



Mise en œuvre par voie liquide de composites à matrice inorganique pour applications hautes températures

Gilles Dusserre, Anaïs Farrugia, Thierry Cutard



Les composites « tièdes »

■ Objectifs du projet FUI COMPTINN'

- Développement de matériaux composites pour pièces de structure situées à proximité des moteurs (aéronautique civile)
- Exposition de longue durée à des températures de 150 à 400°C

■ Thèse d'Anaïs Farrugia

- Relations procédé – microstructure – comportement de composites à matrice vitrocéramique mis en œuvre par voie liquide

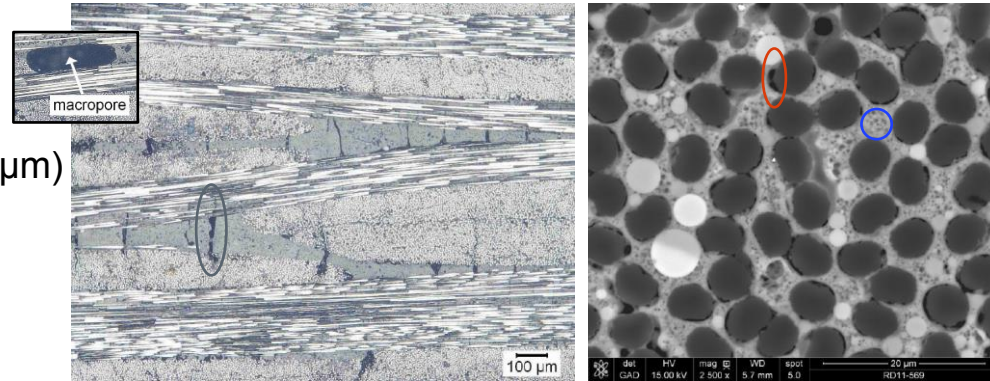
■ Matériau de référence

- Composite à matrice vitrocéramique et à renfort fibres de carbone
- Mise en œuvre par stratification de plis pré-imprégnés avec un précurseur liquide

Le matériau pré-imprégné de référence

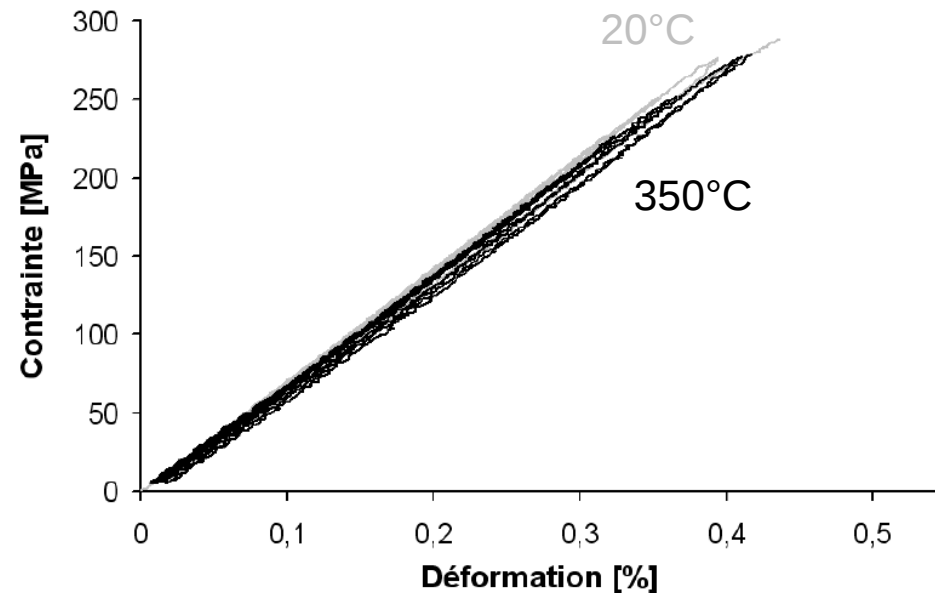
■ Microstructure

- Faible macro-porosité ($>100\mu\text{m}$)
- Micro-porosité à l'interface fibre-matrice ($>1\mu\text{m}$)
- Matrice nano-poreuse ($<1\mu\text{m}$)
- Micro-fissuration matricielle



■ Comportement mécanique

- Intérêt : comportement à température élevée



Mise en œuvre par voie liquide

■ Intérêt des procédés voie liquide

- Procédés industrialisables et automatisables (production en moyenne série)

■ Précurseur liquide

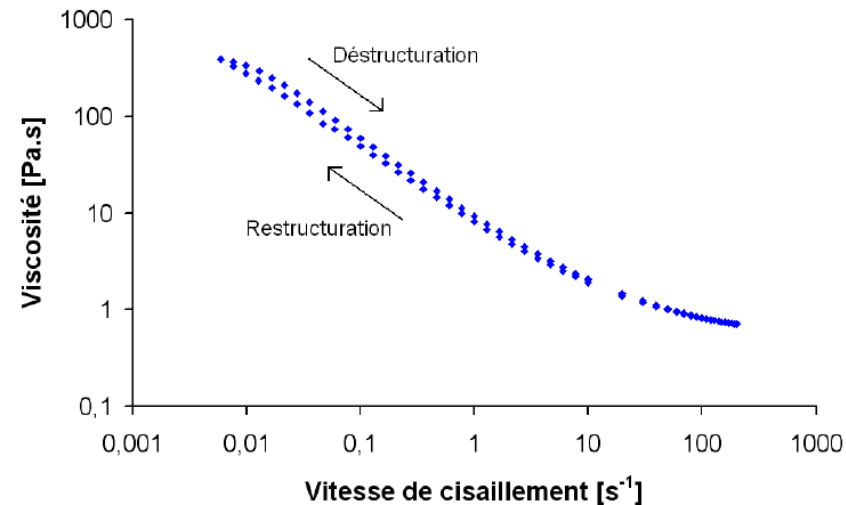
- Suspension concentrée de particules minérales (aluminosilicates) dans une solution aqueuse de silicates

■ Avantage : durcissement à basse température (<100°C)

- Mécanisme [1,2]
 - Dissolution des particules minérales
 - silicates et aluminates
 - Formation d'oligomères d'aluminosilicates
 - Polycondensation de ces oligomères

■ Inconvénient : comportement rhéologique du précurseur

- Comportement thixotrope
- Forte viscosité aux faibles taux de cisaillement



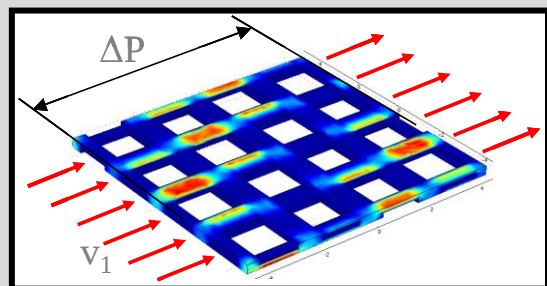
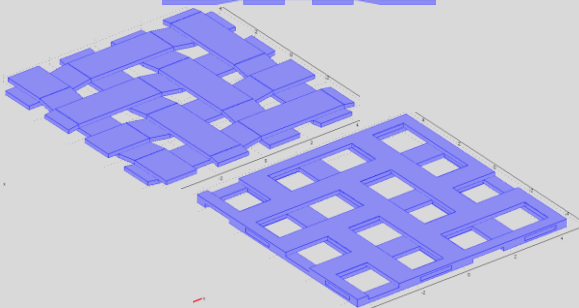
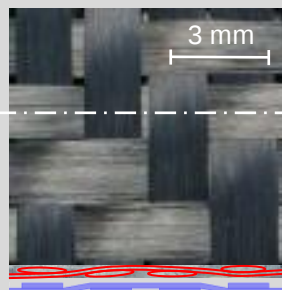
[1] Xu and Deventer, 2000

[2] Bourlon, 2010

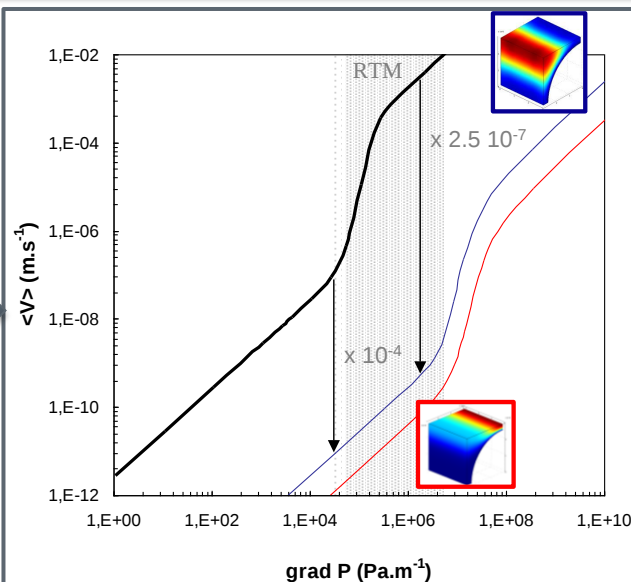
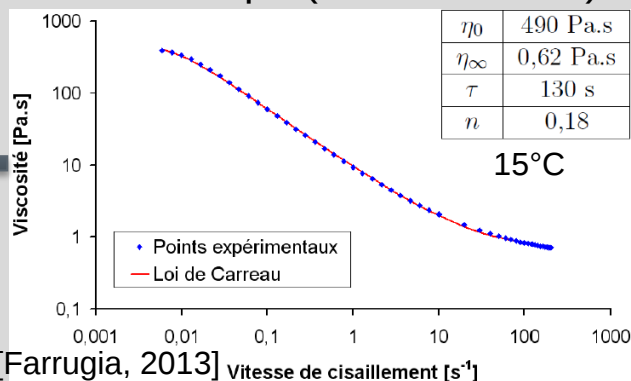
[Farrugia, 2013]

Simulation de l'injection du précurseur « frais »

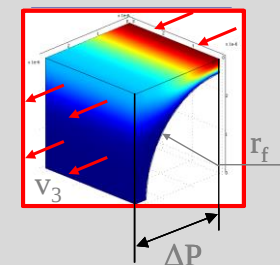
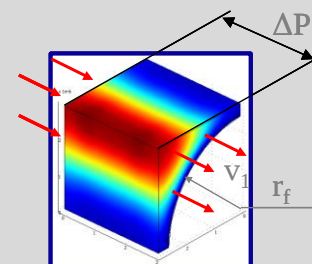
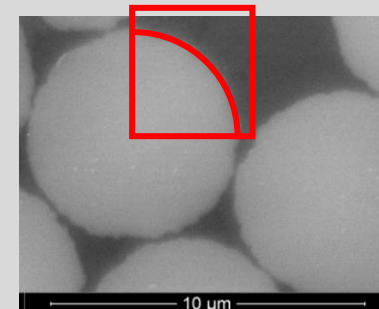
Echelle mésoscopique



Comportement rhéofluidifiant non thixotrope (loi de Carreau)



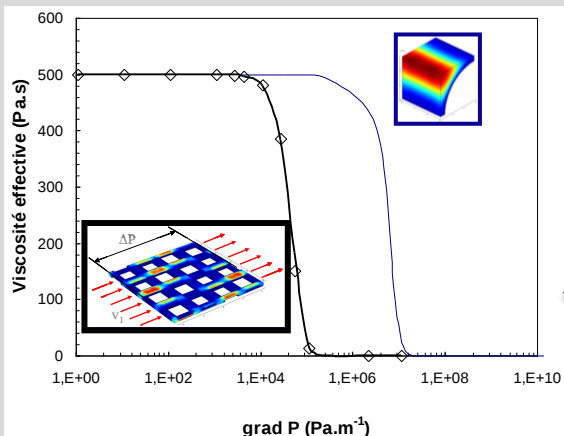
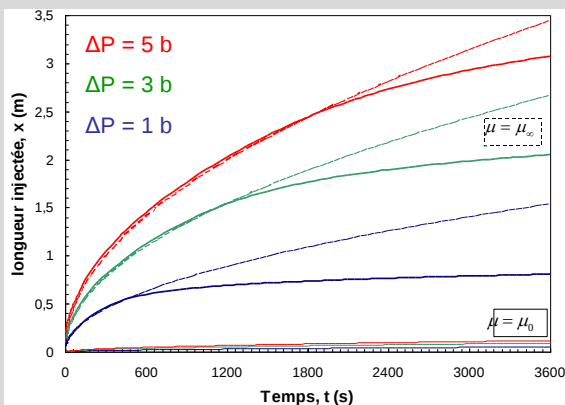
Echelle microscopique



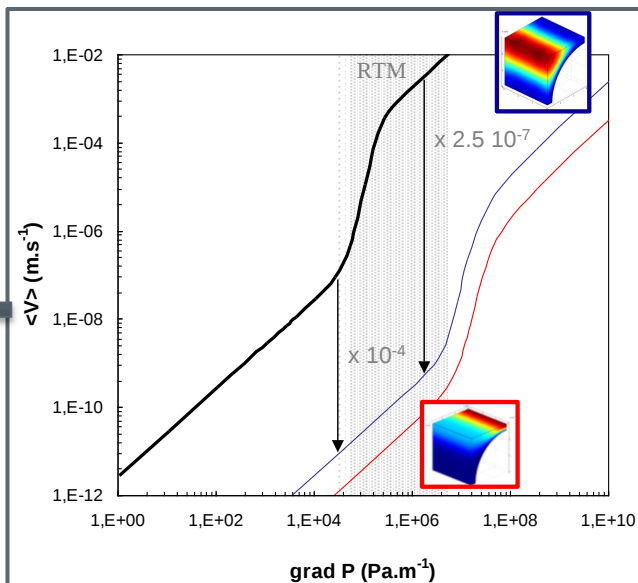
[Dusserre, 2013]

Simulation de l'injection du précurseur « frais »

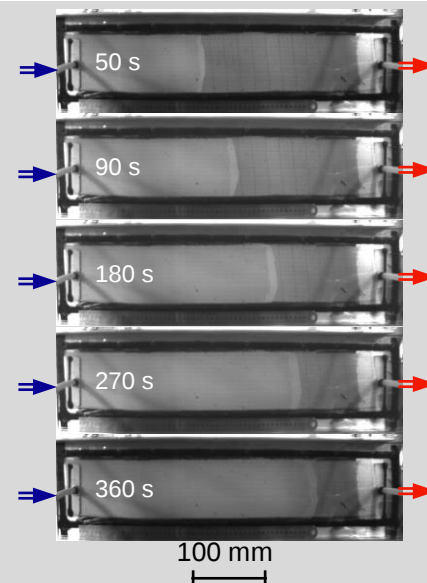
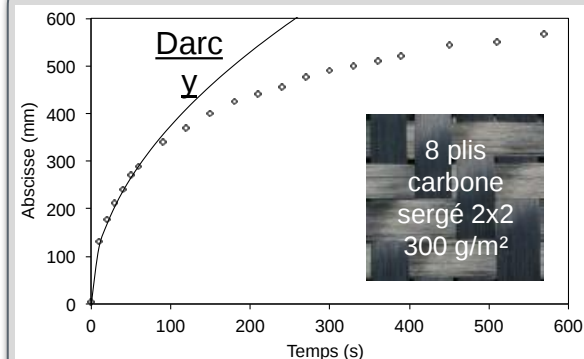
Simulation



Echelle macroscopique



Expérience

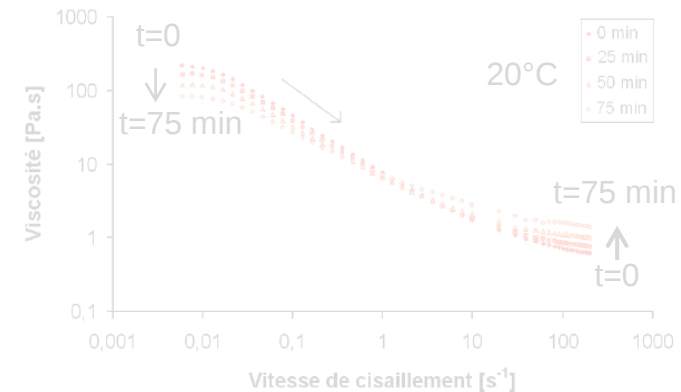


[Dusserre, 2013]

« maturation » du précurseur

■ A 20°C pendant 75 minutes

- La viscosité aux faibles taux de cisaillement diminue
 - Attribué à la dissolution des particules
- La viscosité aux forts taux de cisaillement augmente
 - Attribué à la polycondensation des oligomères d'aluminosilicates

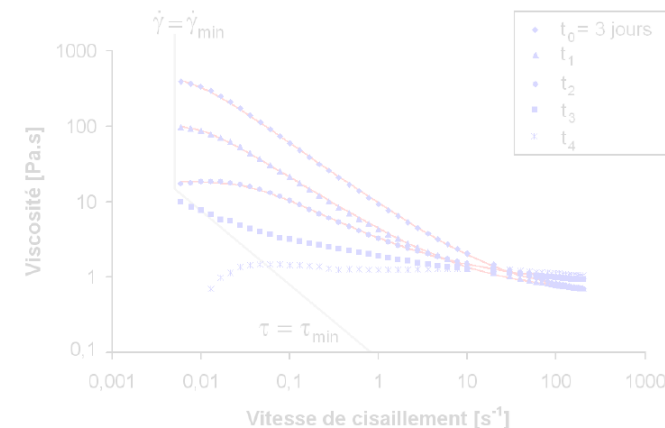


■ A 15°C pendant 75 minutes

- La viscosité aux faibles taux de cisaillement diminue légèrement
 - La dissolution a lieu
- La viscosité aux forts taux de cisaillement est stable
 - La polycondensation ne se manifeste pas

■ À -18°C et sur des temps plus longs

- Le comportement tend vers celui d'un fluide Newtonien de viscosité 1 Pa.s
 - La quasi totalité des particules est dissoute

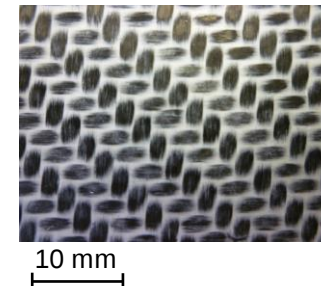
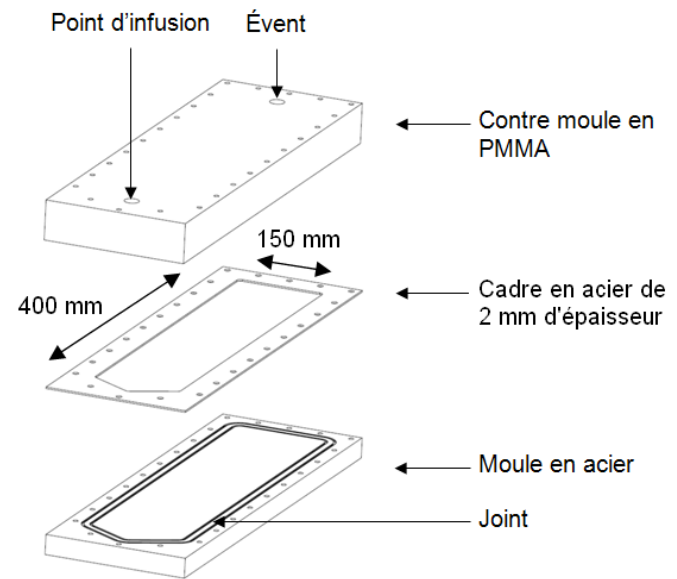


[Farrugia, 2013]

Mise en œuvre par voie liquide

■ Conditions de mise en œuvre

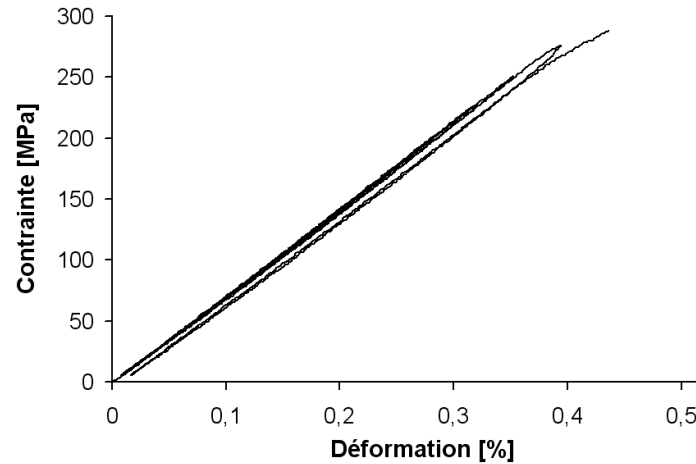
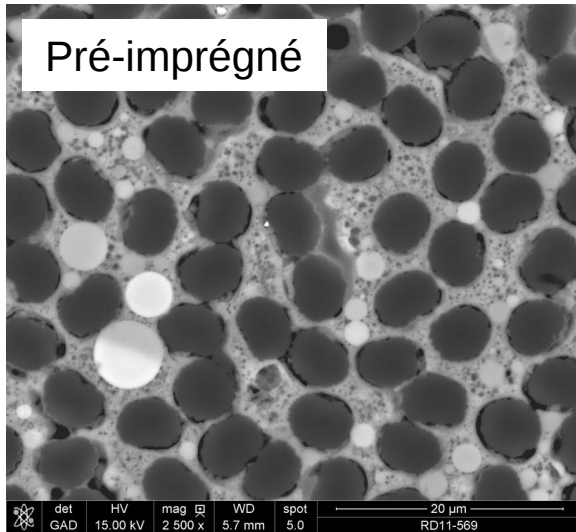
- Injection sur renforts (RTM)
- Précurseur « mature »
 - particules majoritairement dissoutes
 - comportement Newtonien
 - viscosité d'environ 1 Pa.s
- Température d'injection 15°C
 - temps de mise en œuvre suffisant
- Différentiel de pression de 3 bars



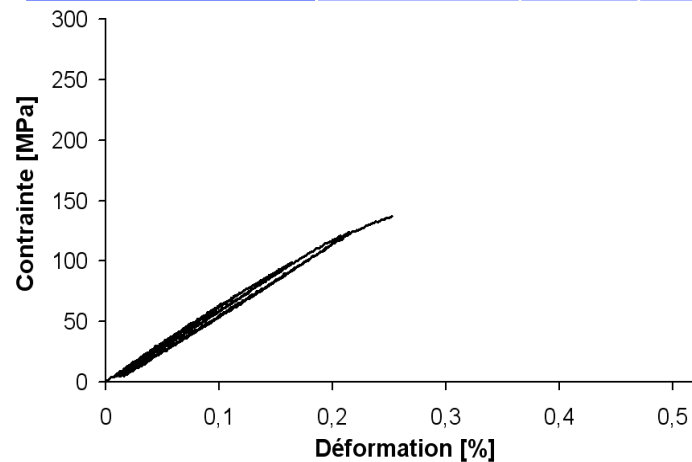
[Farrugia, 2013]

Comportement du matériau obtenu par RTM

Pré-imprégné



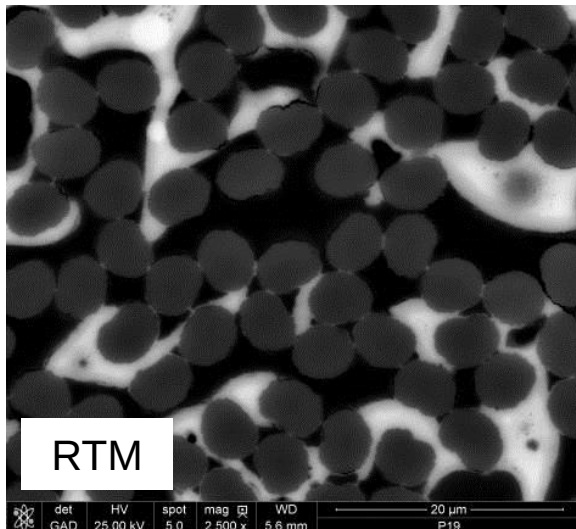
Composite	Épaisseur	V_f	PO	E	σ_R
Pré-imprégné	1,78 mm	38 %	18,4 %	70 GPa	266 MPa
RTM	2,30 mm	36 %	25,1 %	66 GPa	135 MPa



V_f : taux volumique de fibre
 PO : taux de porosités ouvertes
 E : module d'Young
 σ_R : contrainte à la rupture

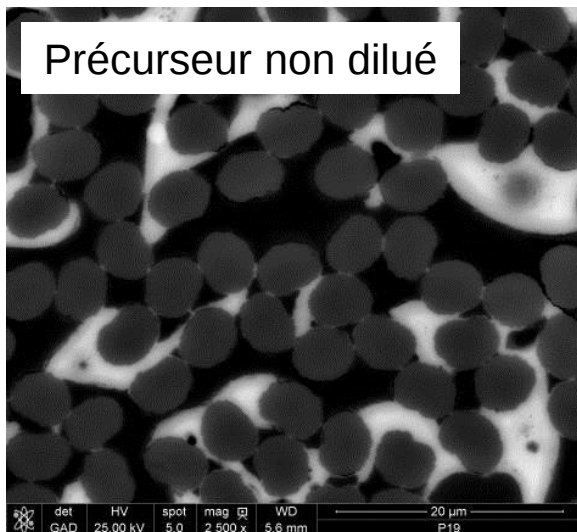
[Farrugia, 2013]

RTM

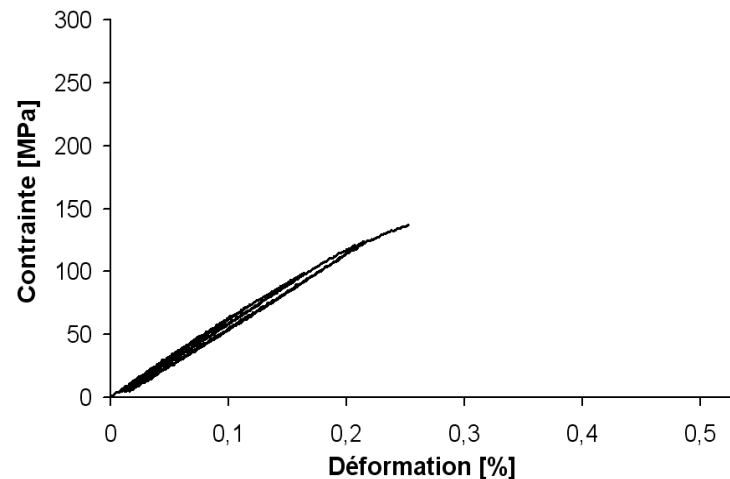
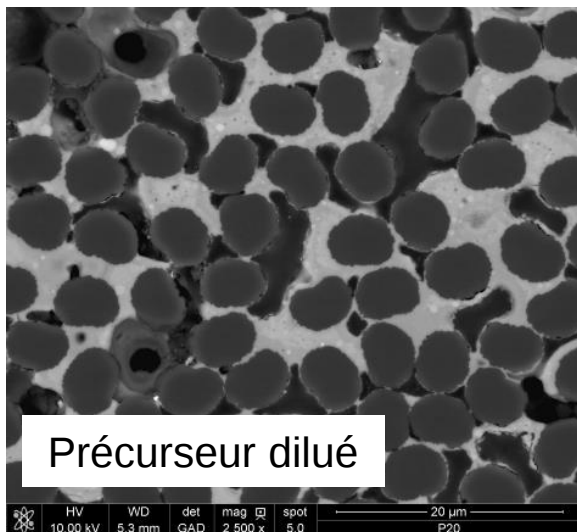


Effet de la dilution sur le matériau RTM

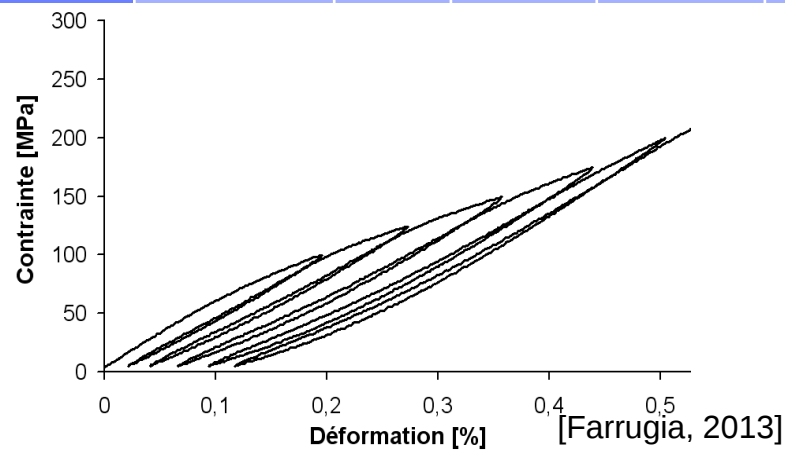
Précurseur non dilué



Précurseur dilué

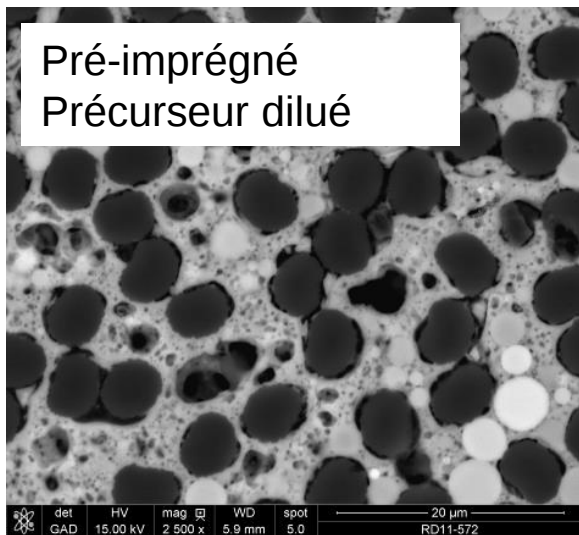


Composite	Précurseur	Épaisseur	V_f	PO	E	σ_R
RTM	non dilué	2,30 mm	36 %	25,1 %	66 GPa	135 MPa
	dilué 3%	2,10 mm	39 %	25,2 %	64 GPa	207 MPa

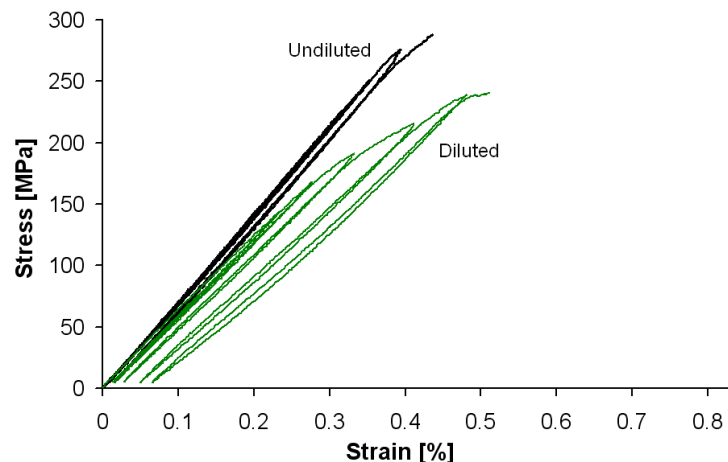
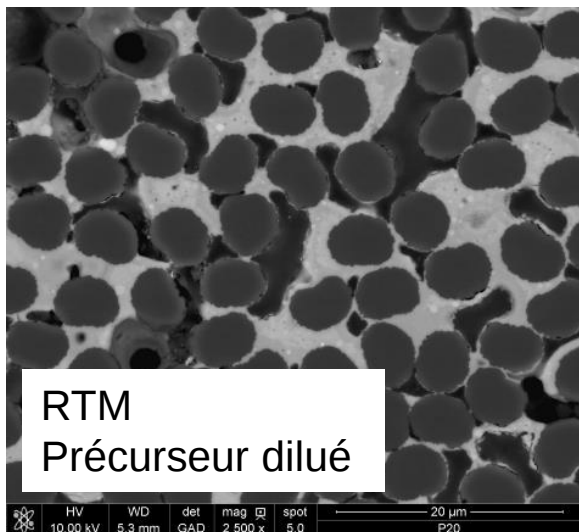


Effet de la mise en œuvre sur le comportement

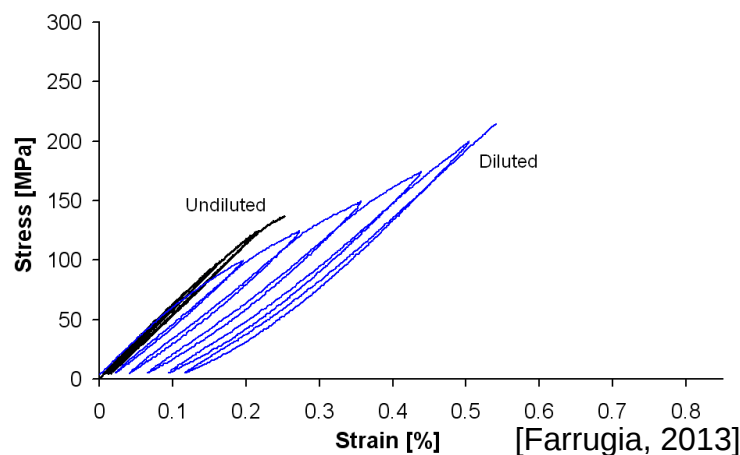
Pré-imprégné
Précurseur dilué



RTM
Précurseur dilué



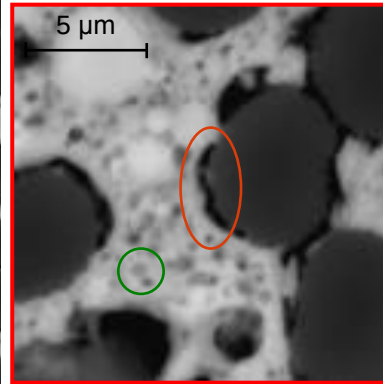
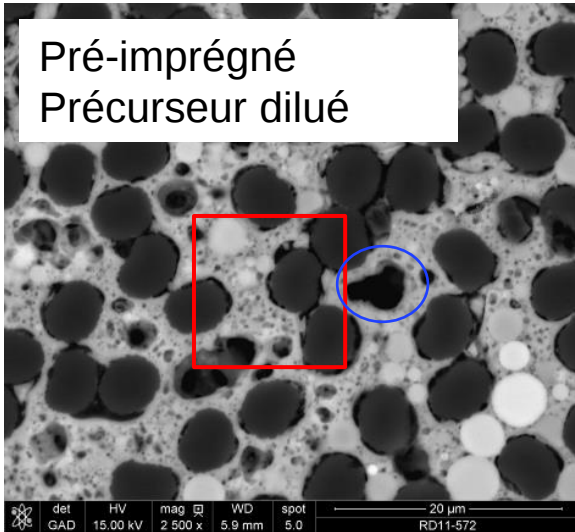
Composite	Précurseur	Epaisseur	V_f	PO	E	σ_R
Pré-imprégné RTM	dilué 3%	1.75 mm	39 %	20.3 %	68 GPa	257 Mpa
		2.10 mm	39 %	25.2 %	64 GPa	207 MPa



[Farrugia, 2013]

Effet de la mise en œuvre sur le comportement

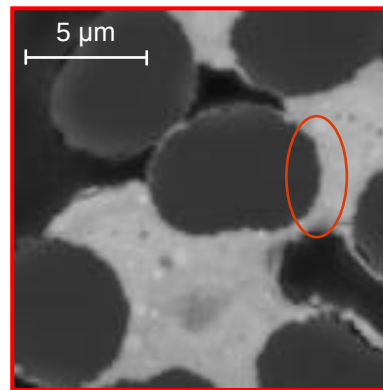
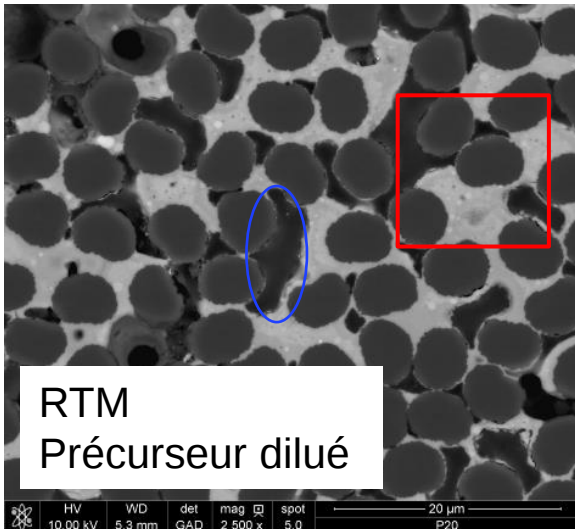
Pré-imprégné
Précurseur dilué



■ Différence de microstructure intratorons entre les matériaux pré-imprégnés et élaborés par RTM

- Pores de grande taille ($>1\mu\text{m}$) plus nombreux en RTM
- Peu de pores de petite taille ($<1\mu\text{m}$)
- Amélioration de la continuité de l'interface fibre-matrice

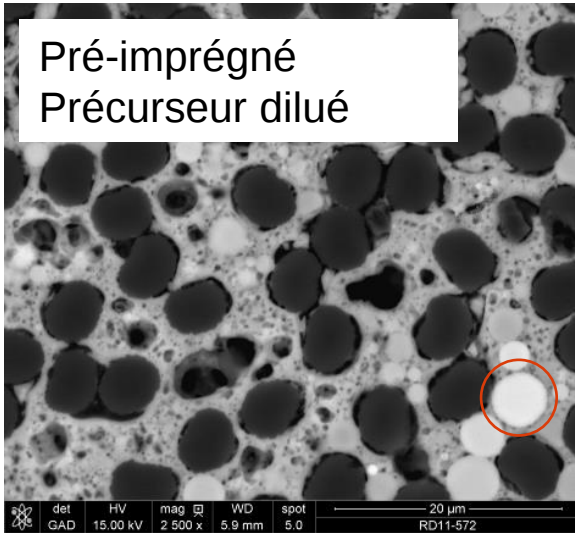
RTM
Précurseur dilué



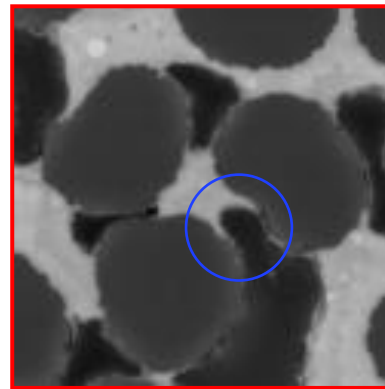
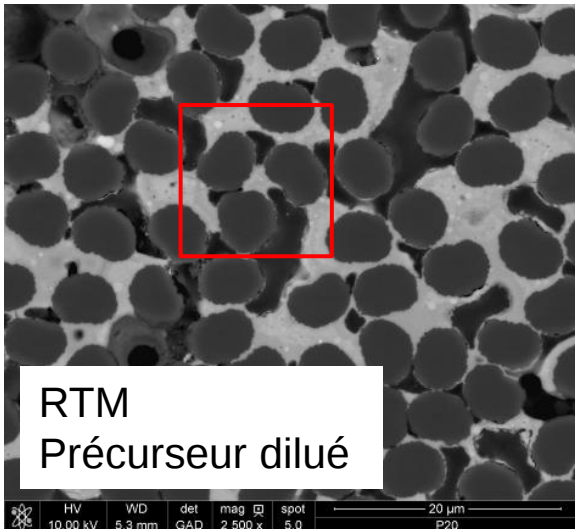
[Farrugia, 2013]

Perspectives envisagées

Pré-imprégné
Précurseur dilué



RTM
Précurseur dilué



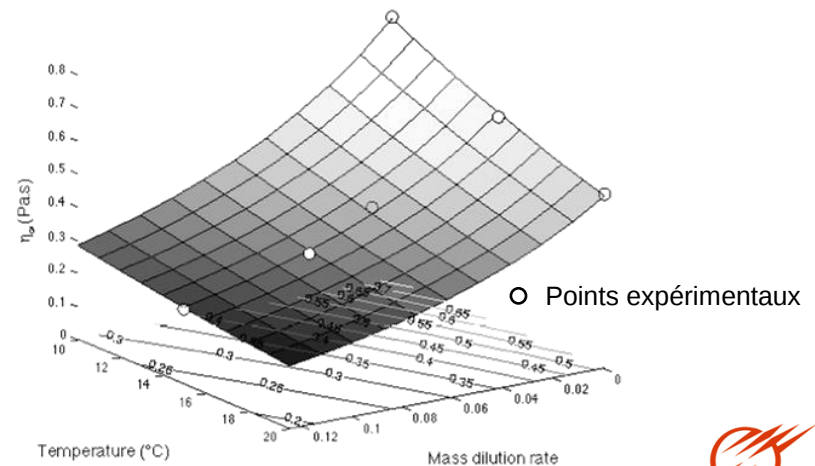
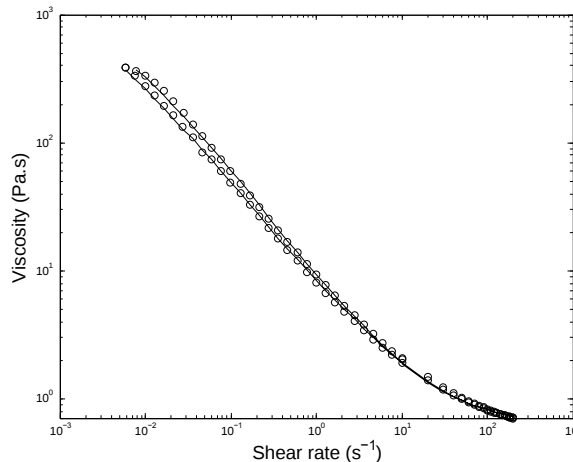
- Comment diminuer la porosité intra-torons en RTM ?
- Quelle microstructure de matrice est la plus favorable pour le comportement mécanique ?
- Quelle est l'origine de cette différence de microstructure intra-torons ?
 - Écoulements capillaires
 - Filtration
- En cours : meilleure compréhension de la rhéologie
 - Suspension polyphasée
 - Thixotropie

Modèle de comportement thixotrope

Données bibliographiques [1,2]

- Suspension concentrée de particules minérales dans une solution aqueuse
 - Hypothèse : suspensions à deux échelles distinctes
 - Une phase fluide de viscosité η_f
 - Une population de grandes particules (concentration ϕ_1)
 - Une population de petites particules (concentration ϕ_2)
 - Pas d'interactions entre les deux populations
 - A chaque échelle est associé un modèle de Krieger Dougherty de caractéristiques identiques
- Au cours de la dissolution, le comportement tend vers un comportement newtonien**
- Le caractère thixotrope est attribué uniquement aux particules de grande taille

$$\eta = \eta_f \left(1 - \frac{\phi_2}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M}$$



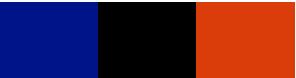
[1] Xu and Deventer, 2000
[2] Bourlon, 2010



Mise en œuvre par voie liquide de composites à matrice inorganique pour applications hautes températures

Gilles Dusserre, Anaïs Farrugia, Thierry Cutard





Annexes

Mise en œuvre par voie liquide

■ Intérêt des procédés voie liquide

- Procédés industrialisables et automatisables (production en moyenne série)

■ Précurseur liquide

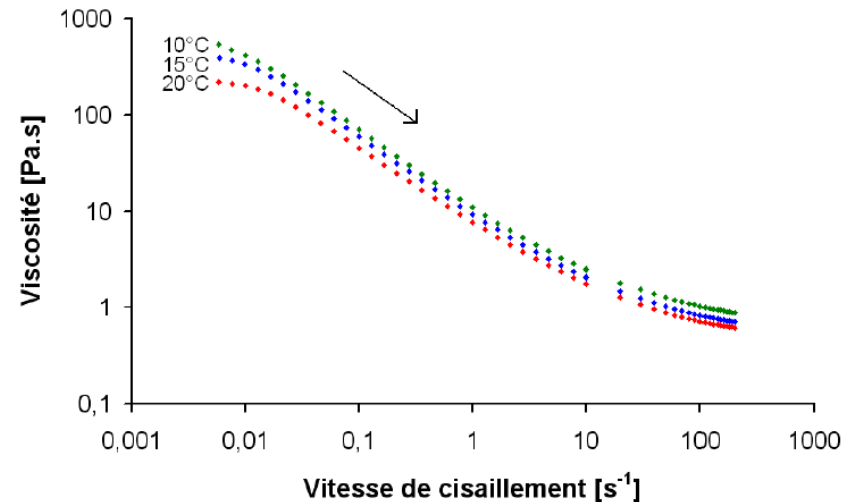
- Suspension concentrée de particules minérales (aluminosilicates) dans une solution aqueuse de silicates

■ Avantage : durcissement à basse température (<100°C)

- Mécanisme [1,2]
 - Dissolution des particules minérales
 - silicates et aluminates
 - Formation d'oligomères d'aluminosilicates
 - Polycondensation de ces oligomères

■ Inconvénient : comportement rhéologique du précurseur

- Comportement thixotrope
- Forte viscosité aux faibles taux de cisaillement



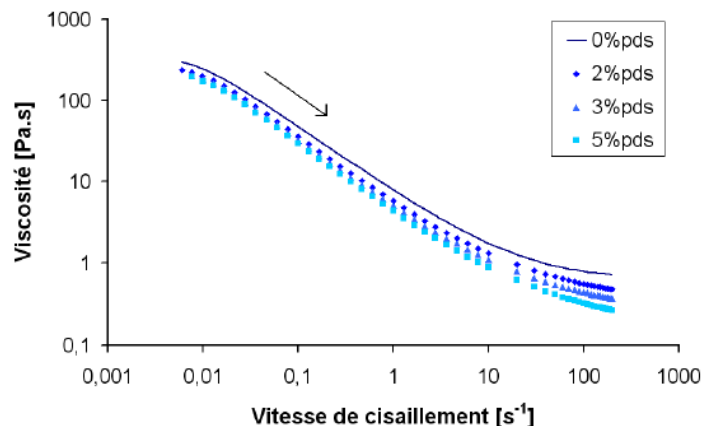
[1] Xu and Deventer, 2000

[2] Bourlon, 2010

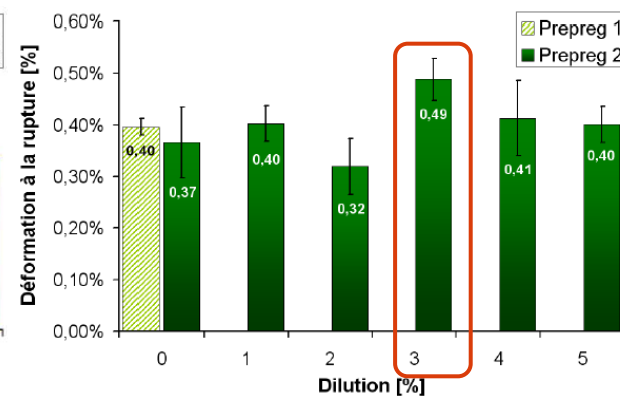
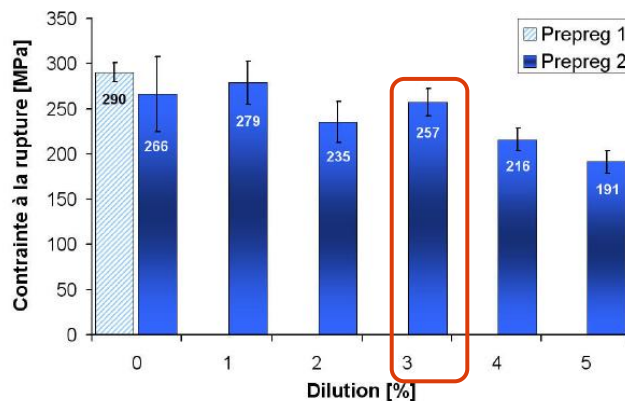
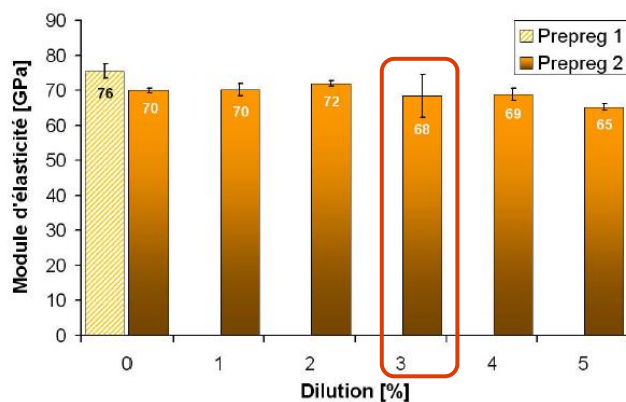
[Farrugia, 2013]

Effet de la dilution du précurseur

- Objectif : diminuer la viscosité du précurseur pour favoriser l'imprégnation



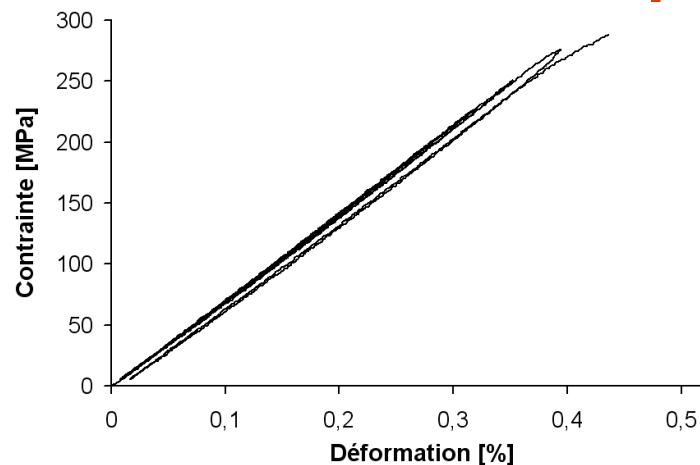
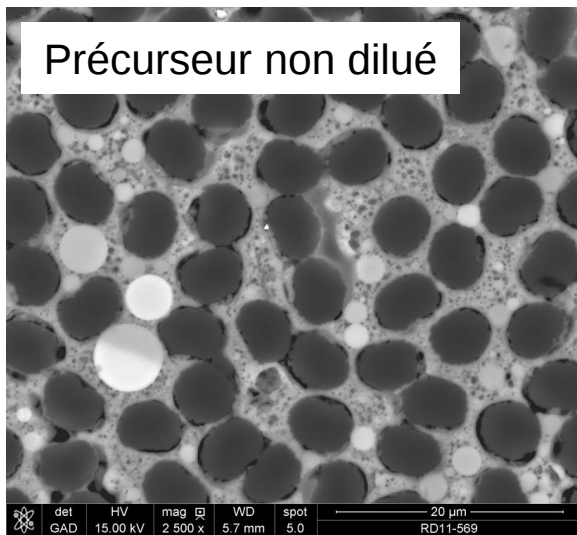
- Effet sur le comportement du matériau pré-imprégné



[Farrugia, 2013]

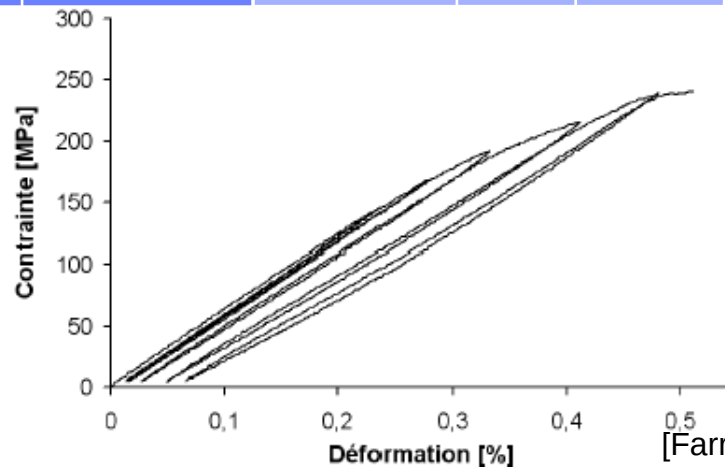
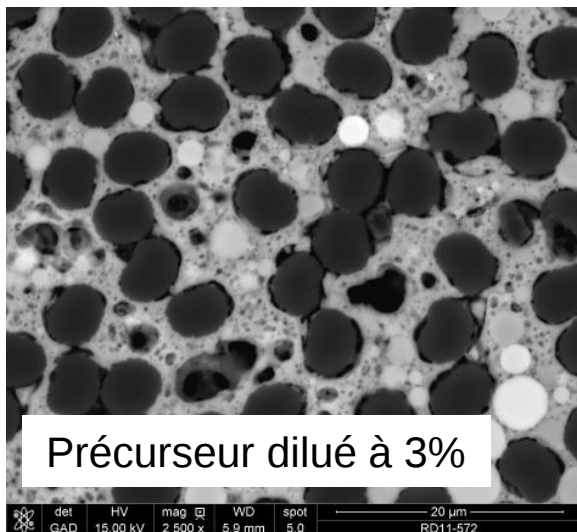
Effet de la dilution sur le matériau pré-imprégné

Précurseur non dilué



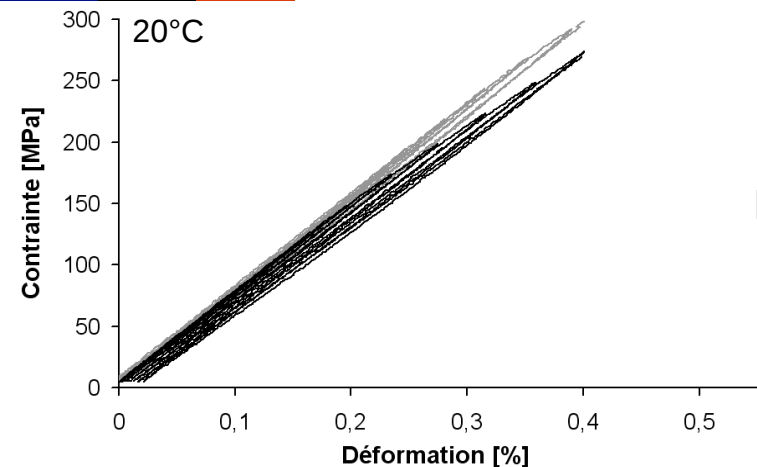
Composite	Précurseur	Épaisseur	V_f	PO	E	σ_R
Pré-imprégné	non dilué	1,78 mm	38 %	18,4 %	70 GPa	266 MPa
	dilué 3%	1,75 mm	39 %	20,3 %	68 GPa	257 MPa

Précurseur dilué à 3%

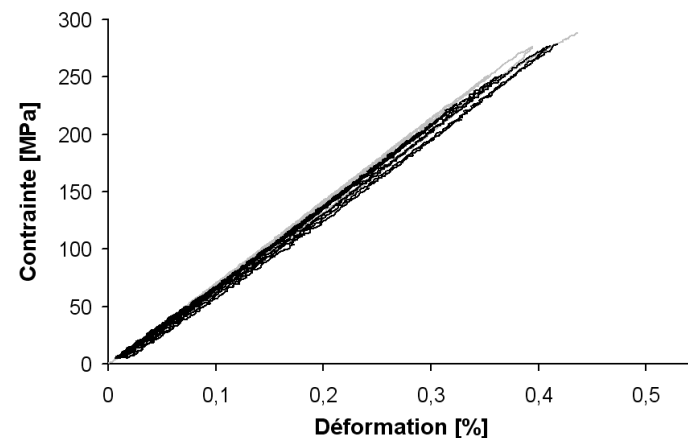


[Farrugia, 2013]

Effet de la dilution sur le matériau pré-imprégné



Précurseur non dilué

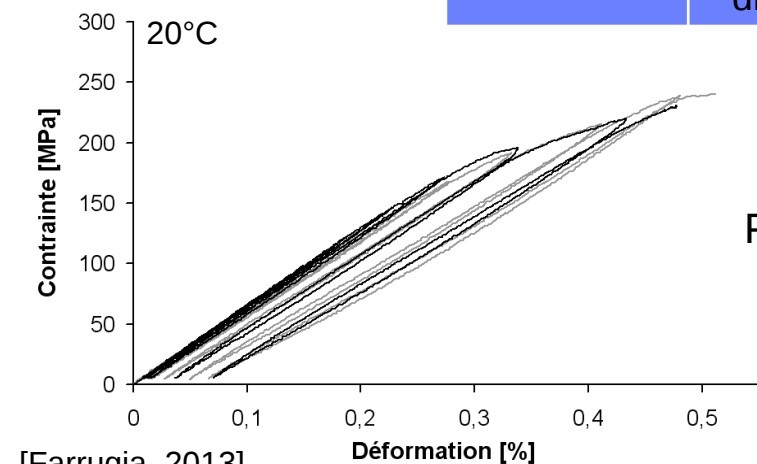


non vieilli
vieilli 100 h à 300°C

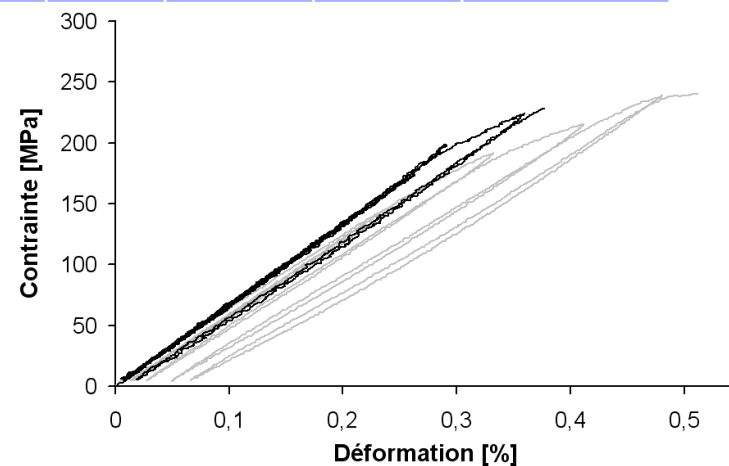
Composite	Précurseur	Épaisseur	V_f	PO	E	σ_R
Pré-imprégné	non dilué	1,78 mm	38 %	18,4 %	70 GPa	266 MPa
	dilué 3%	1,75 mm	39 %	20,3 %	68 GPa	257 MPa

350°C

20°C



Précurseur dilué à 3%



[Farrugia, 2013]

Mise en œuvre par voie liquide

■ Intérêt des procédés voie liquide

- Procédés industrialisables et automatisables (production en moyenne série)

■ Précurseur liquide

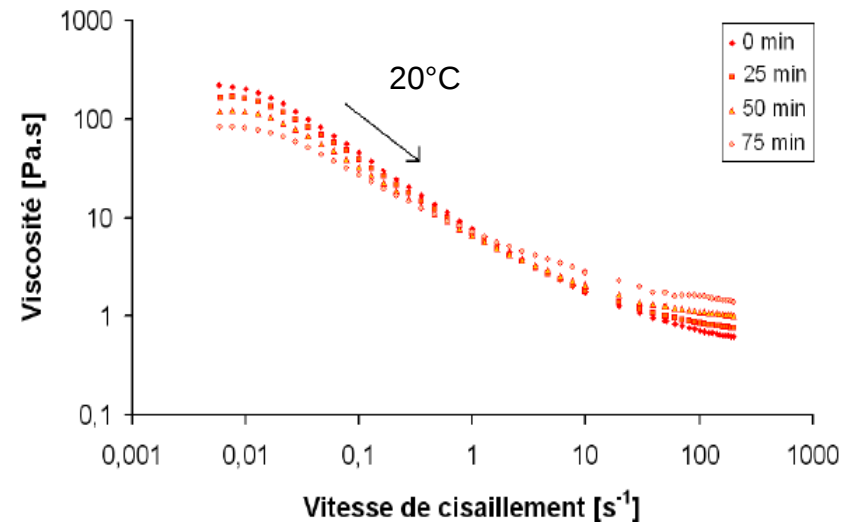
- Suspension concentrée de particules minérales (aluminosilicates) dans une solution aqueuse de silicates

■ Avantage : durcissement à basse température (<100°C)

- Mécanisme [1,2]
 - Dissolution des particules minérales
 - silicates et aluminates
 - Formation d'oligomères d'aluminosilicates
 - Polycondensation de ces oligomères

■ Inconvénient : comportement rhéologique du précurseur

- Comportement thixotrope
- Forte viscosité aux faibles taux de cisaillement



[1] Xu and Deventer, 2000

[2] Bourlon, 2010

[Farrugia, 2013]

Mise en œuvre par voie liquide

■ Intérêt des procédés voie liquide

- Procédés industrialisables et automatisables (production en moyenne série)

■ Précurseur liquide

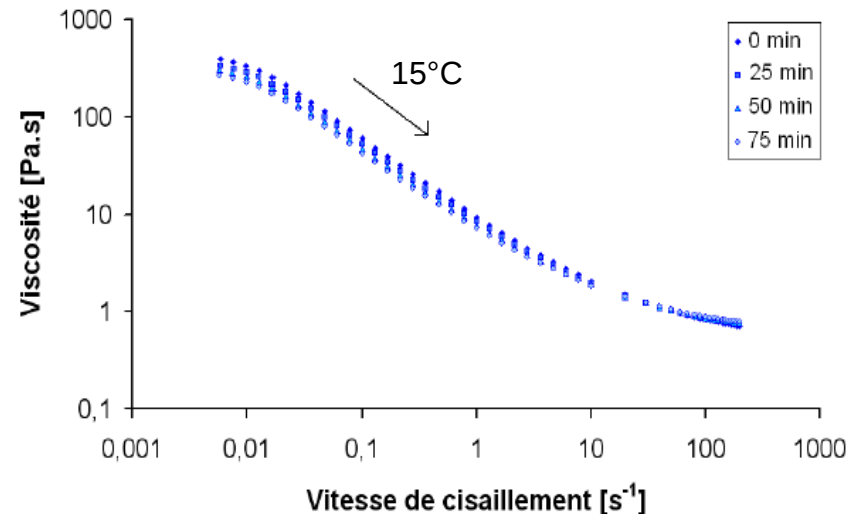
- Suspension concentrée de particules minérales (aluminosilicates) dans une solution aqueuse de silicates

■ Avantage : durcissement à basse température (<100°C)

- Mécanisme [1,2]
 - Dissolution des particules minérales
 - silicates et aluminates
 - Formation d'oligomères d'aluminosilicates
 - Polycondensation de ces oligomères

■ Inconvénient : comportement rhéologique du précurseur

- Comportement thixotrope
- Forte viscosité aux faibles taux de cisaillement

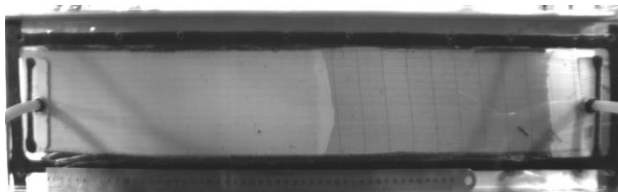
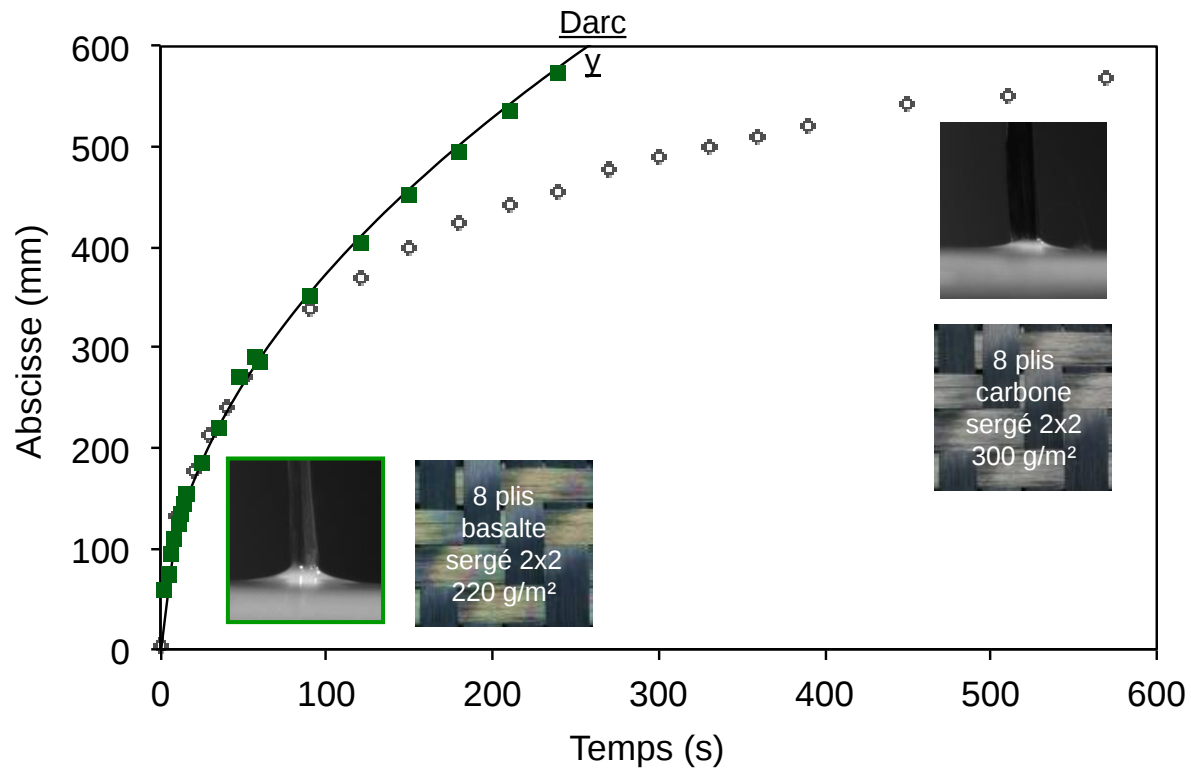


[1] Xu and Deventer, 2000

[2] Bourlon, 2010

[Farrugia, 2013]

Perspectives envisagées



Modèle de comportement thixotrope

Données bibliographiques [1,2]

- Suspension concentrée de particules minérales dans une solution aqueuse
 - Hypothèse : suspensions à deux échelles distinctes
 - Une phase fluide de viscosité η_f
 - Une population de grandes particules (concentration ϕ_1)
 - Une population de petites particules (concentration ϕ_2)
 - Pas d'interactions entre les deux populations
 - A chaque échelle est associé un modèle de Krieger Dougherty de caractéristiques identiques
- Dissolution des particules minérales de grande taille
 - Diminution de ϕ_1 et augmentation de ϕ_2

$$\eta = \eta_f \left(1 - \frac{\phi_2}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \left(1 - \frac{\phi_1}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M}$$

Hypothèse

- Conservation du volume de particules au cours de la dilution

$$\phi_2^t = \phi_2^0 + \frac{\phi_1^0 - \phi_1^t}{1 - \phi_1^t} (1 - \phi_2^0)$$

$$\phi_2^\infty = \phi_2^0 + \phi_1^0 (1 - \phi_2^0)$$

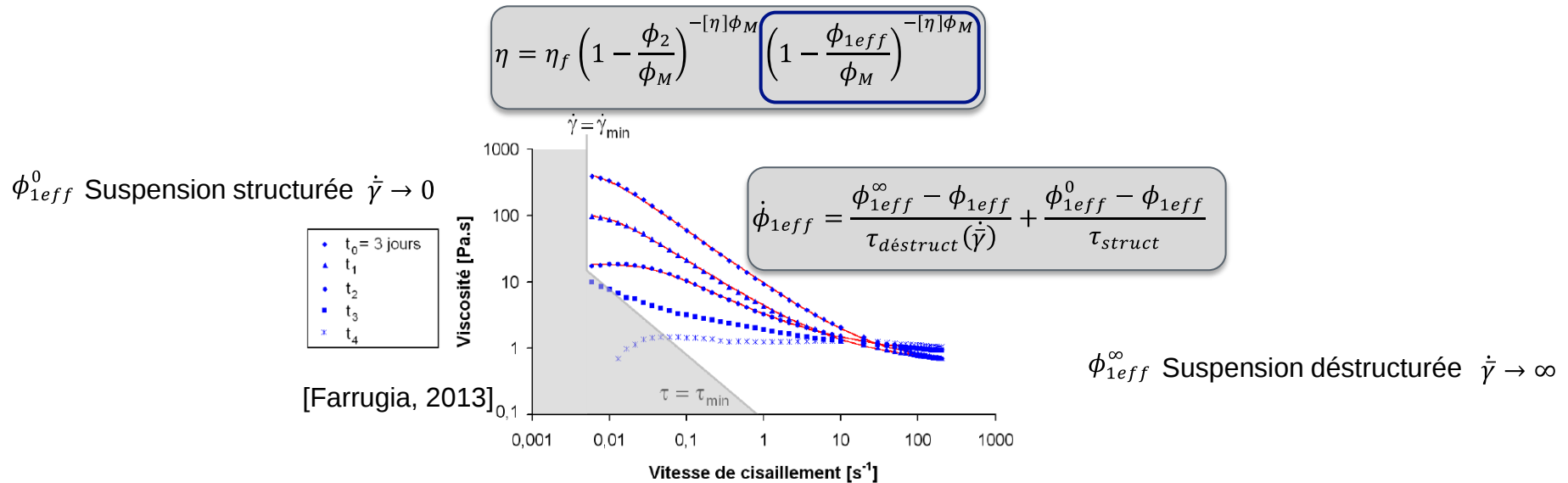
[1] Xu and Deventer, 2000

[2] Bourlon, 2010

Modèle de comportement thixotrope

■ Constatation expérimentale

- Au cours de la dissolution, le comportement tend vers un comportement newtonien
 - Le caractère thixotrope est attribué uniquement aux particules de grande taille



- Après dissolution complète

$$\eta_\infty = \eta_f \left(1 - \frac{\phi_2^\infty}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M}$$

$$\phi_2^\infty = \phi_M \left(1 - \left(\frac{\eta_\infty}{\eta_f}\right)^{\frac{1}{-[\eta]\phi_M}}\right) < \phi_M$$

Modèle phénoménologique de comportement thixotrope

■ Identification

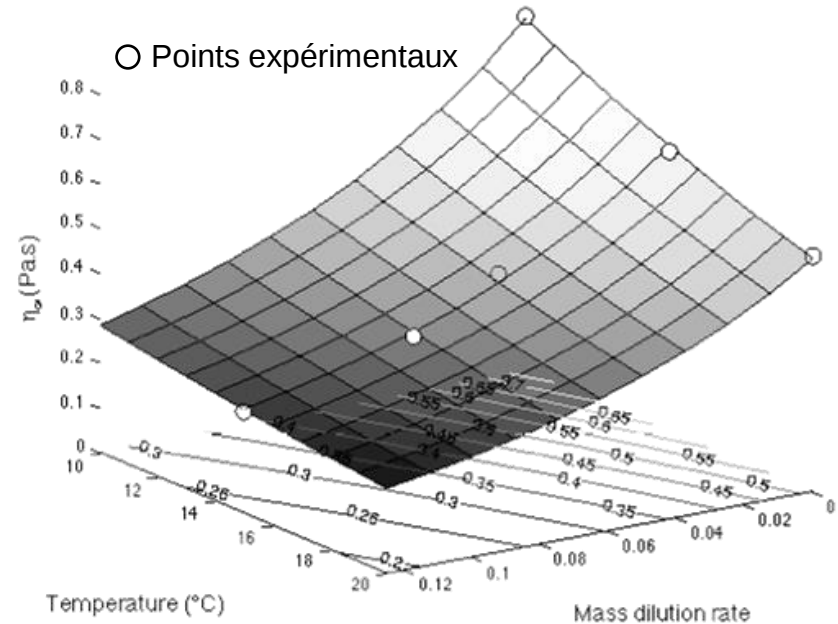
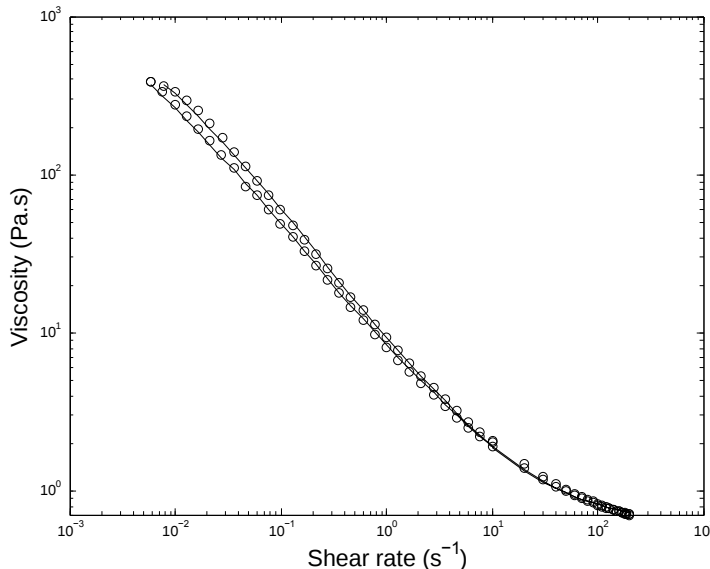
- Effet de la température $\eta_f = \eta_{f0} e^{\frac{E_a}{RT}}$

- Effet de la dilution
— x : taux de dilution

$$\phi_1^x = \frac{\phi_1}{1+x}$$

$$\phi_2^x = \phi_2 \frac{1-\phi_1}{1-\phi_1+x}$$

■ Comportement thixotrope



$$\dot{\phi}_{1eff} = \frac{\phi_{1eff}^{\infty} - \phi_{1eff}}{\tau_{destruct}(\dot{\gamma})} + \frac{\phi_{1eff}^0 - \phi_{1eff}}{\tau_{struct}}$$