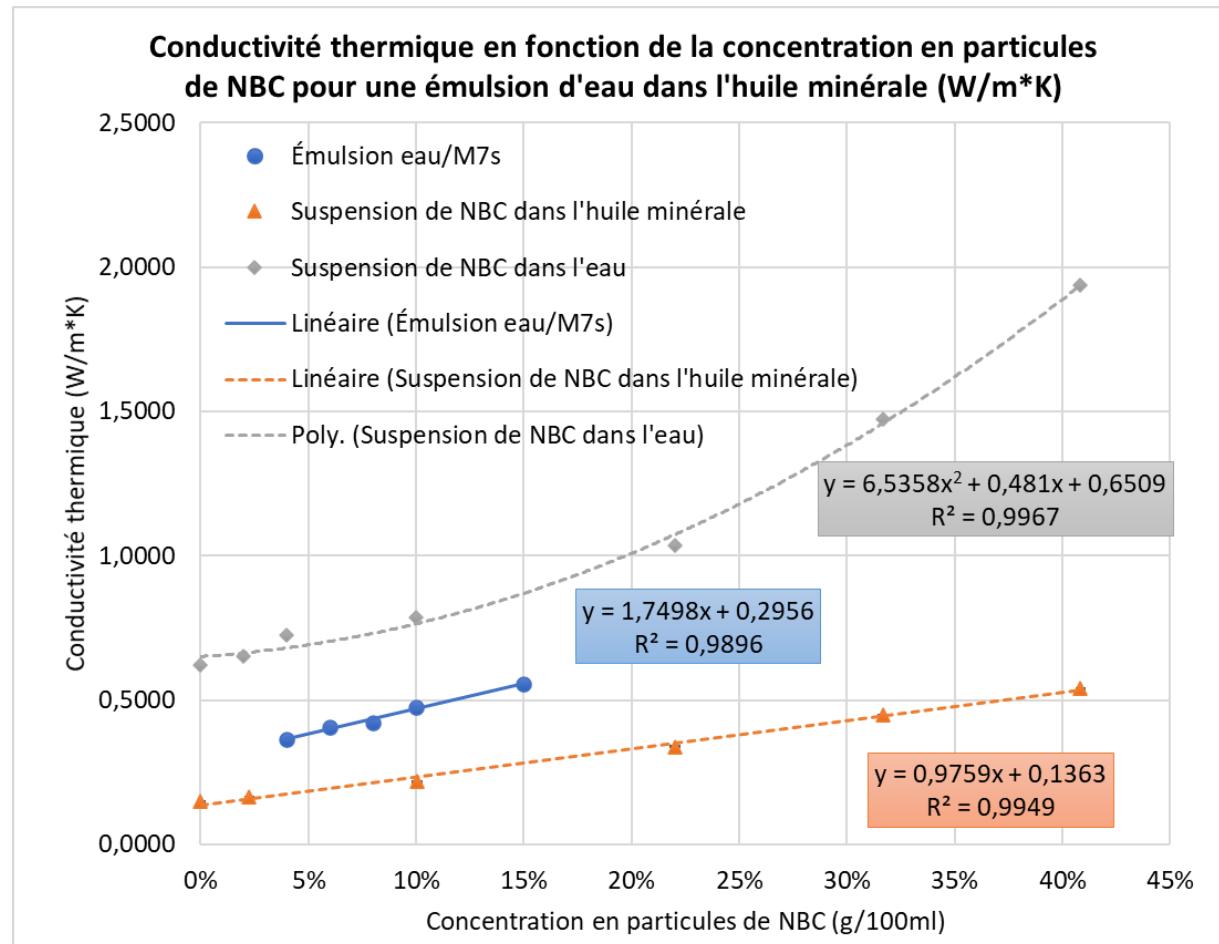


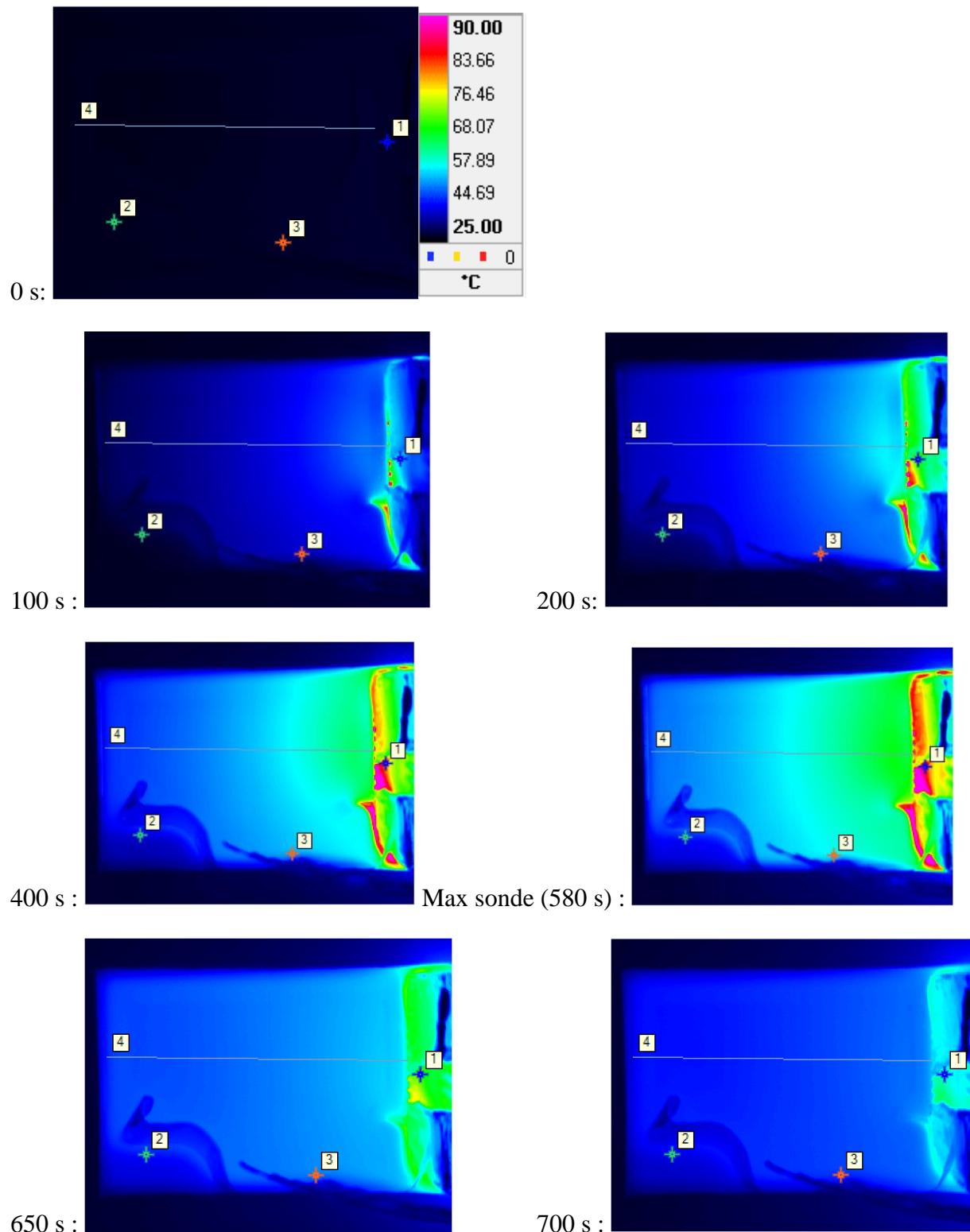
Figure A.5 Conductivité thermique d'une émulsion eau/M7s et de suspensions dans les fluides purs en fonction de la concentration en particules de NBC

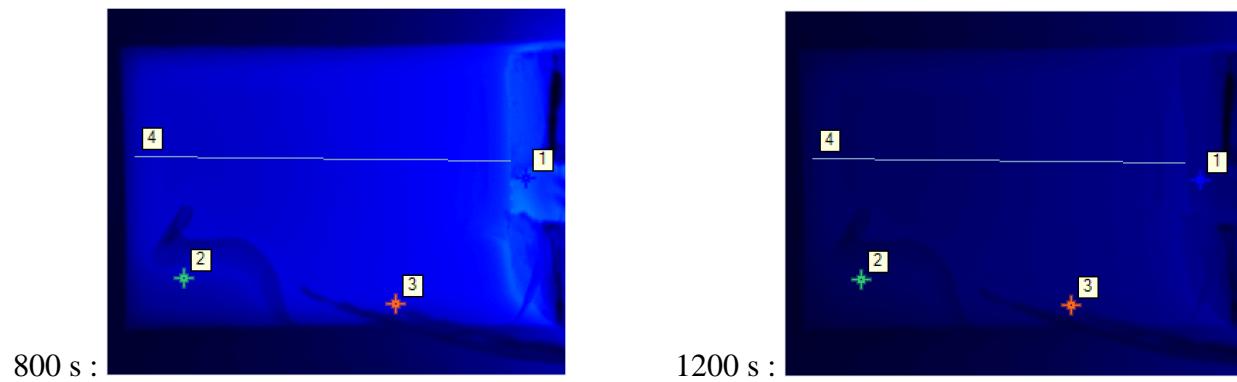
Les tendances observées sont les mêmes que pour les émulsions présentées dans le texte à la section **4.8.1.4.** Cette figure confirme donc les tendances obtenues jusqu'à présent:

- La conductivité thermique de l'émulsion augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la concentration en particules.
- La conductivité thermique de l'émulsion obtenue est intermédiaire à la conductivité thermique des phases continues et dispersées
- Les particules ont un très faible impact sur la conductivité thermique.

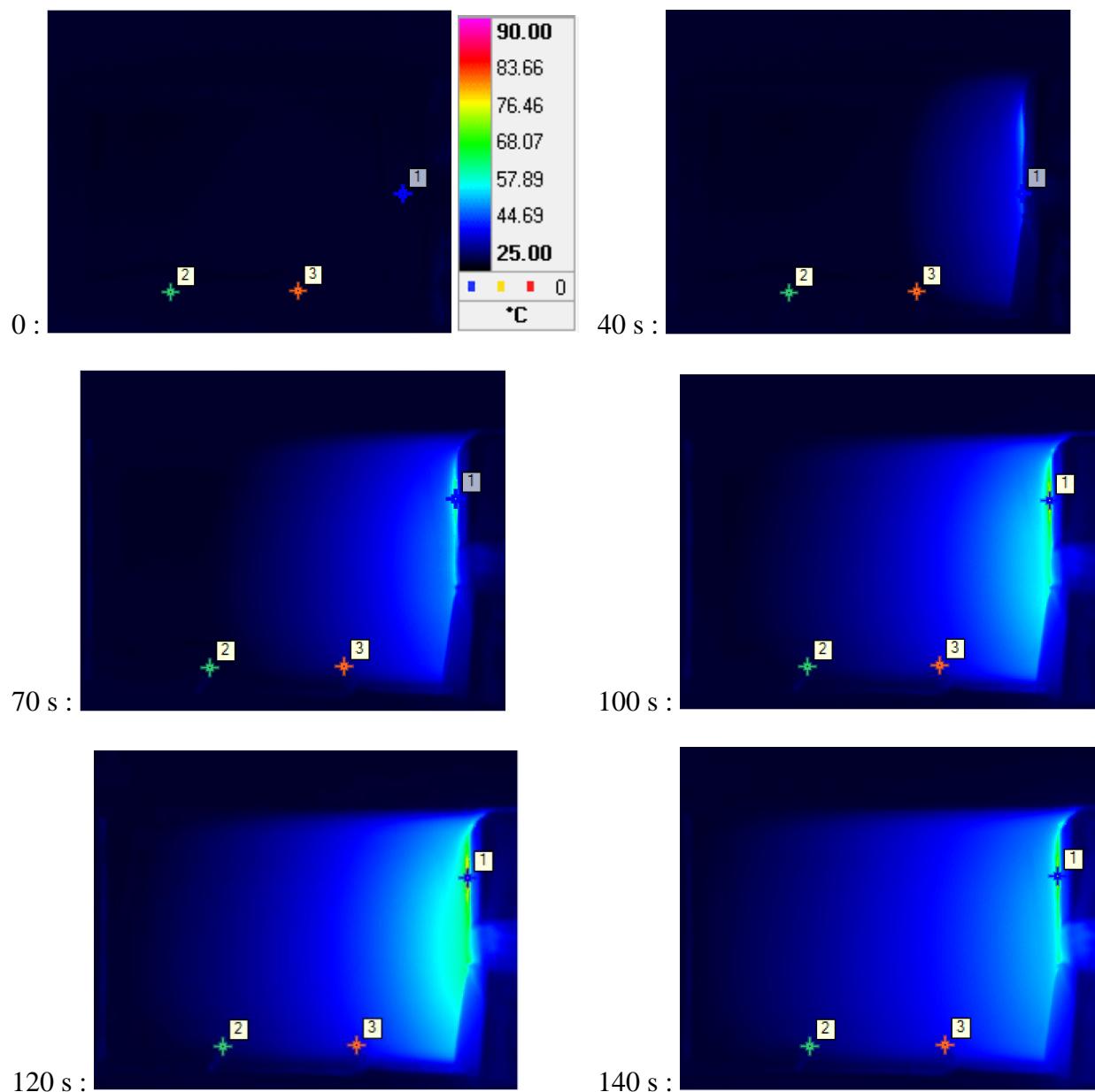
ANNEXE G THERMOGRAPHIE INFRAROUGE

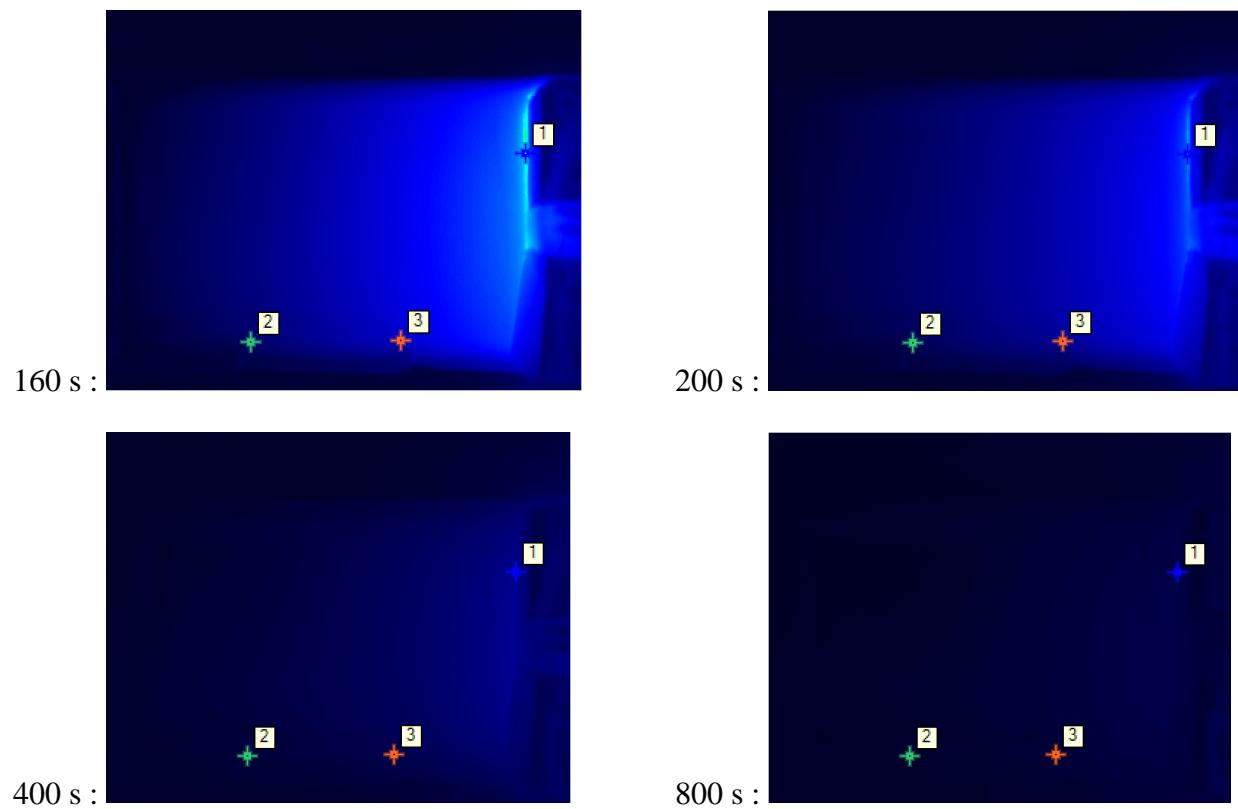
Profils de température additionnels pour l'huile HS100 :





Profils de température additionnels pour une suspension de NBC dans l'huile HS100 :





Profils de température additionnels pour l'émulsion eau/HS100 :

