



Etude *in situ* de la propriété d'auto-cicatrisation à haute température d'un composite verre-métal

Renaud PODOR* , Lionel COILLOT**, François MEAR** et Lionel MONTAGNE**

* Laboratoire de Microscopies Environnementales - Institut de Chimie Séparative de Marcoule (UMR 5257)

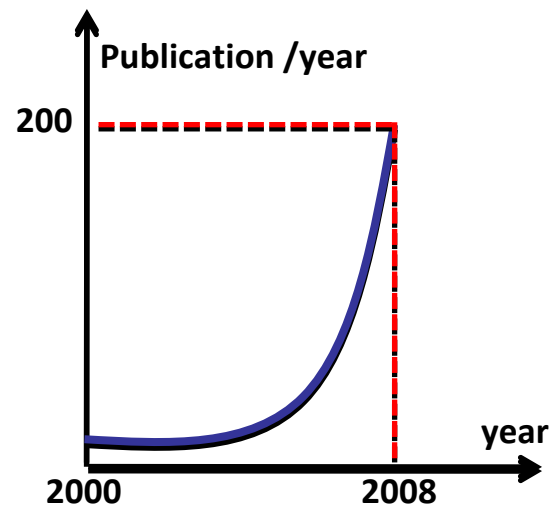
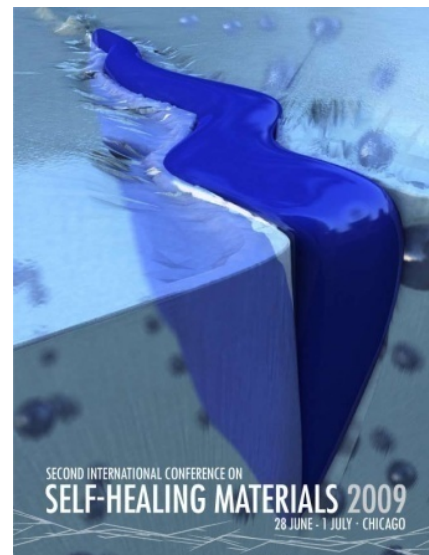
** Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR-CNRS 8181 Université des Sciences et Techniques de Lille

→ Objectif : développer un matériau autoréparant à haute température pour application « Joints de scellement pour pile à combustible »

→ Matériau autoréparant : Matériau ayant la capacité de se réparer par lui-même automatiquement et de manière autonome, c'est-à-dire sans intervention externe.

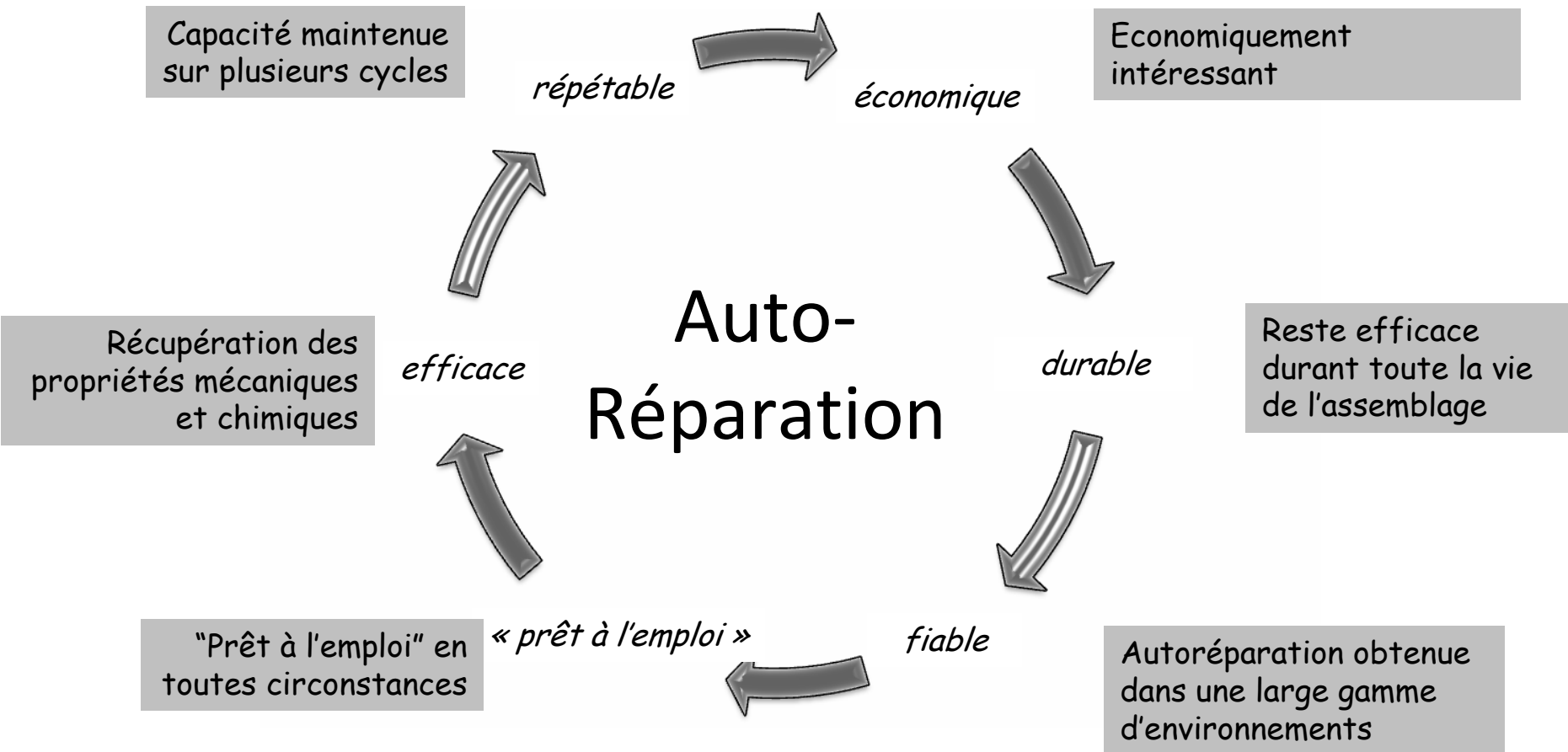
→ Large domaine d'applications (ciments, panneaux solaires spatiaux, aéronautique ...)

→ Domaine d'études en pleine expansion





Introduction



V.C. Li, ICSHM 2009

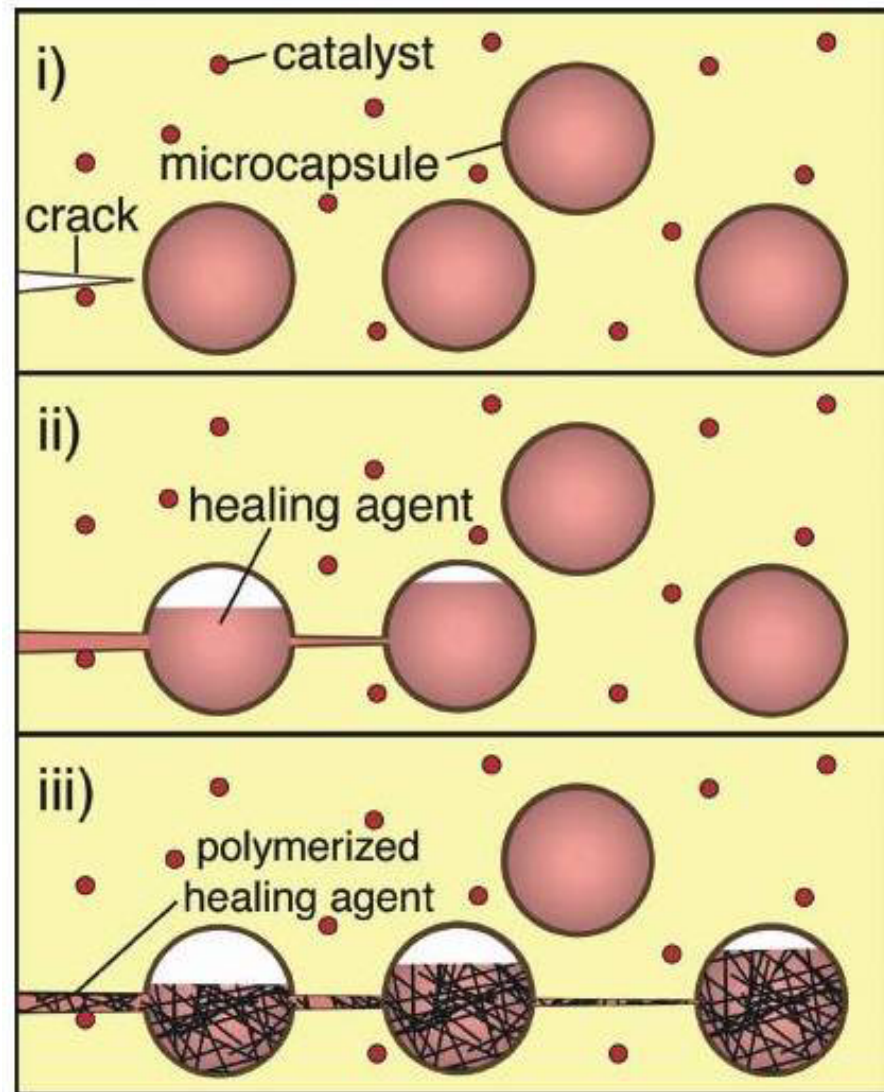
→ Premier exemple décrit dans la littérature

Un agent cicatrisant encapsulé est mélangé à une matrice composite qui contient un catalyseur capable de faire polymériser l'agent cicatrisant.

(i) Des fissures se forment dans la matrice sous contrainte.

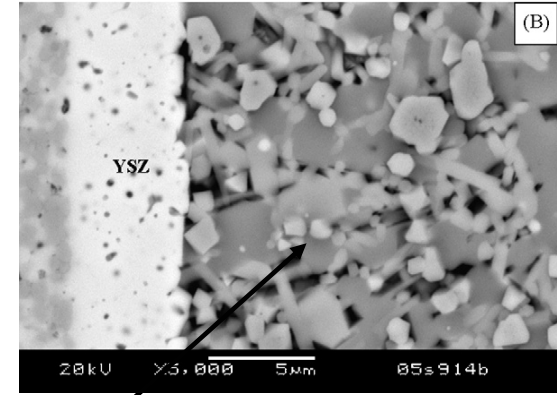
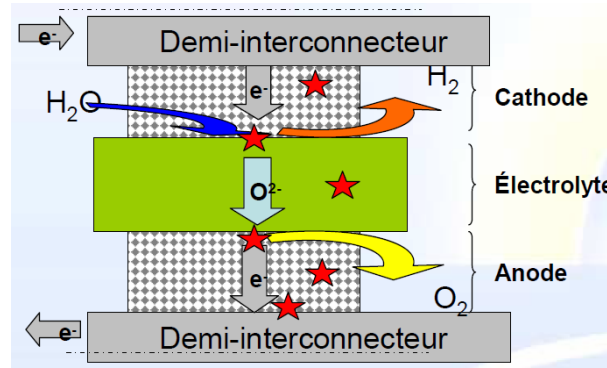
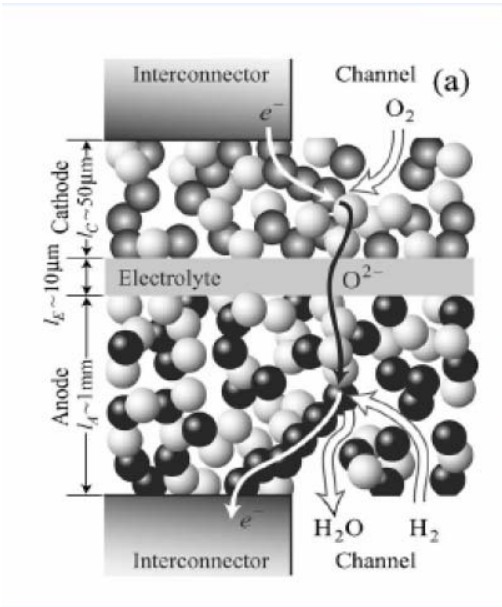
(ii) Les fissures atteignent les microcapsules, l'agent cicatrisant est relâché et pénètre dans la fissure par capillarité.

(iii) L'agent cicatrisant entre en contact avec le catalyseur entraînant sa polymérisation et le bouchage des fissures.



White et al., Nature, 2001

→ Application aux joints de scellement pour les piles à combustible

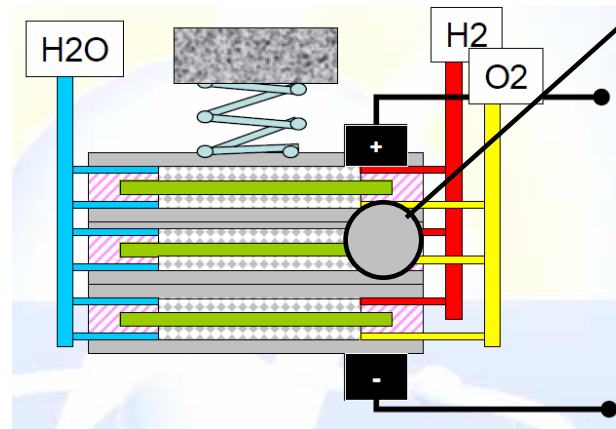
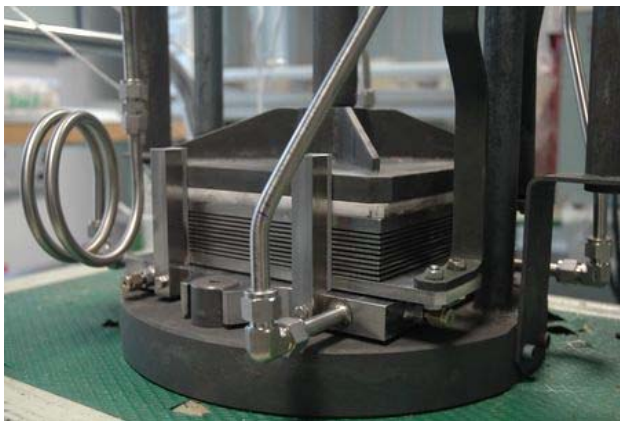


→ Rôle du joint de scellement

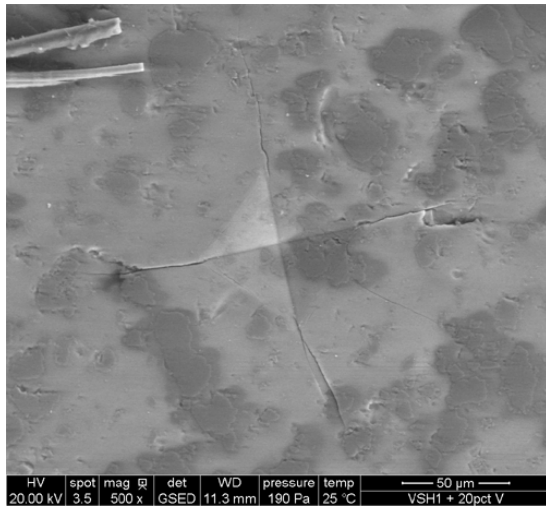
- Joint d'étanchéité
- Résistance mécanique
- Résistance thermique
- Fonction sécurité

→ Verres ou vitrocéramiques
→ TT à 950-1050°C

→ Caractère autoréparant à T=700°C



→ Développement de composites autoréparants à $T=650-750^{\circ}\text{C}$

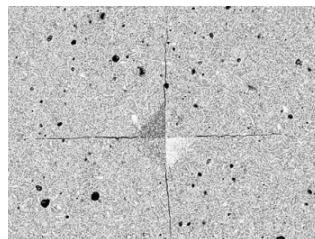
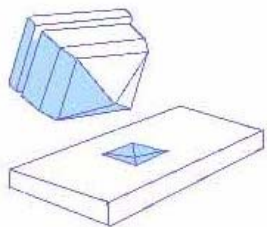


→ Formulation de la matrice vitreuse
→ T_g à $T=750^{\circ}\text{C}$

→ Choix des particules actives
→ Facilement oxydables
→ Oxydes fluides

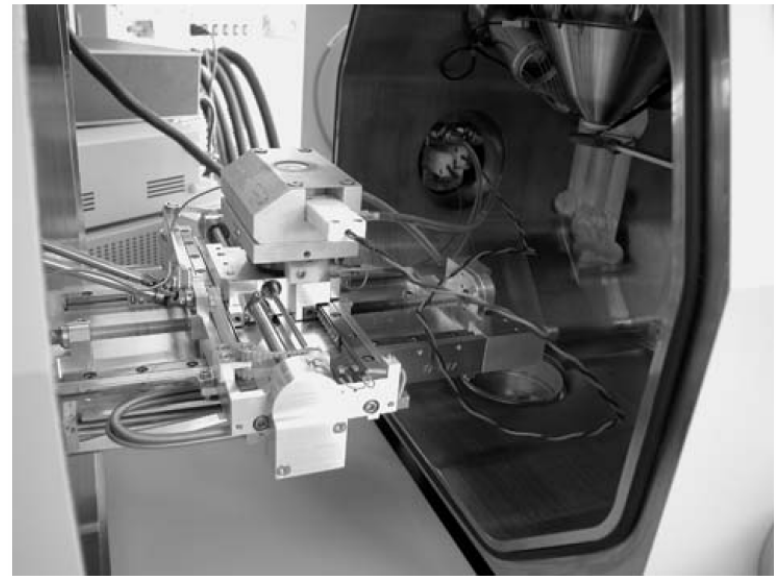
→ Elaboration du produit fini par SPS

→ Caractérisation du caractère autoréparant par MEBE à $T=700^{\circ}\text{C}$

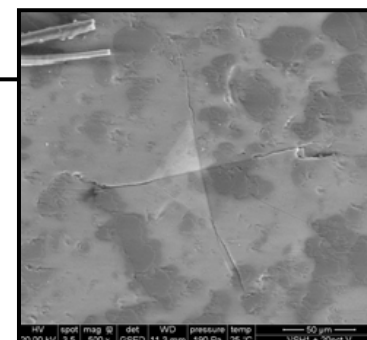
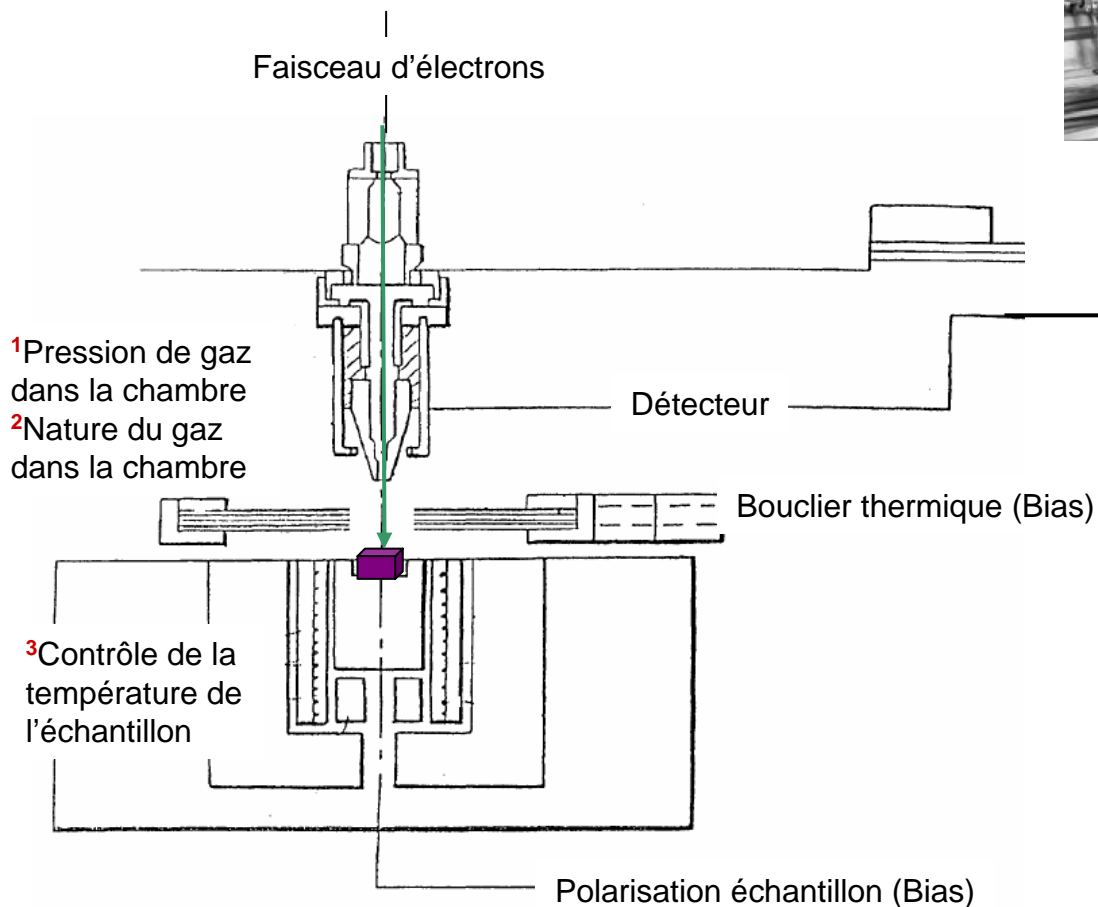


→ Repérage d'une zone d'intérêt
→ Cartographie de répartition élémentaire avant chauffage
→ Atmosphère H_2O
→ Montée en T à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ → 700°C
→ Passage sous air
→ Maintien en T / suivi évolution
→ Descente en T
→ Cartographie après chauffage

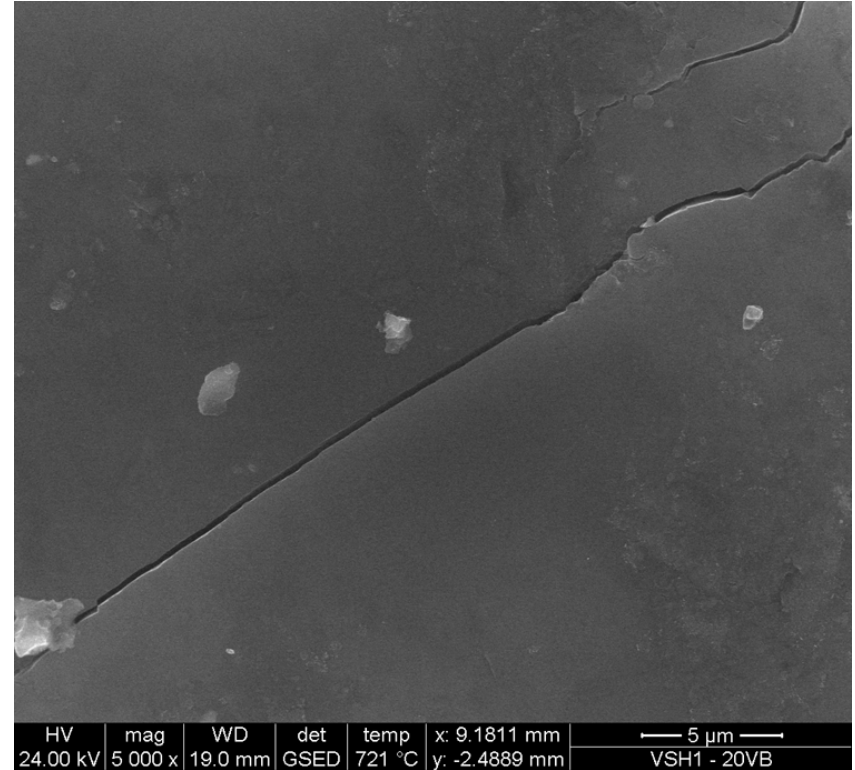
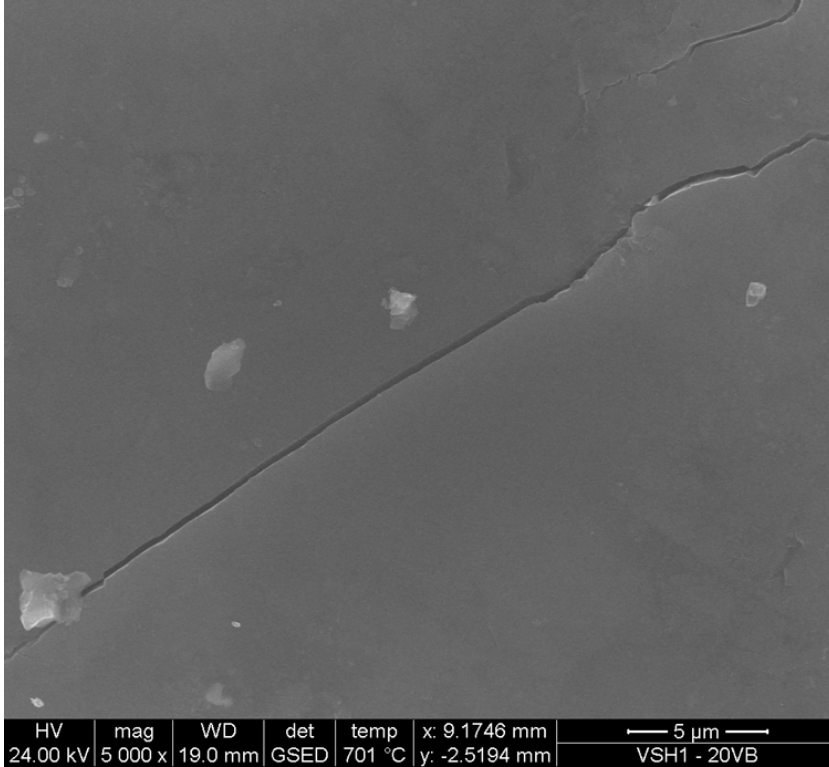
Microscope Electronique à Balayage Environnemental Quanta 200 ...



... équipé d'une chambre haute température (HT-ESEM)



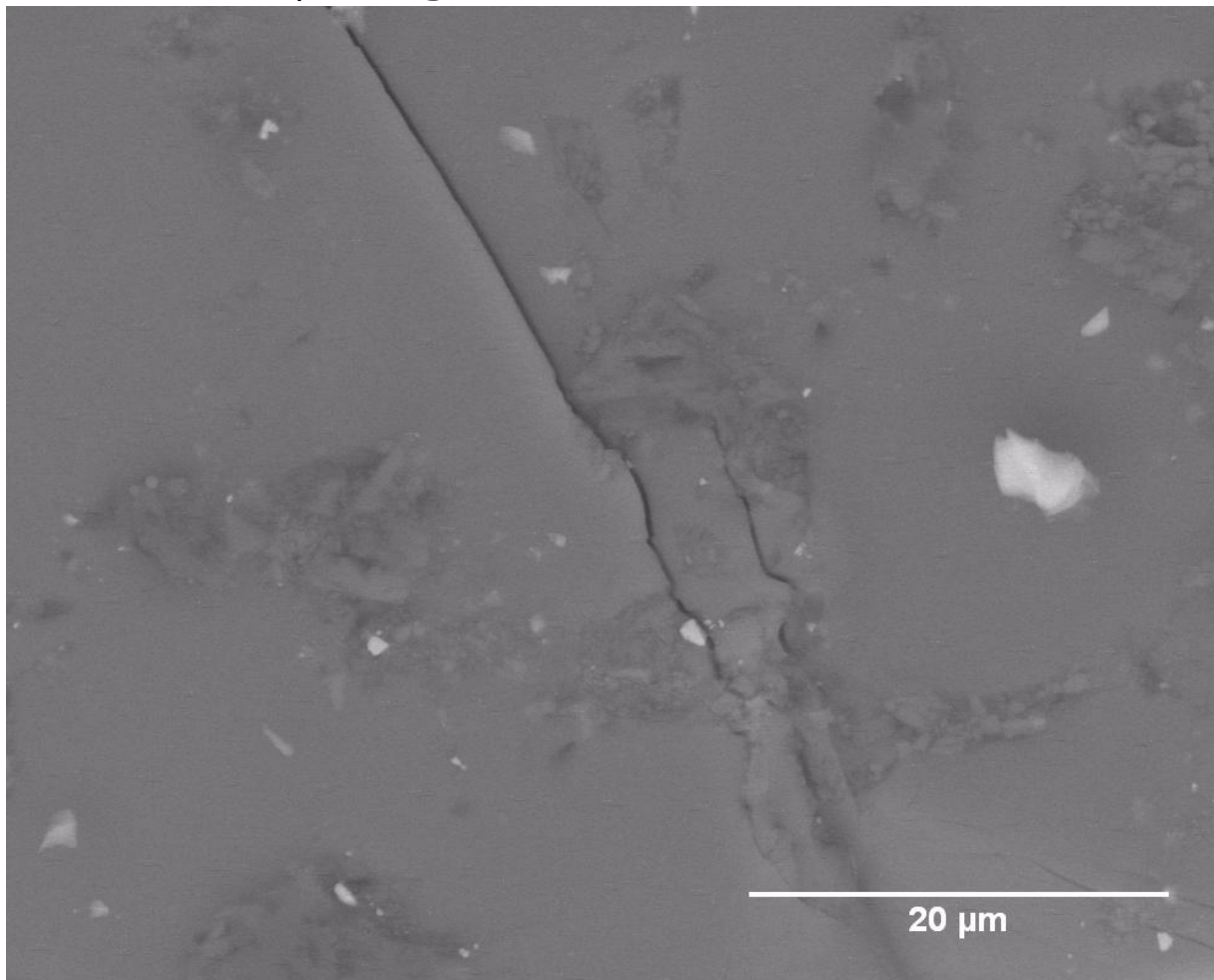
→ Morphologie de l'échantillon en début de palier ...



... après 2h de maintien en température

→ Le matériau n'est pas autoréparant sous atmosphère réductrice

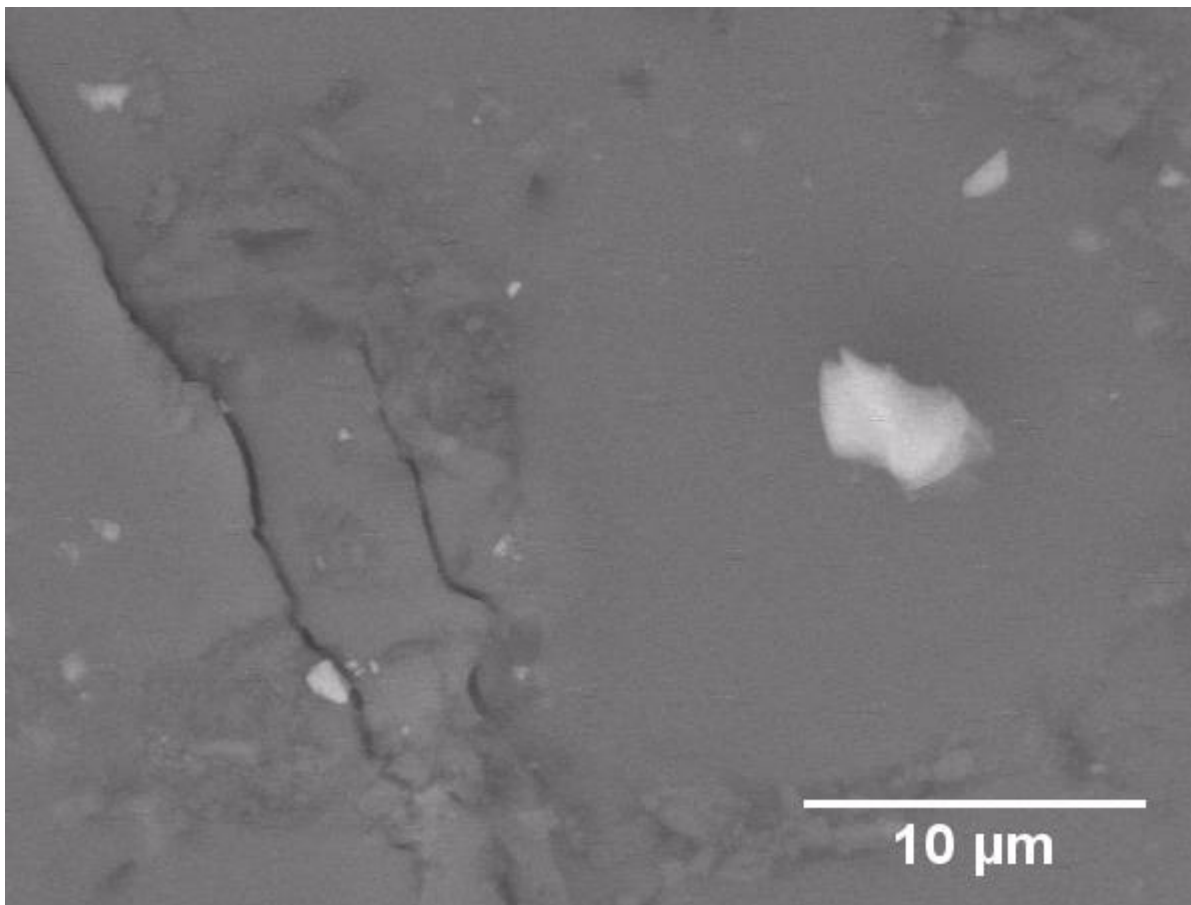
→ Evolution de la morphologie de l'échantillon ...



... suivie durant 1 heure 10

→ Le matériau subit des transformations sous atmosphère oxydante

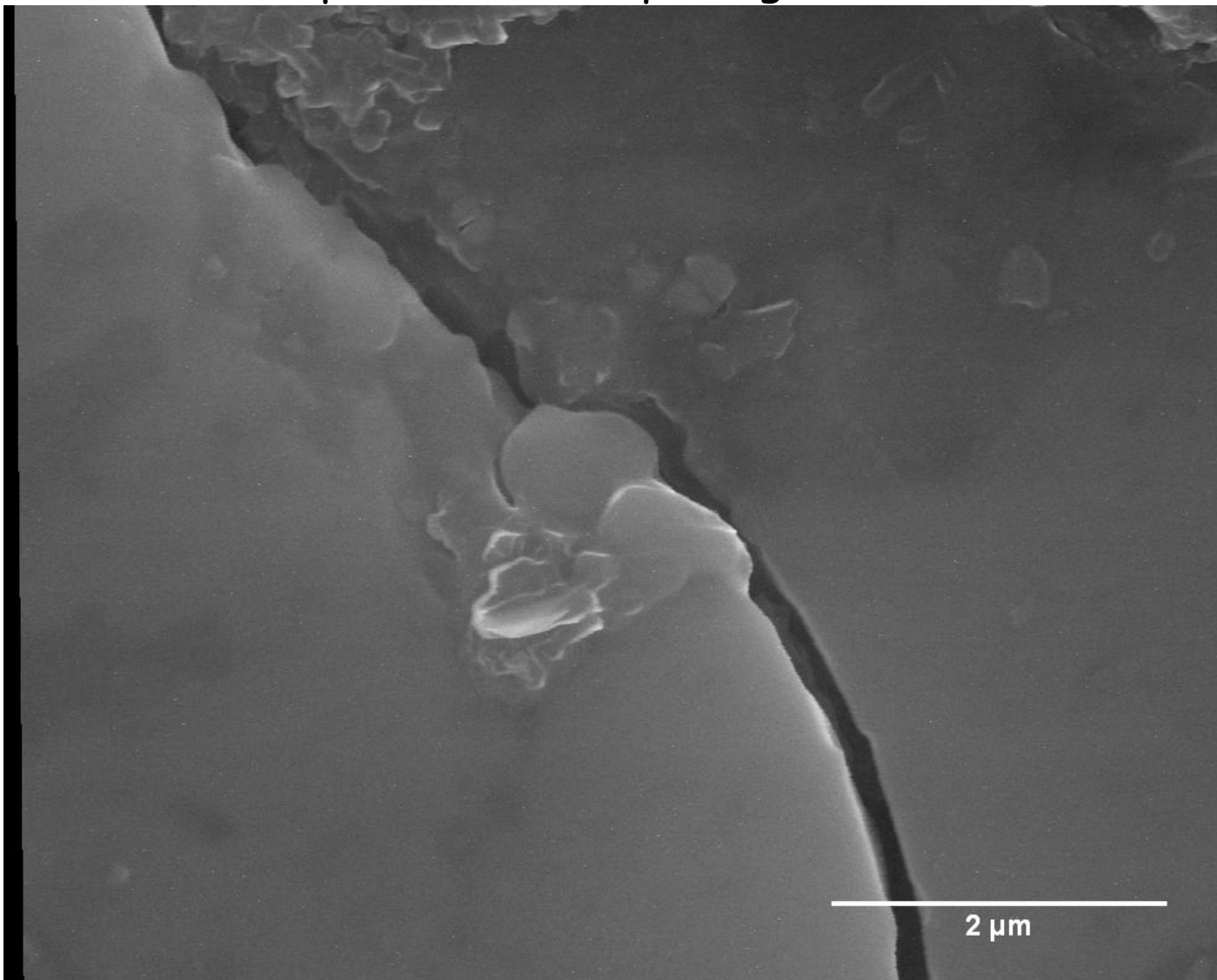
→ Comportement des particules actives



- Formation d'oxydes B_2O_3 et VO_x (VO , VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5)
- PO_2 trop faible dans la chambre du MEB

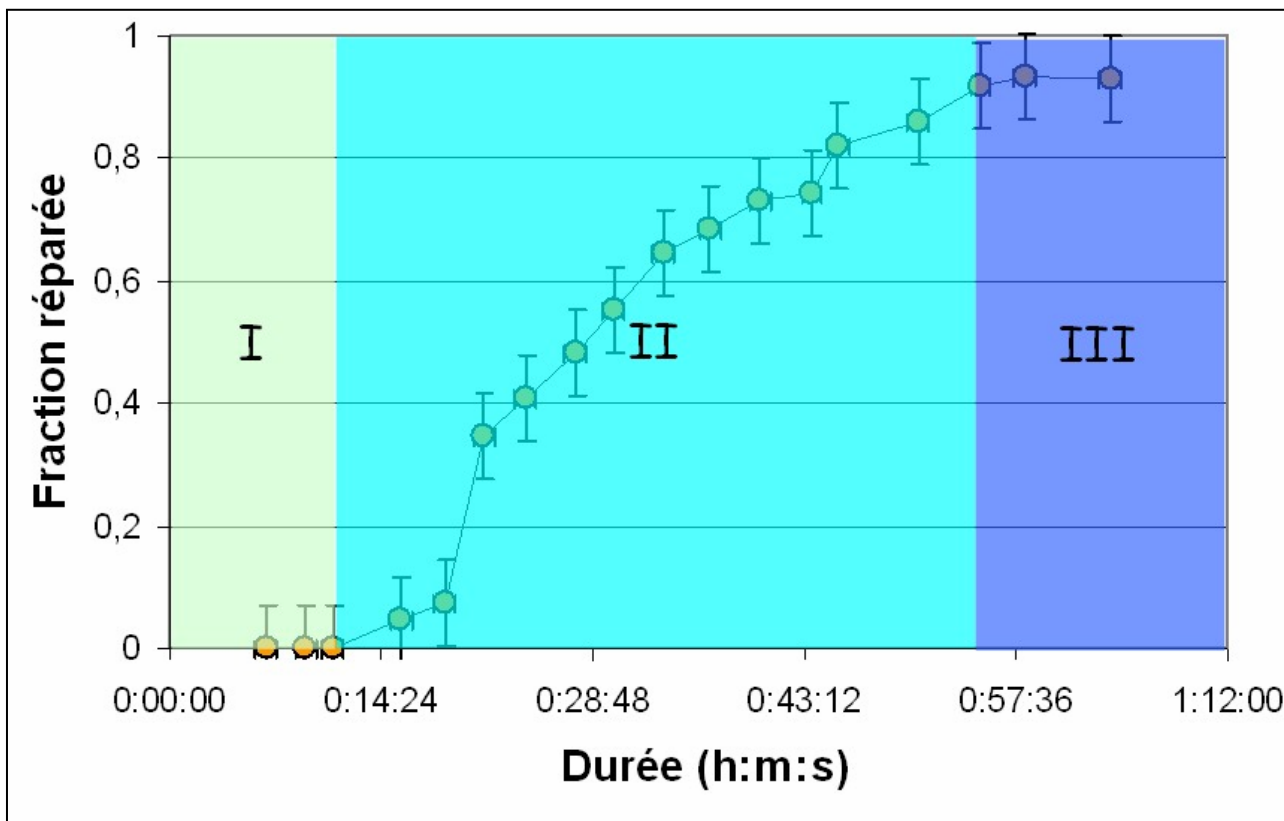


→ Observation précise du remplissage de la fissure ...



→ Détermination de la « fraction cicatrisée »

→ Fraction cicatrisée en fonction du temps ...

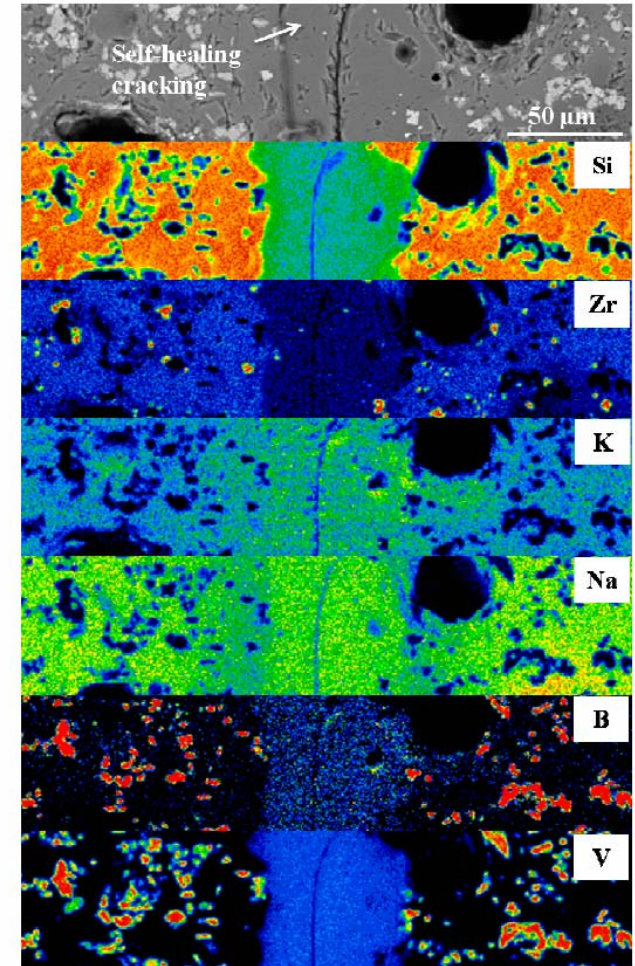
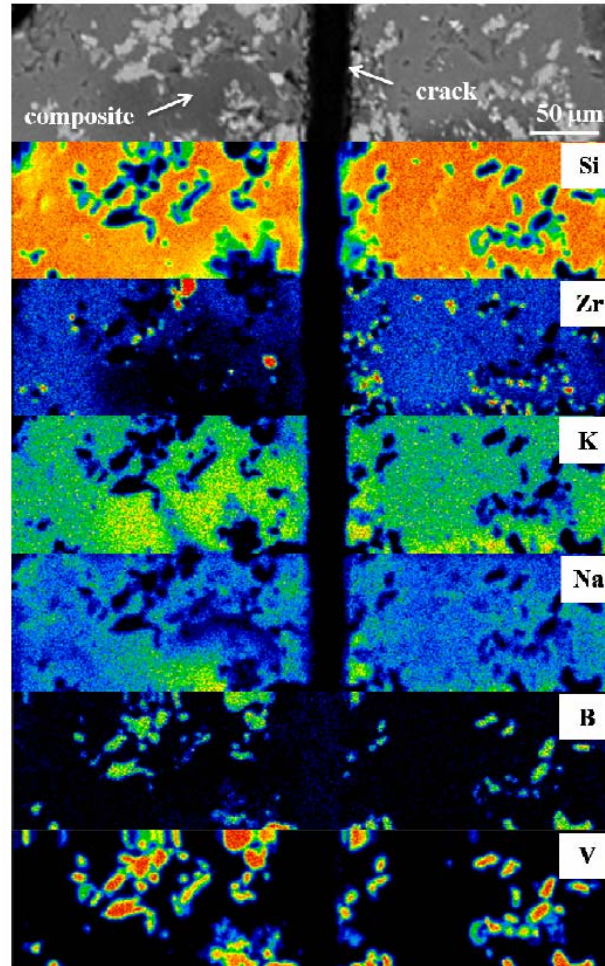
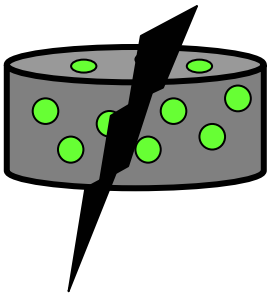
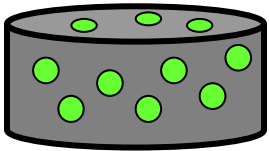


→ Processus en 3 étapes:

- I : Etape d'incubation
- II : Etape de cicatrisation
- III : Etape de « guérison »

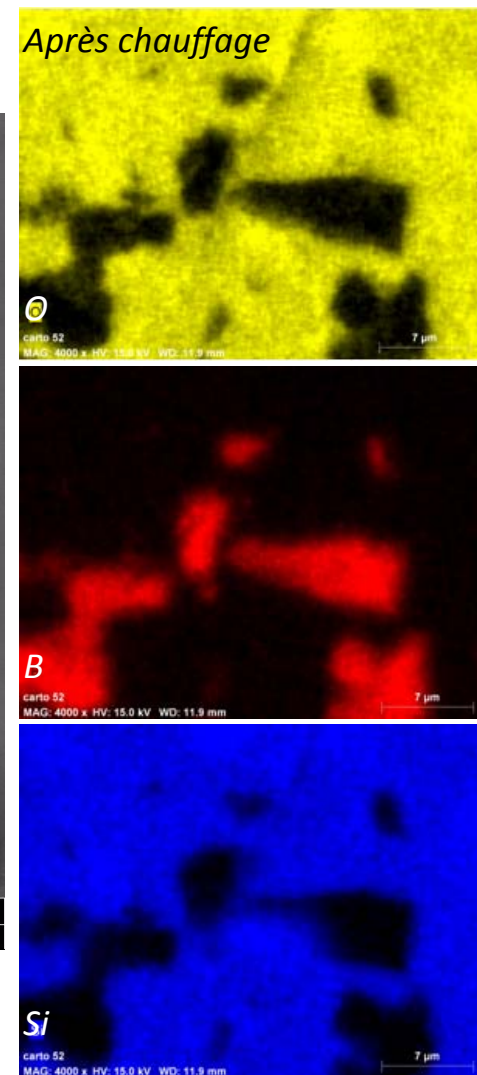
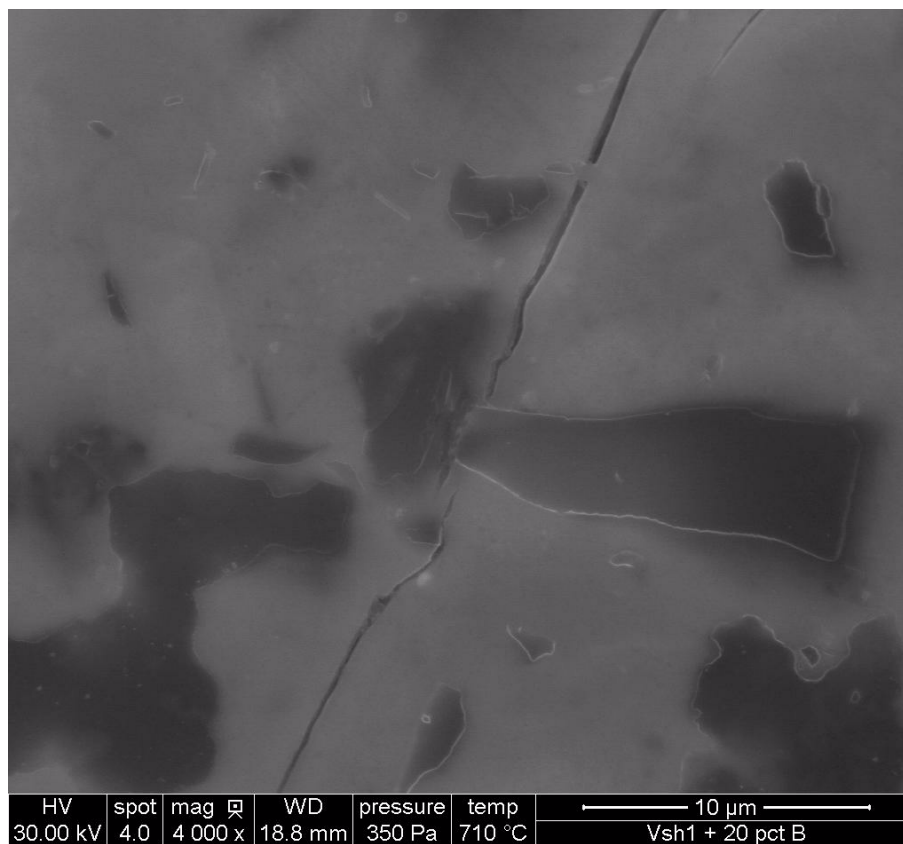
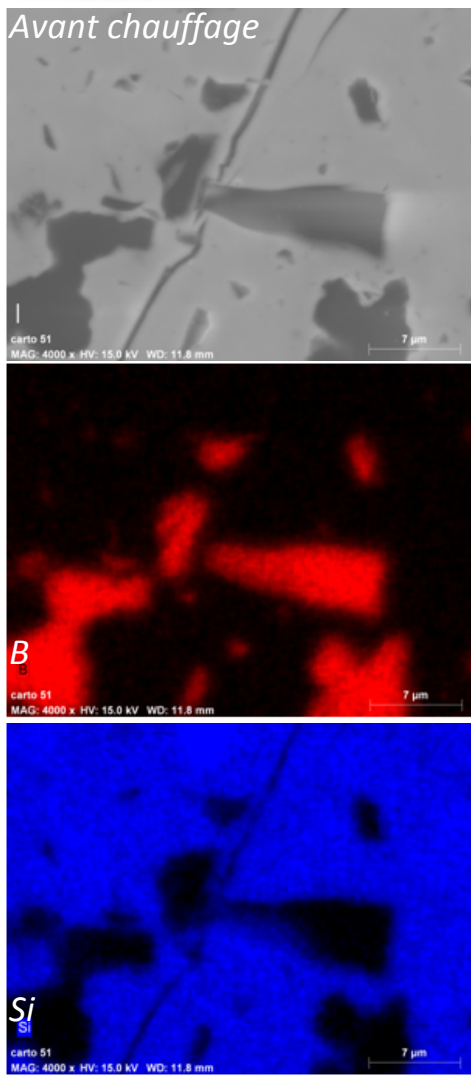
→ Etude *ex situ* - Traitement thermique de 1 heure à $T = 700^{\circ}\text{C}$

Verre + 10% VB



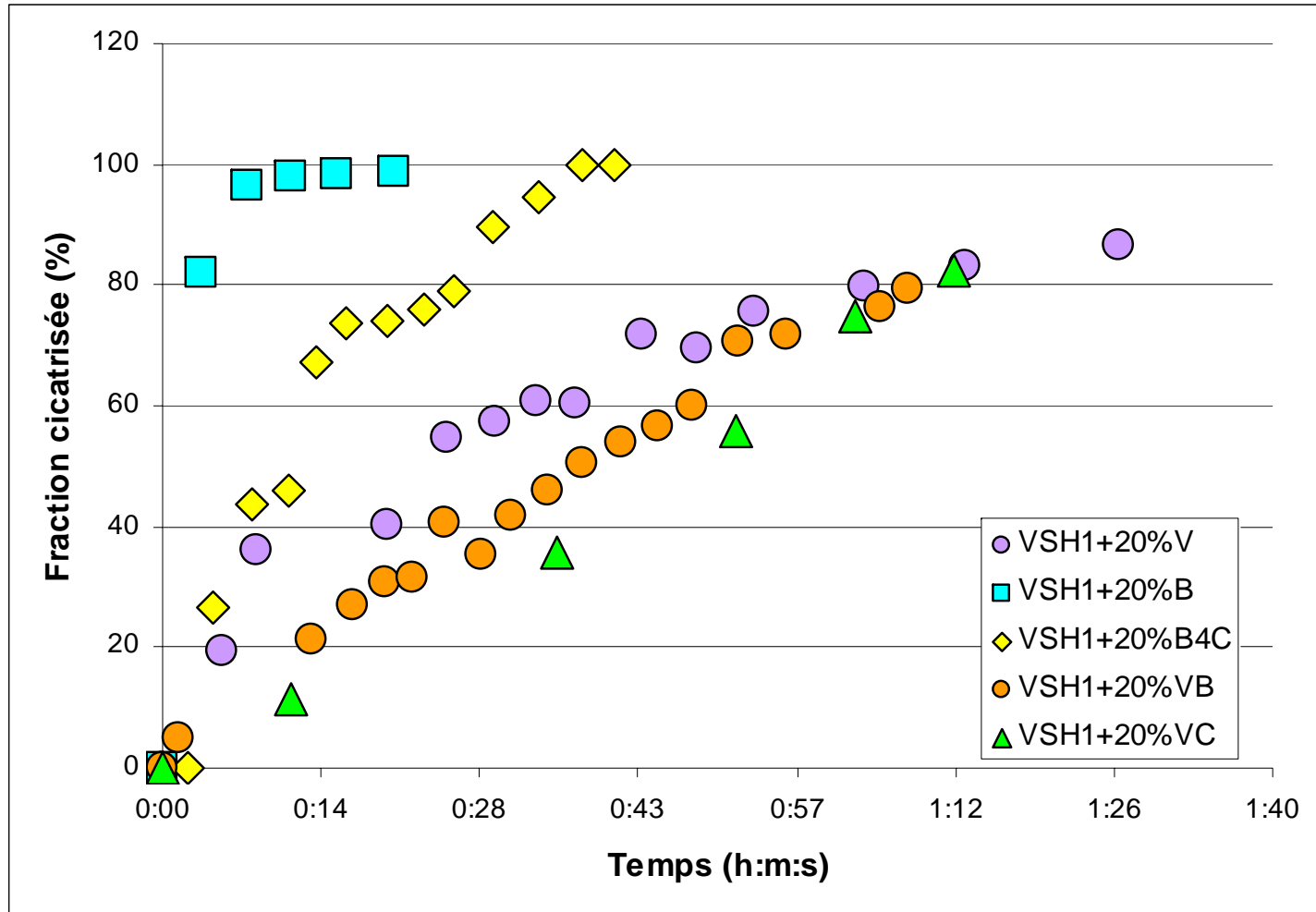
→ Remplissage de la fissure / Réaction des oxydes formés avec le verre

→ Utilisation de B



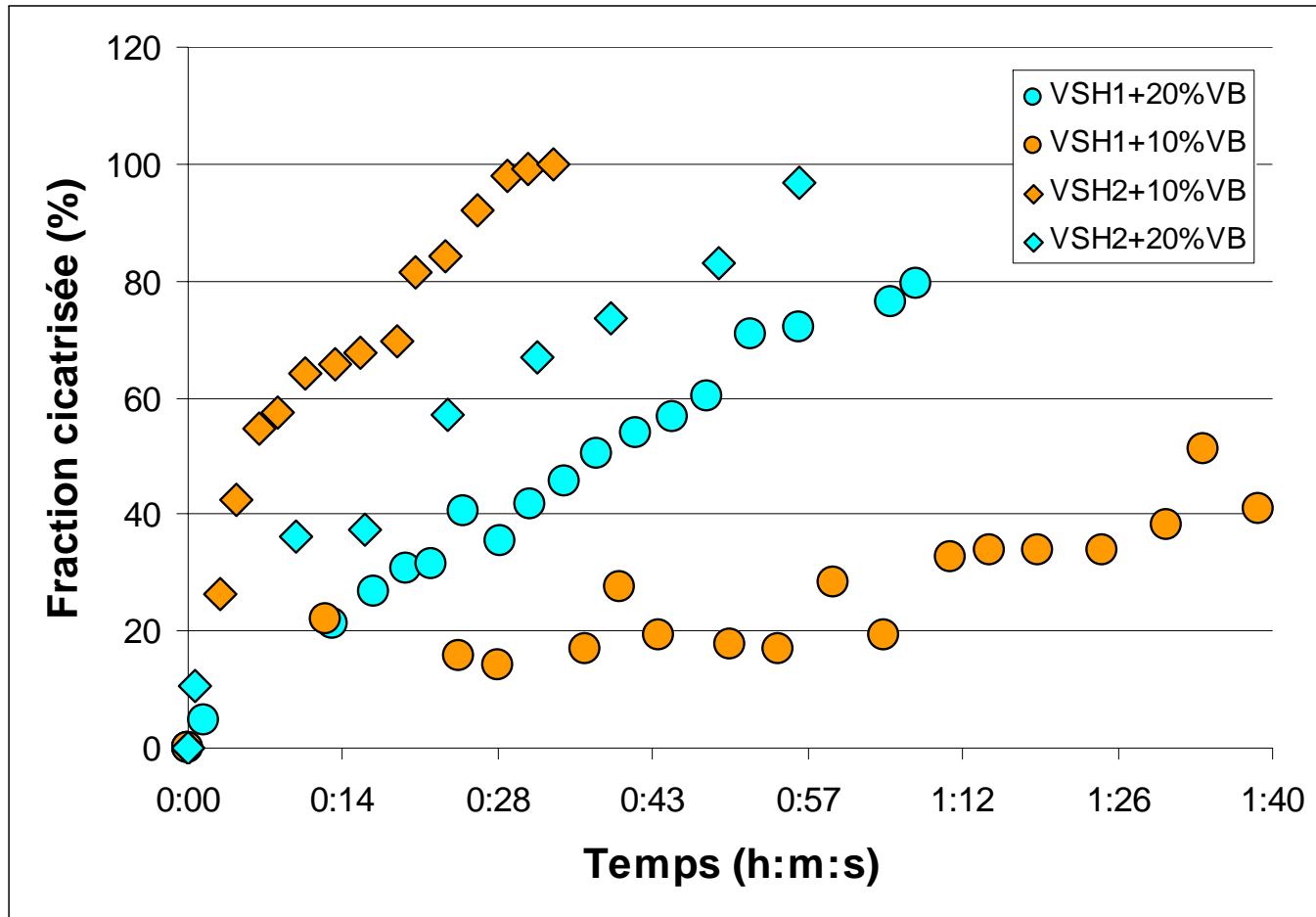
→ Peu de modification du mécanisme de cicatrisation
 → Modification de la cinétique de cicatrisation

→ Influence de la nature de la particule active



→ Effet sur la cinétique d'autocicatrisation

- Influence de la nature du verre
- Influence de la concentration en particules actives



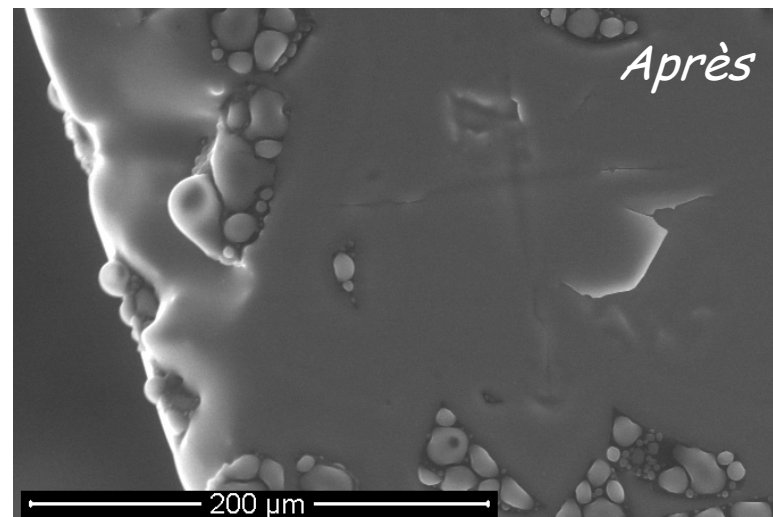
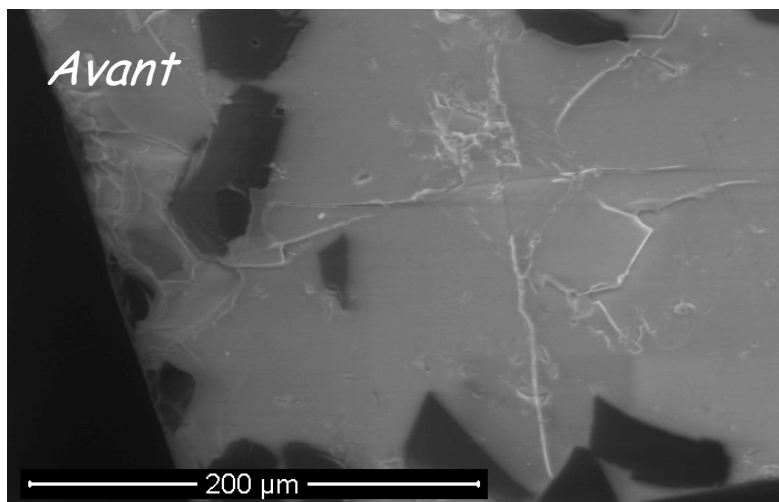
→ Modification de la cinétique d'autocicatrisation

→ Microscopie électronique à balayage environnementale à HT

- Opérationnelle, résolution de l'ordre de 10nm
- Technique « souple » (modification T, nature du gaz, P_{gaz})
- Adaptée au traitement du problème

→ Développement d'un mode opératoire adapté à la caractérisation de la propriété d'auto-réparation du matériau

- Visualisation directe du phénomène de cicatrisation
- Détermination de la cinétique d'auto-cicatrisation
- Compréhension du mécanisme de cicatrisation



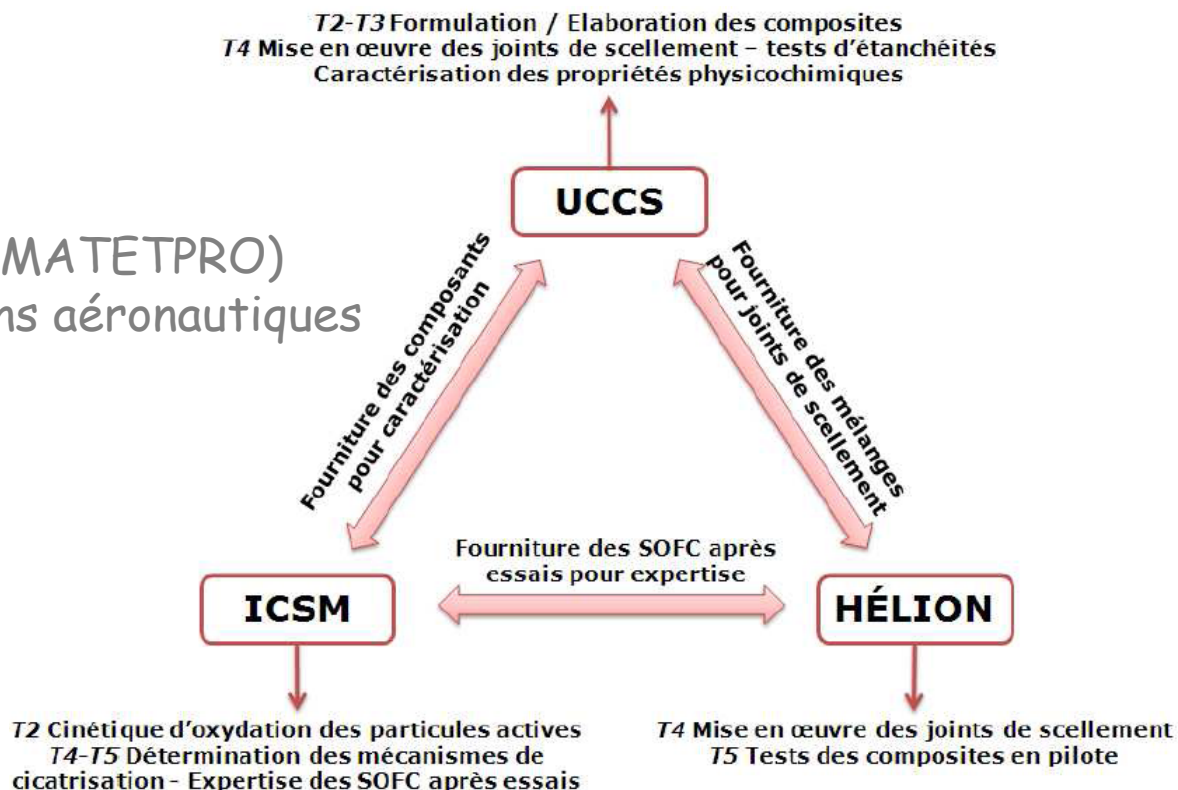
→ Des questions actuellement sans réponses

- Influence de la granulométrie des particules actives?
- Influence de la répartition des particules actives?
- Répétabilité de l'autoréparation?
- Extension du concept vers des températures plus élevées

→ Des projets déposés

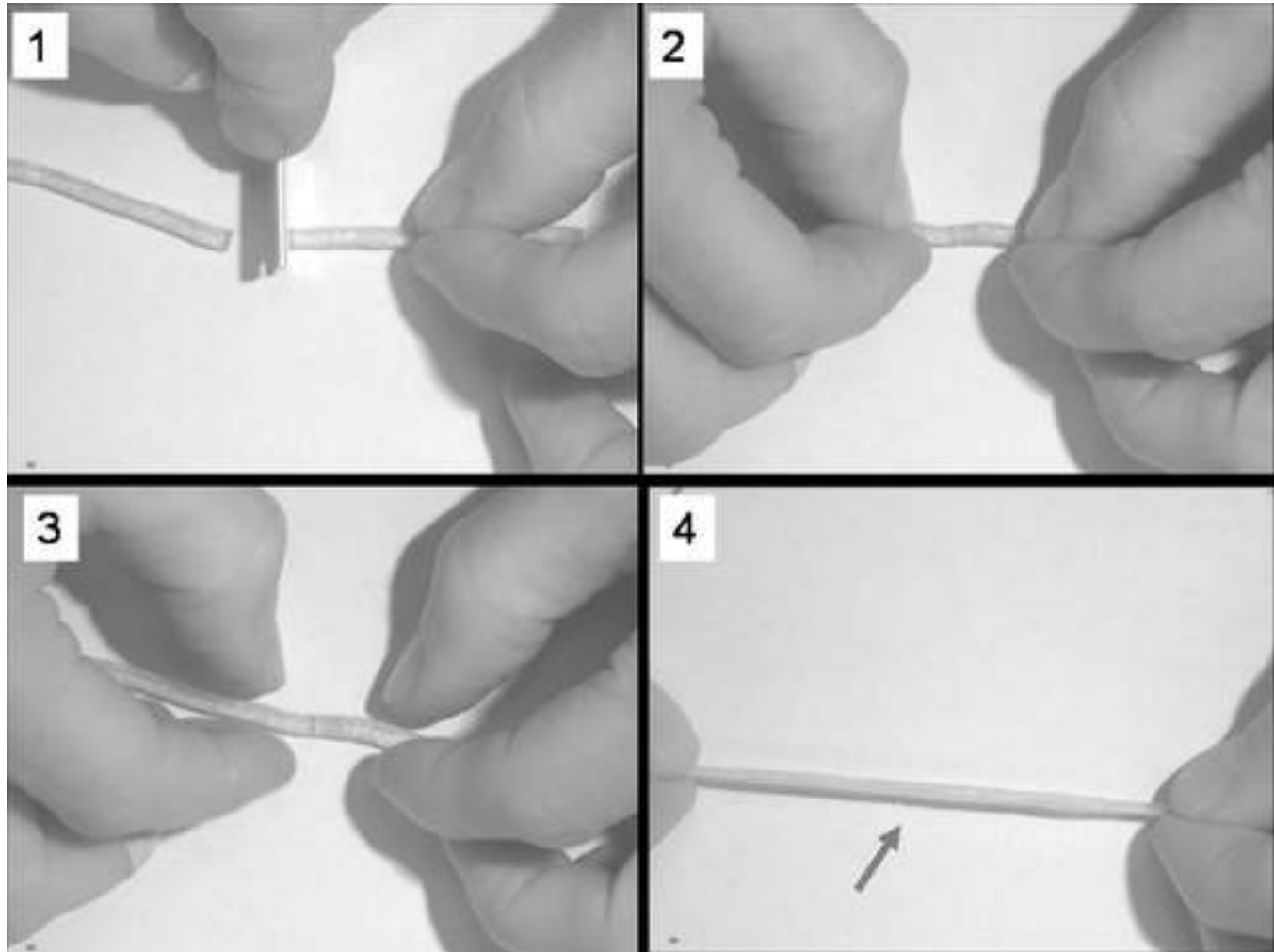
- Projet ANR AutoMAT (MATETPRO)
- Projet DGA : applications aéronautiques

→ Un brevet déposé



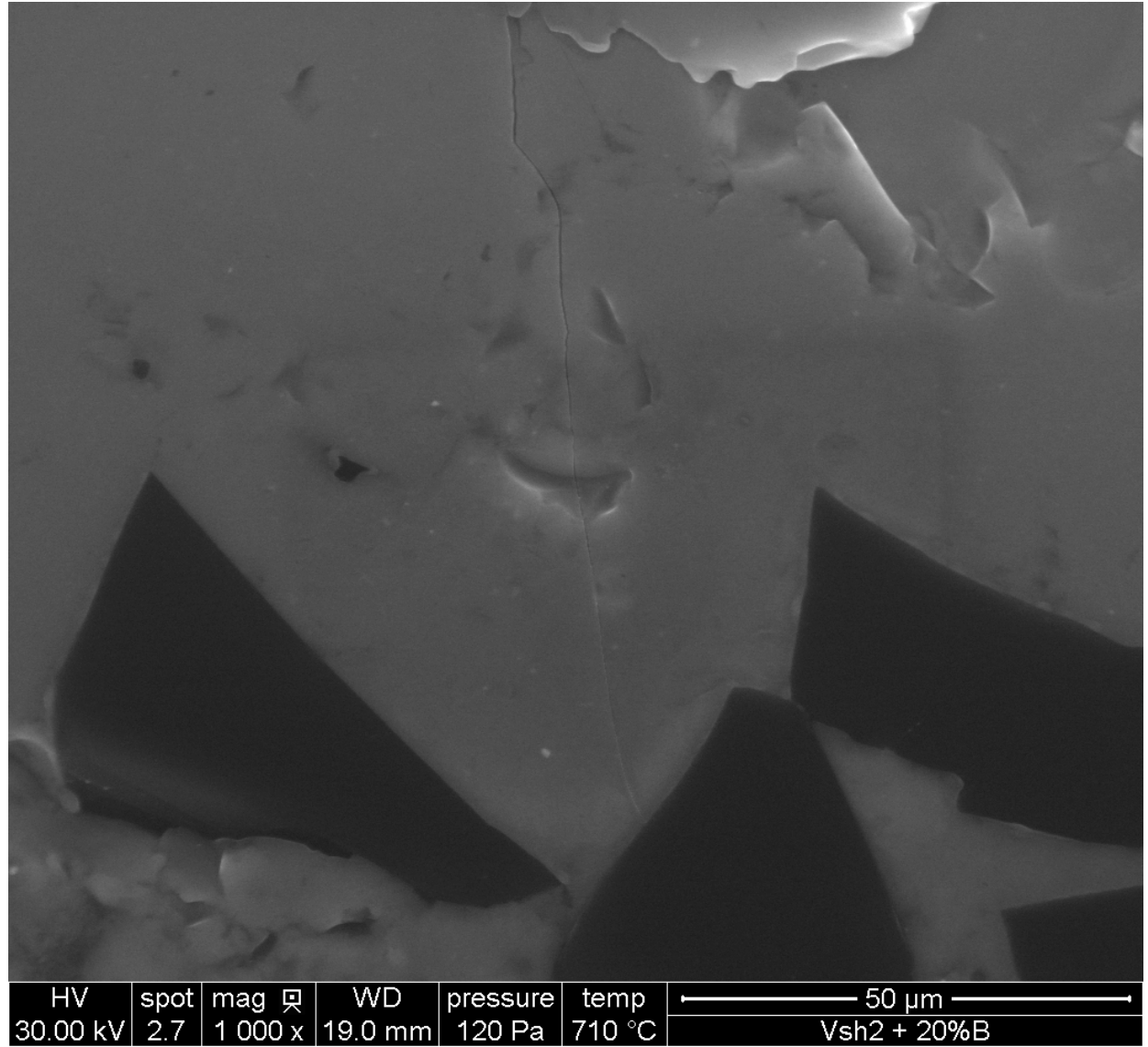


Exemple 2 : Polymères supramoléculaires (développé d'après les travaux de J.-M. Lehn)





→ Utilisation de B



→ Modification de la cinétique de cicatrisation

→ Modification du mécanisme de cicatrisation