



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie Mécanique et Mécanique des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Christophe PARIS

le : 28 Novembre 2011

Titre :

Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à
Matrice Thermodurcissable

Ecole doctorale :

Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Institut Clément Ader - École des Mines d'Albi Carmaux

Directeur(s) de Thèse :

Prof. Gérard BERNHART - ICA Albi Ecole des Mines d'Albi Carmaux

Prof. Philippe OLIVIER - ICA Toulouse Université Paul Sabatier

Rapporteurs :

Prof. Eric LACOSTE - Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux

Prof. Abderrahim MAAZOUZ - INSA Lyon

Autre(s) membre(s) du jury

Prof. Didier DELAUNAY - Laboratoire Thermocinétique de Nantes

Dr. Jacques CINQUIN - EADS IW

Remerciements

Ce travail de thèse, financé par l'École des Mines d'Albi Carmaux, s'est déroulé au sein de l'Institut Clément Ader entre le site de Toulouse à l'IUT Génie Mécanique et Productique, et le site d'Albi à l'École des Mines d'Albi Carmaux. Si cette aventure de trois années est avant toutes choses une aventure scientifique, je ne soulignerai que trop peu l'aspect humain, indispensable à la conduite de ce projet.

Je tiens en premier lieu à remercier M. Prof Delaunay, M. Prof Lacoste, M. Prof Maazouz et M. Dr Cinquin pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail, et pour les remarques constructives dont ils m'ont fait part.

J'exprime ma profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse, Gérard Bernhart et Philippe Olivier pour leur soutien et leur écoute durant ces trois années. J'ai apprécié leur confiance et la grande liberté d'autonomie qu'ils m'ont accordé au cours de ces travaux.

Je n'oublie pas la « Roconthetool Team », Emeline, Vincent et Olivier pour les heures passées à dompter le pilote EDyCO, à subir les problèmes et fêter les solutions. J'en profite pour remercier Olivier pour sa disponibilité, son intérêt, ses conseils avisés et sa convivialité aiguisée.

Je remercie l'ensemble des techniciens de l'ICA Albi et Toulouse ainsi que ceux de l'ISAE, du CRITT et du laboratoire RAPSODEE pour la qualité de leur travail et leur compréhension. Je remercie également tous les ingénieurs de recherche et enseignants chercheurs qui ont participé de près ou de loin à ces travaux à travers leurs échanges et leurs idées, mais aussi les membres plus "administratifs" du laboratoire, notamment Cathy, Esther et Nathalie pour leur aide précieuse. Je souhaite aussi remercier les deux stagiaires qui ont travaillé à mes côtés, Asma et Anis, pour l'intérêt et le sérieux qu'ils ont bien voulu accorder à ce sujet.

Je remercie ceux qui ont fait que ces trois années ont été une réussite : l'ensemble des anciens et actuels doctorants et post-doctorants de Toulouse et d'Albi (que je ne nommerai pas de peur d'en oublier) pour leur extrême sympathie, et notamment les aficionados des soirées de gala, doctorants ou autre, qui ont largement contribué à donner une dimension supplémentaire à ces conférences. Également Noémie et son indispensable café magique, les musiciens, les sportifs et les très sportifs, les anciens de l'A7, Yohan et ses talents gastronomiques, son canapé et son ami William, les colocataires Rémi, Guy, Pascal et bien sûr Trup...et tous les autres !

Au nom de la moustache de Marc Lièvremont, j'adresse cependant mes non-remerciements à l'International Rugby Board pour la programmation de deux mois de coupe du monde de rugby acharnée en pleine rédaction de thèse.

Finalement toutes mes pensées vont à ma famille et à mes parents pour leur soutien sans faille, et pour l'ensemble des efforts qu'ils ont toujours accompli à mon égard. Et si je ne remercie pas l'ensemble des compagnies aériennes pour les longues liaisons France Hollande, je remercie Cindy pour m'avoir encouragé, soutenu et supporté malgré tout... !

Sommaire

Remerciements	iii
Nomenclature	ix
Contexte et problématiques	1
1 État de l'art de la mise en forme de composites à matrice organique	3
1.1 Généralités sur les matériaux composites	4
1.1.1 Les matrices	4
1.1.2 Les renforts	6
1.1.3 Les préimprégnés	8
1.1.4 Les procédés d'élaboration	9
1.2 Généralités sur les polymères et les mélanges	12
1.2.1 Les polymères thermoplastiques	12
1.2.2 Les polymères thermodurcissables	13
1.2.3 Les mélanges thermodurcissables/thermoplastiques	14
1.3 Les phénomènes physico chimiques des polymères	16
1.3.1 La gélification des systèmes thermodurcissables	16
1.3.2 La vitrification : définition et aspects phénoménologiques	17
1.3.3 Cristallinité et température de fusion	19
1.3.4 Représentation des transitions : les diagrammes TTT	20
1.4 Étude cinétique des systèmes époxy-amine et modélisation de la polymérisation	21
1.4.1 Les époxydes : généralités	21
1.4.2 Mécanismes de réticulation des époxydes par des durcisseurs amines	22
1.4.3 Modélisation de la polymérisation d'un système époxy-amine	24
1.5 Techniques d'analyse des polymères	27
1.5.1 Analyse Enthalpique Différentielle	27
1.5.2 Analyse dynamique mécanique (DMA)	30
1.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	31

1.6	Les cycles de cuisson classiques et optimisation	31
1.6.1	Les contraintes de l'élaboration d'un cycle de cuisson	31
1.6.2	Pilotage des procédés : les diagrammes d'isoconversion	32
1.6.3	Les cycles de fabrication classiques en autoclave	33
1.6.4	Optimisation des cycles de cuisson de préimprégnés	34
1.7	Conclusions	36
2	Caractérisation du préimprégné M21/T700 : problématique de cuisson rapide	37
2.1	Matériau : préimprégné Hexply M21/T700	38
2.1.1	Les fibres de carbone T700	38
2.1.2	La résine M21	38
2.2	Caractérisation cinétique de la résine M21 par calorimétrie	41
2.2.1	Matériel utilisé	41
2.2.2	Étude globale de la résine et de sa polymérisation	41
2.2.3	Caractérisation dynamique	43
2.2.4	Caractérisation isotherme	44
2.3	Modélisation de la cuisson de la résine M21	46
2.3.1	Comparaison des modèles appliqués à la M21 en isotherme	47
2.3.2	Modélisation isotherme : le modèle de Kamal et Sourour	55
2.4	Évolution des transitions de la résine : construction de diagrammes Temps Température Transformation	57
2.4.1	Caractérisation de la dégradation de la résine	57
2.4.2	Vitrification	60
2.4.3	Viscosité et gélification	62
2.4.4	Construction des diagrammes TTT	67
2.5	Étude complémentaire du système	68
2.5.1	Réaction de polymérisation à $T < T_f$	69
2.5.2	Réaction de polymérisation à $T > T_f$	70
2.5.3	Enthalpies de réactions	70
2.5.4	Évolution de la température de fusion	71
2.5.5	Étude de la recristallisation	73
2.6	Conclusions	74
3	Modélisation de la cuisson rapide : couplage thermocinétique par éléments finis	77
3.1	Approche numérique de la cuisson et couplage	78
3.2	Propriétés thermiques du matériau et hypothèses	80

3.2.1	Moyens de mesures	80
3.2.2	Propriétés thermiques des fibres	80
3.2.3	Évolution de la masse volumique	81
3.2.4	Mesure de la chaleur spécifique C_p	82
3.2.5	Mesure de la conductivité thermique λ	85
3.2.6	Flux thermique	87
3.3	Couplage thermocinétique par éléments finis	89
3.3.1	Démarche générale	89
3.3.2	Géométrie et Maillage	90
3.3.3	Hypothèses et conditions initiales	91
3.3.4	Calcul des caractéristiques matériau	91
3.3.5	Résolution thermocinétique	92
3.4	Validation du modèle	93
3.5	Sensibilités	94
3.5.1	Sensibilité au pas de temps	94
3.5.2	Sensibilité à l'épaisseur	95
3.5.3	Sensibilité liée à la vitesse de chauffe	98
3.5.4	Étude paramétrique	100
3.6	Conclusions	103
4	Optimisation des cycles de cuisson : application au pilote EDyCO	105
4.1	Le pilote EDyCO	106
4.1.1	Installation et principe de fonctionnement	106
4.1.2	Instrumentation du moule	108
4.1.3	Pilotage du moule	109
4.2	Optimisation des cycles de cuisson	109
4.2.1	Gestion des paramètres clés	109
4.2.2	Utilisation du programme « Réticulator »	111
4.2.3	Optimisation des cycles de cuisson	113
4.3	Mise en œuvre et pilotage des paramètres procédés	117
4.3.1	Qualité du matériau	117
4.3.2	Mise sous vide	118
4.3.3	Réglage des paramètres procédé	120
4.3.4	Élaboration des plaques d'essais	122
4.4	Propriétés des matériaux mis en œuvre	124

4.4.1	Suivi de la polymérisation	124
4.4.2	Taux de porosités et taux de fibres	130
4.4.3	Effet de la température et du cycle de polymérisation sur la microstructure des stratifiés $[0^{\circ}_{16}]$	133
4.4.4	Contrôle des propriétés mécaniques : mesures de résistance à la propagation de fissure	136
4.5	Conclusions	143
	Conclusions générales et perspectives	145
A	Détermination des paramètres de DSC modulée	151
B	Algorithme d'identification et d'optimisation de lois cinétiques	153
C	Calcul de sensibilité : modèle de Kamal et Sourour	157
C.1	Calcul	157
C.2	Résultats	157
D	Modélisation cinétique : résultats de la modélisation globale	161
E	Microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE)	163
E.1	Principe	163
E.2	Influence du faisceau sur les transformations	163
E.3	Observation de la résine non cuite	164
E.4	Observations dynamiques	164
F	Installation et fonctionnement général du pilote EDyCO	169
F.1	Refroidissement de l'inducteur et des installations électriques	169
F.2	Système de refroidissement et de régulation du moule	170
F.3	La presse	171
F.4	Le générateur	171
F.5	Interface de pilotage	172
G	Calibrage et cartographie thermique du pilote EDyCO	173
G.1	Vitesse maximale de chauffe et de refroidissement	173
G.2	Cartographie thermique du moule	174
G.3	Conclusions sur la calibration du moule	179
	Bibliographie	189
	Résumé et Abstract	200

Nomenclature

Acronymes

LRI	Liquid Resin Infusion
RTM	Resin Transfert Molding
HR	(fibre de carbone) Haute Résistance
HM	(fibre de carbone) Haut Module
TTT	(diagramme) Temps-Température-Transformation
DSC	Differential Scanning Calorimetry
MDSC	Modulated Differential Scanning Calorimetry
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
E/A	(réaction) Epoxy/Amine
E/PA	(réaction) Epoxy/Polyamide

	Grandeur	Unité	Signification
Généralités			
	T	°C	Température
	t	s	Temps
	T _g	°C	Température de transition vitreuse
	T _{g0}	°C	Température de transition vitreuse du réseau thermodurcissable non réticulé
	T _{g∞}	°C	Température de transition vitreuse du réseau thermodurcissable totalement réticulé
	T _f	°C	Température de fusion
	T _{degradation}	°C	Température de dégradation
	T _c	°C	Température de cuisson
	ρ _{f,m,c}	kg.m ⁻³	Masse volumique (fibre, matrice, composite)
	V _{f,m}	%	Fraction volumique (fibre, matrice)
Cinétique			
	H(t)	J/g	Enthalpie de polymérisation
	H _{tot}	J/g	Enthalpie de polymérisation totale
	H _{tot} _{DSC}	J/g	Enthalpie de polymérisation totale déterminée par DSC
	H _{tot} _{MDSC}	J/g	Enthalpie de polymérisation totale déterminée par MDSC
	H _{iso}	J/g	Enthalpie de polymérisation isotherme
	H _{dyn}	J/g	Enthalpie de polymérisation dynamique
	H _{E/A}	J/g	Enthalpie de réaction époxy/amine

	Grandeur	Unité	Signification
Cinétique			
	$H_{E/PA}$	J/g	Enthalpie de réaction époxy/polyamide
	α	-	Degré d'avancement de réaction
	α_{dyn}	-	Degré d'avancement de réaction sous une sollicitation dynamique
	α_{iso}	-	Degré d'avancement de réaction sous une sollicitation isotherme
	α_{max}, α_f	-	Degré d'avancement de réaction maximal (final)
	k, k', k_1, k_2	s^{-1}	Constante de réaction
	n, m	-	Ordre de réaction
	k_0, A_i, A'_i	-	Facteur pré-exponentiel
	E_a	$J.mol^{-1}$	Energie d'activation
	R	$J.mol^{-1}.^{\circ}K^{-1}$	Constante des gaz parfaits
	B	-	Ratio des fonctions amines/fonctions époxy
	H_c	-	Facteur de connectivité de Horie
	T_{ref}	$^{\circ}K$	Température de référence du modèle de Bailleul
	k_{ref}	s^{-1}	Constante de référence du modèle de Bailleul
	F_d	-	Facteur de diffusion
	α_c, b, C	-	Paramètres des lois de diffusion
	λ	-	Rapport des mobilités de chaînes de la loi de Dibenedetto
	$[E]$	$mol.m^{-3}$	Concentration en groupements époxydes
	$[OH]$	$mol.m^{-3}$	Concentration en groupements hydroxyles
	$[A_{1,2,3}]$	$mol.m^{-3}$	Concentration en groupement amine primaire, secondaire ou tertiaire
	$[Cata]$	$mol.m^{-3}$	Concentration en catalyseur introduit initialement dans le système réactionnel
	$[OH_{reaction}]$	$mol.m^{-3}$	Concentration en groupements hydroxyles formés durant la réaction
	$[Cata_{ether}]$	$mol.m^{-3}$	Concentration en catalyseur de la réaction d'estérification
	β	-	Rapport des réactivités des amines primaires et secondaires
Rhéologie			
	f	Hz	Fréquence
	γ	%	Déformation imposée
	η^*	Pa.s	Viscosité complexe
	α_{gel}	-	Degré d'avancement de réaction au point de gel
	T_{gel}	$^{\circ}C$	Température de gel
	t_{gel}	s	Temps de gel
DMA			
	E'	Pa	Module élastique
	E''	Pa	Module visqueux
	$tan\delta$	-	Tangente de l'angle de perte
	h_{α}	-	Intensité du pic α
	L_{α}	$^{\circ}C$	Largeur à mi hauteur du pic α
	T_{α}	$^{\circ}C$	Température maximale du pic α
Mécanique			
	σ_{max}	Pa	Contrainte à la rupture
	A	%	Allongement à la rupture
	E	Pa	Module d'Young

Mécanique		
G_{1C}	N/m	Taux de restitution d'énergie
P	N	Charge appliquée par la machine de traction
δ	m	Déplacement de la traverse de la machine de traction
Δ	m	Abscisse à l'origine de l'approximation linéaire de la racine cubique de la complaisance en fonction de l'ouverture de fissure
a	m	Ouverture de fissure
b	m	Largeur des éprouvettes
Thermique		
Q	J	Quantité de chaleur
a	$m^2.s^{-1}$	Diffusivité thermique
$Cp_{f,m,c}$	$J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$	Chaleur spécifique (fibre, matrice, composite)
$Cp_{crue,cuite}$	$J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$	Chaleur spécifique de la résine à l'état non réticulé ou réticulé
$\lambda_{f,m,c}$	$W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$	Conductivité thermique (fibre, matrice, composite)
$\lambda_{crue,cuite}$	$W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$	Conductivité de la résine à l'état non réticulé ou réticulé
$\lambda_{fl,ft}$	$W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$	Conductivité thermique des fibres sens long ou sens travers
Φ	W	Flux de chaleur

Contexte et problématique

La mise sur le marché de l'Airbus A380 et du Boeing 787 marque le basculement de l'industrie mécanique aéronautique vers une utilisation massive des matériaux composites. Leur utilisation grandissante contribue grandement à l'allègement des structures qui à l'origine étaient surtout constituées d'alliages métalliques. A l'heure actuelle, ces applications constituent un axe majeur de recherche et de développement, avec des taux de matériaux composites proches de 50% en masse dans les structures aéronautiques.

La faible masse volumique des composites au regard de celle des métaux permet d'engendrer des gains de masse importants et une baisse de la consommation du carburant. L'introduction de matériels ou de passagers supplémentaires est ainsi possible. Les excellentes performances des pièces de dimensions importantes alliées aux géométries complexes obtenues par les évolutions des procédés et des techniques de fabrication rendent possible l'utilisation des composites dans le cas des pièces structurales. La figure 1 illustre l'utilisation des composites à matrice organique dans la structure de l'Airbus A380, et laisse imaginer des avions « tout composite » dans les années à venir.

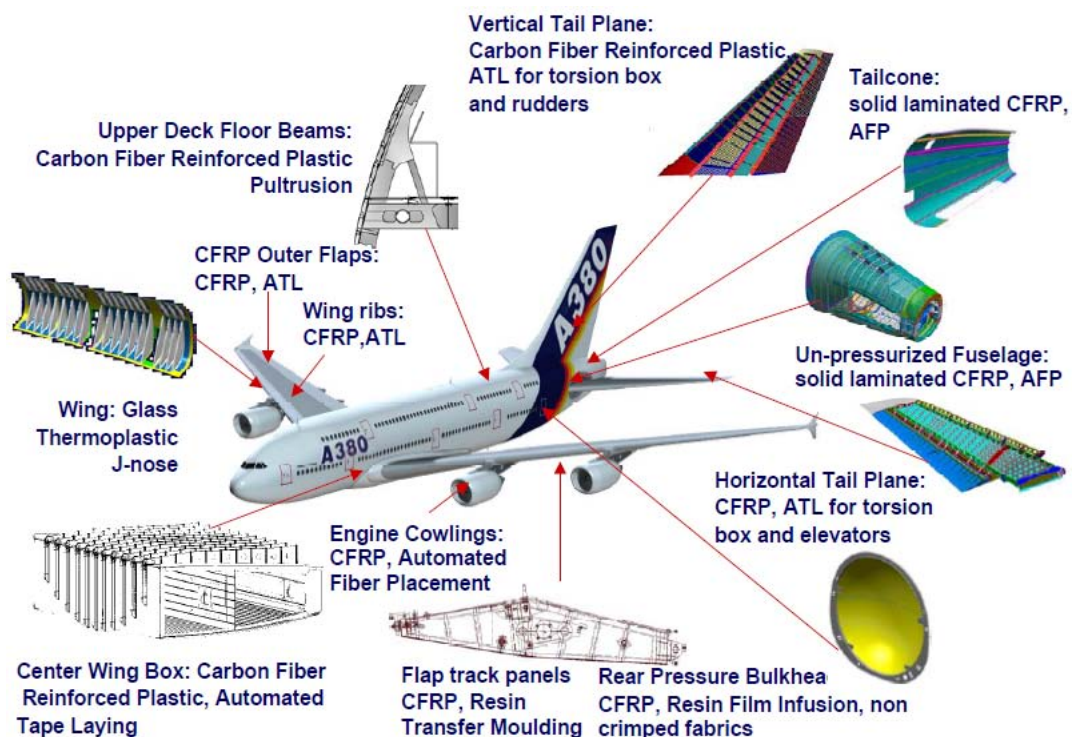


FIGURE 1 – Principales applications des composites à matrice organique sur l'airbus A380 [1]

Le niveau de développement actuel des composites, en termes de qualité et de quantité, explique que les thèmes de recherche et de développement concernent, non plus seulement la qualité du produit, mais aussi l'amélioration de la productivité. Une augmentation de la

rentabilité peut être obtenue soit par un changement global de procédé de mise œuvre, soit par une amélioration de chacune des phases d'un procédé existant. Si l'utilisation de matrices thermoplastiques connaît une croissance fulgurante, les matrices thermodurcissables restent néanmoins toujours majoritaires à l'heure actuelle. La mise en œuvre de ces dernières est délicate car elle demande une maîtrise importante des paramètres de temps et de température lors du cycle de cuisson. La phase de polymérisation de la résine est par conséquent longue et délicate : elle immobilise des équipements lourds pendant plusieurs heures, et constitue souvent un point critique d'étranglement dans la chaîne de fabrication.

Ce travail de thèse traite plus particulièrement de la réduction de l'étape de cuisson dans le cas du préimprégné aéronautique M21T700 constitué d'une matrice époxy renforcée de fibres de carbone. Conventionnellement mis en œuvre à l'aide du procédé autoclave, l'équipement pilote EDyCO équipé du procédé CageSystem[®] de Roctool disposant d'un système de chauffage par induction haute fréquence a été utilisé pour permettre l'introduction de rampes de chauffage très rapides. Ainsi cette étude se focalise sur la maîtrise de la polymérisation lors de cycles de cuisson à dynamiques rapides.

Le premier chapitre présente un état de l'art détaillé de la mise en œuvre des composites à matrice organique. Face à la diversité de ce type de matériau, ce chapitre se focalise plus particulièrement sur les composites carbone/époxy pour l'aéronautique. Le contrôle et la maîtrise des comportements des matrices au cours de la cuisson est également particulièrement mis en évidence, à travers les mécanismes de polymérisation des systèmes époxy/amine. De ces mécanismes dépendent les propriétés des pièces finales.

La caractérisation de la résine M21 est traitée dans le chapitre 2, dans un contexte correspondant à la cuisson rapide. L'étude de la cinétique et des différentes caractéristiques physico chimiques du système thermodurcissable permet d'aboutir à une connaissance complète des comportements du matériau lors de la transformation. L'application d'un modèle de polymérisation sera étudiée en considérant une problématique « procédé » visant à tenir compte des dispersions de comportement dans le composite. Pour cela, la composition de la résine devra être précisée aux regards des informations données par le fournisseur.

Le chapitre 3 étend les résultats de la modélisation obtenus au chapitre 2 au couplage thermocinétique de la polymérisation à l'aide d'une méthode de calcul par éléments finis. La construction de l'algorithme vise à modéliser les échanges de chaleur dans l'épaisseur d'une plaque lors de la cuisson qui doivent être maîtrisés lors d'un cycle de cuisson rapide.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre se basera sur les travaux de modélisation et les considérations thermo cinétiques des chapitres précédents pour la construction de cycles de cuisson rapides à l'aide du pilote de mise en œuvre EDyCO. Les propriétés des plaques ainsi fabriquées seront comparées à celles obtenues grâce au procédé de référence, c'est à dire l'autoclave. Les modifications des morphologies et des propriétés mécaniques conséquentes à ces cycles de cuisson non conventionnels sont également étudiées afin de statuer sur l'utilisation de telles méthodes de polymérisation.

Chapitre 1

État de l'art de la mise en forme de composites à matrice organique

Sommaire

1.1	Généralités sur les matériaux composites	4
1.1.1	Les matrices	4
1.1.2	Les renforts	6
1.1.3	Les préimprégnés	8
1.1.4	Les procédés d'élaboration	9
1.2	Généralités sur les polymères et les mélanges	12
1.2.1	Les polymères thermoplastiques	12
1.2.2	Les polymères thermodurcissables	13
1.2.3	Les mélanges thermodurcissables/thermoplastiques	14
1.3	Les phénomènes physico chimiques des polymères	16
1.3.1	La gélification des systèmes thermodurcissables	16
1.3.2	La vitrification : définition et aspects phénoménologiques	17
1.3.3	Cristallinité et température de fusion	19
1.3.4	Représentation des transitions : les diagrammes TTT	20
1.4	Étude cinétique des systèmes époxy-amine et modélisation de la polymérisation	21
1.4.1	Les époxydes : généralités	21
1.4.2	Mécanismes de réticulation des époxydes par des durcisseurs amines	22
1.4.3	Modélisation de la polymérisation d'un système époxy-amine	24
1.5	Techniques d'analyse des polymères	27
1.5.1	Analyse Enthalpique Différentielle	27
1.5.2	Analyse dynamique mécanique (DMA)	30
1.5.3	Analyse thermogravimétrique (ATG)	31
1.6	Les cycles de cuisson classiques et optimisation	31
1.6.1	Les contraintes de l'élaboration d'un cycle de cuisson	31
1.6.2	Pilotage des procédés : les diagrammes d'isoconversion	32
1.6.3	Les cycles de fabrication classiques en autoclave	33
1.6.4	Optimisation des cycles de cuisson de préimprégnés	34
1.7	Conclusions	36

Introduction

La diversité des nombreux matériaux composites existants permet leur utilisation pour de multiples applications. Ce premier chapitre pose les bases de l'étude de la transformation dynamique de composites préimprégnés aéronautiques. Après une présentation générale des matériaux composites et de leurs procédés, les résines organiques sont plus particulièrement abordées. Les connaissances des différentes phases de transition et de transformation au cours du procédé ainsi que les considérations cinétiques de la réaction de polymérisation sont indispensables à la maîtrise de la mise en œuvre des pièces. La modélisation des systèmes époxy/amine, qui permet d'optimiser le contrôle des procédés est aussi abordée. Ces différentes problématiques seront finalement évoquées dans une troisième partie dans le cadre de la cuisson rapide de préimprégnés aéronautiques à matrice thermodurcissable dans un contexte industriel.

1.1 Généralités sur les matériaux composites

Par définition, un matériau composite est « un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion) » (définition Wikipédia). La combinaison de plusieurs matériaux à interfaces distinctes donne lieu à un matériau possédant des propriétés nouvelles [2]. La grande variété d'applications depuis l'industrie du sport à l'industrie aéronautique [3] indiquent que ces matériaux sont voués à évoluer. Cet éventail de propriétés est dû aux nombreuses combinaisons possibles entre renforts et matrices, ces dernières liant les renforts entre eux et assurant la cohésion du matériau final. Il en résulte des matériaux « sur mesure » dans des domaines d'applications particuliers où la géométrie autant que les contraintes mécaniques et de l'environnement jouent un rôle important sur la vie des pièces. Les modes de conception et de fabrication diffèrent des matériaux conventionnels car la qualité d'un composite dépend bien entendu de la nature des matériaux utilisés, mais aussi de la qualité de l'interface entre le renfort et la matrice. La maîtrise des procédés de mise en œuvre est donc tout aussi importante que le choix de la matrice et des renforts [4].

1.1.1 Les matrices

Le rôle de la matrice est de lier les renforts sous forme compacte et de donner la forme finale à la pièce. De plus elle permet de transférer les charges entre les fibres et de les protéger contre l'environnement. Les performances générales du composite sont très liées à la nature de la matrice, notamment pour la tenue à long terme.

Comme décrit sur la figure 1.1, il existe différentes catégories de matrices qui regroupent les matrices organiques, minérales, céramiques et métalliques. Le choix d'une matrice pour une application donnée se base sur différentes propriétés :

- les propriétés d'adhésion et de compatibilité avec les renforts.
- les propriétés mécaniques et de résistance à la fatigue : si les composites montrent des propriétés en fatigue comparables à celles des métaux, leur résistance dépend des propriétés de ténacité des matrices.
- l'absorption d'eau : selon la nature des composants, une sensibilité à la présence d'eau plus ou moins importante implique un vieillissement prématuré de la matrice.

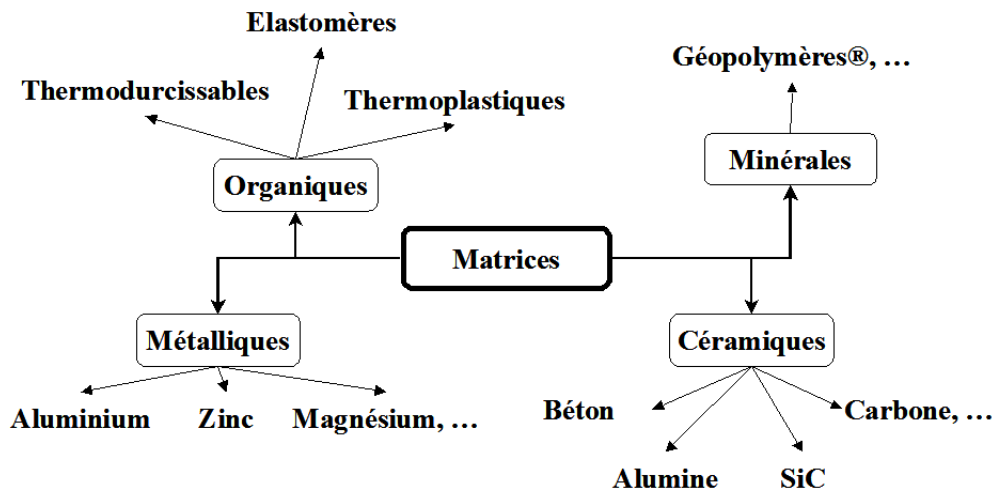


FIGURE 1.1 – Les différentes matrices des matériaux composites

Les composites à matrice métallique sont moins répandus que les composites à matrice organique mais présentent des applications intéressantes dans le domaine de l'aéronautique [5]. Les matrices céramiques sont notamment utilisées pour des applications à haute température alors que les géopolymères® [6] sont des polymères à base silice et alumine, plus résistant aux attaques chimiques que les polymères organiques. Dans notre cas nous ne nous attarderons que sur les matrices organiques qui peuvent être divisées en plusieurs catégories [2, 7].

Les élastomères : Constitués de longues chaînes repliées sur elles mêmes au repos, ces chaînes glissent les unes par rapport aux autres sous l'effet d'une contrainte. Généralement ces chaînes sont vulcanisées, et le silicone, le caoutchouc ou encore l'EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) font parti des élastomères les plus connus.

Les résines thermoplastiques : Elles présentent l'avantage de pouvoir être ramollies par chauffage et durcies par refroidissement, ce qui permet de faciliter le moulage par viscoplasticité. La réversibilité de ces actions permet d'envisager leur revalorisation, alors que le développement de matériaux écologiques est en plein essor. Parmi les résines aéronautiques les plus utilisées, nous citerons le polyéther-éther-cétone (PEEK), le polyéther-imide (PEI), le polyphénylsulfure (PPS)...

Les résines thermodurcissables : L'utilisation de ces résines reste majoritaire dans le domaine aéronautique même si le développement des thermoplastiques est de plus en plus important. Généralement associées à des fibres longues ou continues, elles nécessitent une polymérisation en température afin de faire durcir la résine qui est initialement très visqueuse. L'ajout d'un durcisseur et d'un catalyseur, dont la nature est fonction de la composition de la résine, implique une transformation irréversible du matériau. Parmi le grand nombre de résines thermodurcissables, certaines sont couramment utilisées.

-Les époxydes (ou époxy) : elles présentent une bonne compatibilité avec les fibres telles que le carbone et le verre, et d'excellentes propriétés mécaniques. Un bon comportement chimique et en fatigue ainsi qu'une bonne tenue en température en font des résines phares pour des applications hautes performances. Elles nécessitent pourtant des temps de cuisson longs et présentent une sensibilité aux chocs et à l'humidité.

-les résines phénoliques : Elles présentent une bonne résistance au feu, et peu d'émissions chimiques lors de la cuisson qui est relativement rapide.

- les bismaléimides et les polyimides : Elles ont de bonnes propriétés à haute température, et de bonnes propriétés mécaniques. Il en va de même pour la résistance aux attaques chimiques et aux rayonnements.

1.1.2 Les renforts

Les renforts sont les éléments qui contribuent majoritairement à la réponse mécanique du composite. Ils requièrent donc d'excellentes propriétés de résistance mécanique, mais aussi de bonnes propriétés thermiques, électriques ou encore chimiques suivant les applications. Malgré leur diversité il est possible de les classer suivant différentes catégories selon leur nature, comme le montre la figure 1.2.

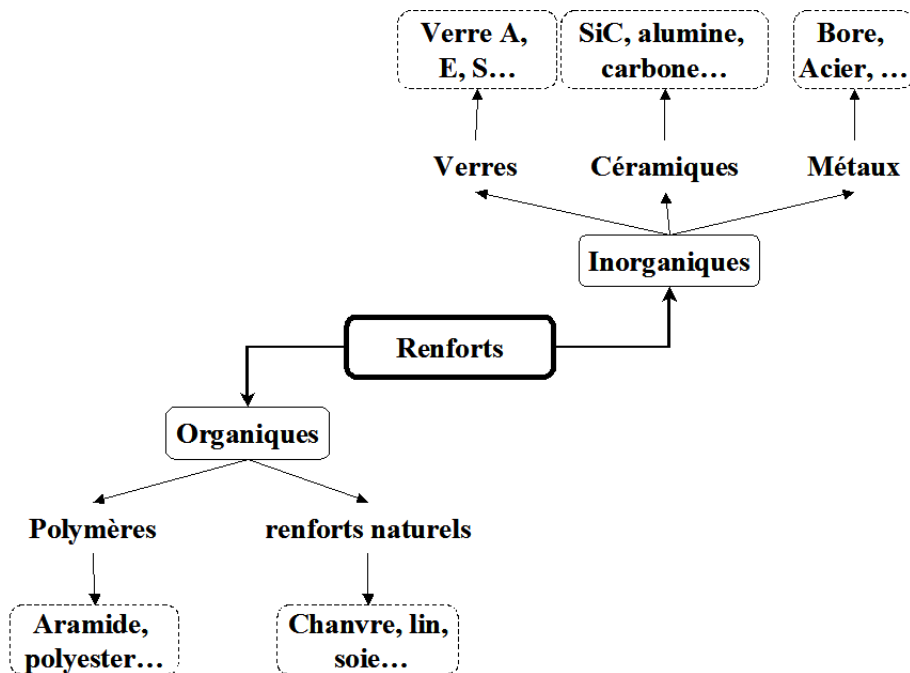


FIGURE 1.2 – Graphe non exhaustif des différents renforts existants

L'utilisation d'un type de renfort est à relier aux propriétés de la matrice associée. Le tableau 1.1 compare quelques propriétés mécaniques de certaines fibres dont les utilisations sont détaillées ci dessous.

Les fibres de verre [8] Elles sont obtenues à partir de la silice et d'ajout d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore). Les fibres sont classées par type à l'aide d'une lettre en se référant à la propriété majeure apportée par la fibre. Des fibres à bas coût, de type A ou C, aux fibres hautes performances de type H, S, D, en passant par les verres avec ou sans bore. Une fois la fibre fabriquée lors de l'étape du fibrage, celle ci subit un ensimage pouvant se présenter sous différentes formes, afin d'améliorer les caractéristiques générales du renfort et d'optimiser la compatibilité entre la fibre et la matrice.

Les fibres de carbone [9] Leur fabrication est le fruit d'une pyrolyse d'un précurseur organique. Parmi les précurseurs, la rayonne, le brai et le Polyacrylonitrile (PAN) sont

distingués. Les fibres dites hautes résistances sont obtenues après une phase de carbonisation, alors que les propriétés des fibres hauts modules apparaissent après graphitisation. Après la fabrication, un traitement de surface et un ensimage sont appliqués en fonction des applications auxquelles les fibres sont destinées, et selon la matrice en présence. Ces fibres comportent de bonnes propriétés de compression par rapport aux aramides et au verre, et d'excellentes propriétés en traction. La bonne conduction de la chaleur et de l'électricité en font des fibres utilisées dans les applications de pointe. Pourtant, le carbone reste onéreux et génère un couple galvanique en présence de métaux.

Les fibres d'aramide [10] Les fibres d'aramide (ou para-aramide) sont plus connues sous leurs noms commerciaux (Kevlar, Nomex, Twaron...) et présentent de très bonnes propriétés de rupture en traction et possèdent une faible densité. Pourtant, elles sont très mauvaises en compression et attestent d'une reprise d'humidité importante. Leur utilisation dans les matériaux composites constitue environ 5% de leur consommation totale. Toutefois leur résistance aux chocs en font des produits phares pour la conception de gilets pare balle et les applications de blindage.

Les fibres métalliques Elles se distinguent par leur propriétés électriques et thermiques variant suivant la nature des métaux et alliages utilisés (acier, bore...).

Les fibres céramiques [11] Ces fibres sont destinées à des applications mécaniques hautes températures auxquelles les fibres de verre ne peuvent pas répondre. Parmi celles ci, les fibres d'alumine, de silice, ou de carbure métallique peuvent être citées.

Les fibres naturelles [12] Leur utilisation se justifie pour valoriser les ressources locales dans les pays peu industrialisés et par l'orientation « bio » que prennent certaines applications composites. Les fibres végétales telles que le chanvre et le lin en sont des exemples, mais les fibres animales comme le fil du ver à soie sont aussi utilisées.

Fibres	Rupture en traction (GPa)	Module de traction (GPa)	Allongement à la rupture (%)	Densité
Carbone HR	3,9	230	1,6	1,77
Carbone HM	3,9	540	0,7	1,93
Verre S	4,5	73	5	2,5
Aramide	3,6	125	2,9	1,44
Bore	3,6	400	2,9	1,44
SiC	2,9	200	1,5	2,55
Chanvre	0,4	35	1,6	1,07

TABLE 1.1 – Comparaison de propriétés mécaniques de fibres [12, 3, 11]

Outre la nature, l'architecture et l'organisation spatiale des renforts apportent des propriétés mécaniques différentes en créant une charpente adaptée aux contraintes de l'environnement. En fonction des propriétés recherchées, plusieurs architectures sont possibles :

-les renforts particuliers : répartis de manières aléatoires sous différentes formes (charges, poudres, billes...) dans la matrice, ils augmentent globalement les propriétés du matériau, sans les orienter.

-les fibres courtes : elles peuvent constituer des renforts texturés tels que les mats.

-les fibres longues : leurs dimensions permettent une orientation des propriétés du matériau final. Sous forme de renforts texturés tels que les tissus (sergé, taffetats, satins, ...) elles peuvent offrir des propriétés à 2 ou 3 dimensions (tricots).

En règle générale, les renforts et la matrice polymère sont mélangés lors du procédé de cuisson de la résine. Pourtant, les préimprégnés échappent à cette règle.

1.1.3 Les préimprégnés

Le préimprégné est un produit semi-fini constitué d'un unidirectionnel ou tissus de fibres imprégné de résine, et ne nécessite pas d'apport de résine supplémentaire. Contrairement aux procédés voie liquide ces semi-produits sont destinés à un moulage à chaud sous vide pour la fabrication de composites de très haute qualité notamment pour des applications aéronautiques. La figure 1.3 montre l'un des procédés de fabrication de ce type de semi-produit [13].

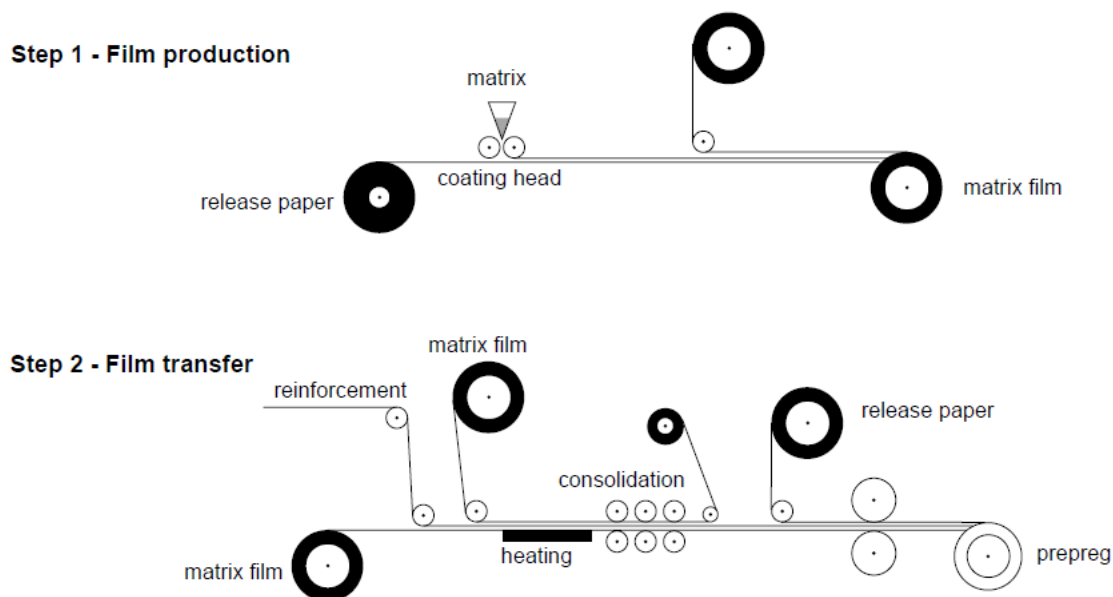


FIGURE 1.3 – Procédé de fabrication des matériaux préimprégnés [13]

Durant la première étape un film de résine d'épaisseur en rapport avec le grammage final souhaité est élaboré. Ce film est ensuite appliqué sur chaque face d'une nappe de fibres pour constituer le preimprégné. Lors de l'imprégnation des fibres, un traitement thermique vise à prépolymériser la résine afin d'en augmenter légèrement la viscosité. La tenue de la matrice sur les renforts est alors optimisée. En comparaison avec les mise en œuvre « classiques », la quantité de résine est mieux maîtrisée et la qualité finale des pièces est augmentée à travers la reproductibilité des caractéristiques des matériaux.

1.1.4 Les procédés d'élaboration

L'un des principaux désavantages des composites se trouve dans le prix de revient dû en partie au coût du procédé d'élaboration. Effectivement, de nombreux procédés de fabrication de composites à matrice organique existent [4, 3, 2], et influencent directement sur les propriétés des matériaux, de par le taux de porosité, la maîtrise de l'orientation du renfort, la qualité de l'imprégnation... L'automatisation progressive des procédés permet néanmoins de réduire les coûts liés à la main d'œuvre et d'augmenter la reproductibilité des pièces.

1.1.4.1 Les procédés voie humide

Les procédés par voie humide qualifient l'ensemble des procédés de fabrication dans lesquels la résine est apportée sous forme liquide dans les renforts pendant le cycle de fabrication. Parmi les procédés existants, le Resin Transfert Molding et l'infusion sont appliqués à la fabrication de pièces aéronautiques.

Le Resin Transfert Molding

Le procédé RTM, ou moulage par injection basse pression de résine liquide, consiste à remplir l'empreinte d'un moule rigide et fermé par injection de résine en un ou plusieurs points [14] comme le montre la figure 1.4. Parmi les nombreux avantages, la productivité importante induite par ce système permet la production de pièces de grandes séries. De plus, la souplesse de mise en œuvre, et la facilité de réglages des paramètres procédés (temps de cycle, forme des pièces, positions d'injection, taux de renforts...) en font un procédé d'une grande flexibilité.

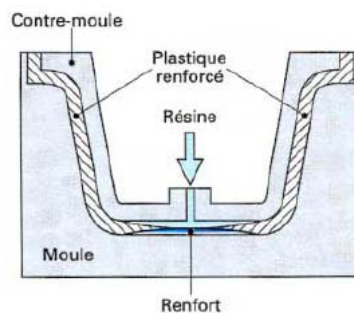


FIGURE 1.4 – Principe du procédé RTM[14]

L'infusion

Le principe de l'infusion reste comparable à celui du RTM à la différence que le moule supérieur est remplacé par une bâche souple. De la résine est injectée sur des renforts et diffuse jusqu'à la complète imprégnation de ceux-ci. La figure 1.5 rend compte d'un exemple d'application dans l'industrie nautique. L'injection se déroule à température ambiante, même si la résine peut être chauffée lors de l'injection pour optimiser les conditions de viscosité et de polymérisation. Le vide est tiré dans la bâche afin d'accélérer la diffusion de la résine sur les renforts et de réduire les teneurs en porosités. Les cycles courts de cette méthode et la qualité des pièces fabriquées en font un des procédés en pleine expansion d'autant plus que l'émergence de nouvelles résines pourraient permettre de mouler directement les pièces

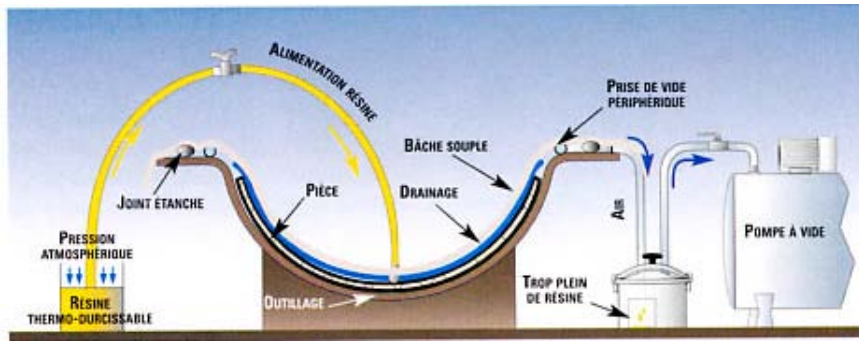


FIGURE 1.5 – Principe du procédé d'infusion [15]

dans des moules chauds. Assez présent dans l'industrie nautique, l'infusion a cependant du mal à se développer dans l'aéronautique à cause d'un manque de reproductibilité des pièces.

1.1.4.2 Les procédés voie sèche

Spécialement dédiés aux matériaux préimprégnés, ils permettent de mieux contrôler la porosité et la cohésion des couches de tissus. Deux procédés de mise en œuvre pour la fabrication de pièces de qualité aéronautique sont présentés ci dessous.

Procédé de mise sous vide

Le dispositif de mise sous vide, dont le principe est détaillé sur la figure 1.6, convient bien aux pièces de faible épaisseur et aux structures sandwich et reprend le principe de la bâche à vide énoncé pour le procédé d'infusion.

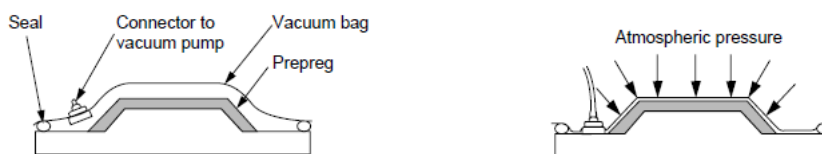


FIGURE 1.6 – Principe du dispositif de mise sous vide [13]

La pièce est compactée par l'intermédiaire d'un sac étanche disposé sur un moule rigide. Afin de réguler le trop plein de résine et la bonne répartition du vide sur le produit, différents tissus d'environnements sont utilisés (voir figure 1.7). Le tout est placé dans un four à pression atmosphérique.

Procédé autoclave

Le procédé autoclave est réservé aux pièces de hautes performances. La base du procédé se rapporte à l'utilisation d'un dispositif de mise sous vide dans une enceinte où la pression ambiante peut atteindre 7 bars afin de contrôler les paramètres de cuisson. L'optimisation du taux de fibres et de l'orientation des renforts, du taux de porosités, du contrôle des vitesses de chauffe et des températures de cuisson ainsi que la reproductibilité des pièces fabriquées en font un procédé très utilisé dans l'aéronautique. Comme démontré par la figure 1.8, des

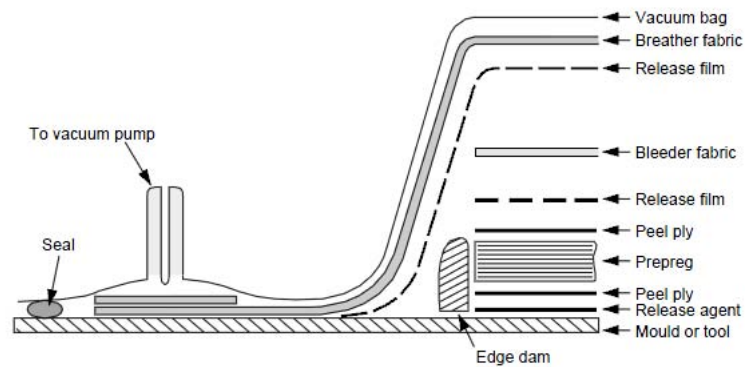


FIGURE 1.7 – Empilement des produits d’environnement nécessaires à un dispositif de mise sous vide [13]

installations imposantes permettent la réalisation de pièces de plus grandes dimensions, puisque des pans entiers d’avions y sont mis en œuvre. Les cycles de fabrication sont néanmoins longs (environ 4h30 pour des pièces de faible épaisseur) et donc réservés aux pièces structurales de très faibles séries et très onéreuses. La durée des temps de fabrication allié aux gradients thermiques importants sur les pièces épaisses constituent un des principaux désavantages de ce procédé.



FIGURE 1.8 – Installation autoclave pour Airbus [16]

1.1.4.3 Les procédés de cuisson rapides hors autoclave

Les procédés Roctool et Quickstep

L’apparition récente de ces procédés répond aux problématiques de limitations technologiques en terme de puissance de chauffe sur les procédés classiques. Basés sur un contrôle de la température efficace, ils induisent des vitesses de chauffe avoisinant facilement les 100°C/min et pourraient réduire de manière significative les temps de cycle de cuisson . Le procédé australien *Quickstep*[®] s’appuie sur un système de chauffage par fluide caloporteur permettant ainsi une meilleure maîtrise du transfert thermique dans la pièce à mettre en œuvre [17, 18]. Le concept de la société *Roctool*[®] réside dans un système de chauffage du

moule à l'aide d'un inducteur haute fréquence. Le refroidissement est assuré en partie par l'inducteur en modulant la puissance du générateur, mais aussi par les nombreux canaux d'eau qui traversent le moule afin de garantir une baisse en température efficace.

Ces deux procédés d'un nouveau genre font l'objet de nombreuses recherches et semblent offrir de bonnes perspectives dans le domaine de l'accélération des cycles de polymérisation de composites thermodurcissables [19, 20, 21, 22].

Le chauffage par rayonnement

Les procédés de type autoclave présentent le désavantage d'induire des gradients thermiques et une inertie thermique importante, rendant difficiles les cuissons uniformes des pièces. Les systèmes de cuisson par rayonnement permettent de chauffer directement les matériaux sans pour autant chauffer les moules sur lesquels sont disposés les pièces, à la différence des systèmes de mise en œuvre classiques de chauffage par conduction. Les recherches sur la polymérisation de thermodurcissables à l'aide d'ondes électromagnétiques ne sont pas récentes [23, 24] et mettent en évidence une puissance de chauffe proportionnelle à l'intensité du champs magnétique appliqué. La taille de l'échantillon et sa position à travers le champs doivent cependant être déterminées avec précision afin de garantir un chauffage uniforme de la pièce. L'utilisation des rayonnements ultra violets [25] et infra rouges [26, 27, 28, 29] offrent globalement les mêmes avantages mais dépendent cependant de la perméabilité des matériaux aux rayonnements. Par conséquent, ces procédés offrent la possibilité de cuire de manière uniforme, rapide et économique à condition d'avoir une connaissance pointue des interactions physiques et chimiques des rayonnements sur la matrice.

1.2 Généralités sur les polymères et les mélanges

L'utilisation de composites à matrice polymère implique une bonne compréhension du comportement de la résine au cours de la transformation, notamment par rapport aux différentes transitions polymères et au déroulement de la polymérisation [30, 31, 32, 33].

Par définition, les polymères sont des enchaînements d'unités structurales répétitives, appelés monomères. La structure chimique, la fonctionnalité des motifs, ou encore le type de polymérisation sont autant de moyens de les classer. Cependant, la classification la plus générale reste celle basée sur la réponse de ces matériaux face à la température en distinguant d'un côté les thermoplastiques et de l'autre les thermodurcissables.

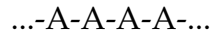
1.2.1 Les polymères thermoplastiques

Un thermoplastique comporte une structure linéaire de monomères liés par des liaisons de type Van der Waals, dipôle-dipôle ou encore hydrogène. Lorsque la température augmente, la force des liaisons cause une baisse de la rigidité pour atteindre un comportement proche de celui d'un fluide au dessus d'une certaine température. Cette caractéristique est d'une importance capitale dans la phase de mise en œuvre, puisque la réversibilité de la polymérisation des thermoplastiques permet de chauffer et refroidir plusieurs fois lors du moulage des pièces.

La polymérisation diffère suivant le type de monomère. L'homopolymérisation et la copolymérisation sont les deux mécanismes les plus fréquents pour parvenir à la formation d'une chaîne complète. De ce fait, plusieurs types de polymères linéaires [34, 35] sont distingués :

Les homopolymères :

C'est un enchaînement d'un même type de monomère. Les réactions de polymérisation se produisant lors de la synthèse de ce type de thermoplastique sont la polyaddition sur un centre actif de la chaîne. Les composés se présentent par l'enchaînement d'un même monomère :

**Les copolymères :**

Ils résultent de la polymérisation de deux comonomères, sachant que la structure et les caractéristiques du polymère final dépendent de la réactivité de chaque comonomère et de l'alternance de ceux ci sur la chaîne. On distinguera alors :

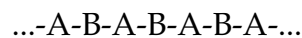
- Les copolymères statistiques, où la répartition est aléatoire



- Les copolymères à blocs



- Les copolymères alternés



- Les copolymères greffés qui correspondent au greffage de monomères B sur un tronçon de monomères A.

A ces différentes morphologies, il faut rajouter les différentes possibilités d'organisations configurationnelles des macromolécules, appelées tacticité.

Ces distinctions sont importantes, car elles influencent la réactivité et les propriétés de ces différents types de polymères (cristallinité...), tout comme le degré d'avancement (nombre d'entités de la chaîne).

1.2.2 Les polymères thermodurcissables

Les thermodurcissables sont jusqu'à présent les plus utilisées dans l'industrie des composites à matrice organique du fait de leurs propriétés mécaniques et de leur stabilité une fois transformés. Contrairement aux thermoplastiques, un thermodurcissable durcit au cours de la polymérisation lors de la montée en température en formant un réseau tridimensionnel de monomères liés par liaisons covalentes. La transformation est unique et donne lieu à une pièce définitive.

La polymérisation des thermodurcissables désigne une réaction chimique fonction du temps et de la température [32, 30, 36]. L'enchaînement de macromolécules conséquent, dont la fonctionnalité permet l'établissement de liaisons covalentes dans les trois dimensions, aboutit à la constitution d'un réseau réticulé. Cette étape cruciale est rendue complexe par le fait que les propriétés physiques changent au cours de la transformation et aussi du fait de la potentielle

exothermie de la réaction. C'est au cours de cette transformation que le polymère va durcir et acquérir les propriétés mécaniques nécessaires à la matrice du composite. Plus précisément, la formation du réseau en trois dimensions est fonction de la réactivité des monomères qui comportent au moins deux groupements réactifs. Idéalement, le but est de s'approcher le plus possible d'une polymérisation totale (tous les groupements fonctionnels ayant réagi) pour obtenir une stabilité chimique et des propriétés mécaniques optimales. En réalité, il est difficile voire impossible d'obtenir 100% de réticulation à cause de l'éloignement de groupes réactifs durant la réaction. La topologie du réseau réticulé comporte donc des hétérogénéités spatiales, c'est à dire des nœuds à densité de réticulation variable baignant dans une matrice dont le taux de polymérisation est différent. En règle générale, les thermodurcissables peuvent être formés selon deux mécanismes [30] :

- Par polymérisation [36] : les types de réactions de croissance de chaînes se réalisent le plus souvent selon deux modes différents qui sont la polymérisation en chaîne et par étape. La croissance par étape s'effectue via une succession de réactions élémentaires entre groupements fonctionnels, qui créeront un pont de réticulation entre ces deux entités. La masse molaire de la chaîne augmente donc graduellement et c'est la fonctionnalité des monomères et le ratio molaire des constituants qui vont contrôler la structure du polymère. La polymérisation en chaîne est réalisée par des réactions entre monomères comportant un centre actif réactionnel. C'est ce centre actif qui va subir des transformations, pour petit à petit devenir le polymère en lui-même. Dans ce cas là, c'est la fonctionnalité des monomères et les taux de propagation entre initiateur de propagation et la concentration en monomères qui fixent la structure finale du polymère.

- Par création de liaisons chimiques entre des macromolécules linéaires ou ramifiées (réticulation de chaînes primaires tels que la vulcanisation).

1.2.3 Les mélanges thermodurcissables/thermoplastiques

1.2.3.1 Intérêts et mécanismes

Si les résines thermodurcissables et plus particulièrement les époxy, sont utilisées pour leurs caractéristiques mécaniques, la ténacité du réseau réticulé reste moyenne. Pour palier à cela, une solution consiste à renforcer le réseau avec différents thermoplastiques [30].

Historiquement, le caoutchouc a d'abord été utilisé, mais l'amélioration faible des propriétés mécaniques a ouvert la voie de l'introduction de thermoplastiques. L'idée générale est la constitution d'une matrice thermodurcissable dans laquelle se trouve une phase riche en thermoplastique de morphologie adéquate. D'ordinaire, la phase miscible de thermoplastiques dissoute dans l'époxy précipite durant la cuisson sous forme de nodules pour constituer une phase discontinue. Le contrôle du cycle et de la cinétique de cuisson ainsi que du phénomène de séparation de phase est donc capital puisque ces conditions impactent directement la morphologie finale du mélange et donc les propriétés mécaniques ([37, 38]).

Le rôle majeur des thermoplastiques est la résistance à la propagation des fissures de par la concentration d'énergie des particules. Pearson [39] dresse un constat intéressant des évolutions et des mécanismes de renforcement. A cause de l'augmentation de contraintes sur le système, des fissures apparaissent et commencent à se propager. Plusieurs scénari sont alors possibles. Le mécanisme de renforcement peut être abordé en considérant la fissure sur sa longueur, sa propagation étant conditionnée par la taille et la distance interparticulaire. Localement, et du fait de leur module plus faible que celui de la matrice réticulée, les thermoplastiques s'étirent le long du chemin de propagation de la fissure, limitant ainsi

l'expansion de celle-ci par pontage. La figure (figure 1.9) illustre ce second mécanisme. Enfin, la trajectoire de la fissure peut aussi être vue comme non linéaire due à l'augmentation de l'intensité des contraintes localisées autour des particules.

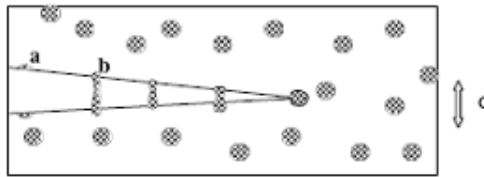


FIGURE 1.9 – Limitation de la propagation de fissures par pontage des particules [40]

1.2.3.2 Contrôle des mélanges et des morphologies

De nombreux paramètres influencent grandement les propriétés de renforcement des mélanges et leur morphologies [30] :

Composition initiale de mélange Bucknall et Gilbert [41] montrent que la quantité d'énergie qui pourra être dissipée (et donc les propriétés mécaniques) est grossièrement proportionnelle à la proportion de thermoplastiques. La proportion de thermoplastiques introduite dans le mélange est elle-même proportionnelle à la taille des particules une fois la séparation de phase effectuée. Si la teneur en thermoplastiques est trop élevée, cette phase devient majoritaire lors du processus de séparation et il se produit une inversion de phase durant laquelle les thermodurcissables seront dispersés dans une matrice de thermoplastiques. De plus, Bonnet & al [42] montrent qu'une proportion de thermoplastiques supérieure à 30% dans le mélange induit une augmentation de la vitesse de réaction de séparation de phase.

Nature et masse molaire du thermoplastique De nombreux systèmes ont largement été étudiés pour différents thermoplastiques tels que les mélanges époxy/caoutchouc [43], époxy/PEI [44] et PS [42], époxy/PES [45]... Globalement, une structure similaire entre les époxy et les thermoplastiques est requise. La nature affecte la miscibilité de ceux-ci dans le thermodurcissable et les mécanismes de séparation de phase ainsi que potentiellement la cinétique de cuisson [46]. Bucknall et Partridge [47], qui ont été les premiers à étudier ce type de mélange, mettent en évidence la compatibilité PES/époxy trifonctionnelle pour obtenir un mélange de particules de PES. De plus, une miscibilité faible peut donner lieu à une séparation à faibles degrés de polymérisation lorsque la viscosité est encore faible.

De ce fait, des particules de tailles importantes se forment. L'inverse se produit dans le cas d'une miscibilité importante, entraînant la présence de nodules de plus petite taille et une séparation de phase parfois incomplète, ayant pour conséquence une baisse de la température de transition vitreuse. Concernant la masse molaire, il se produit une inversion de phase à taux constant de thermoplastiques si la masse molaire augmente. Cependant, une augmentation de ce type induit aussi une augmentation de la viscosité et une potentielle augmentation de la dissipation d'énergie.

Adhésion interfaciale et modifications de l'interface Un minimum d'adhésion est requis entre les deux phases pour garantir des propriétés mécaniques. Certains thermoplastiques comme le PEI ont suffisamment d'interactions physiques avec les thermodurcissables pour

présenter une adhésion suffisante. A l'inverse, Bonnaud & al [46] mettent en évidence l'influence du PES sur la cinétique du fait de la présence de groupes phenoxy terminaux réactifs. L'ajout de composants, tel que des copolymères blocs [48] permettrait d'optimiser certains mélanges.

Température Ce paramètre influence la valeur du taux de réticulation et donc la variation de la viscosité. De plus, comme énoncé précédemment, la température impacte la miscibilité qui augmente ou diminue avec celle ci, fonction du système. Zhang et al [40] observent qu'une vitesse de chauffe plus élevée engendre une réticulation plus importante et une meilleure séparation de phase. Yamanaka [43] montre que la température de cuisson joue aussi sur la distance d'espacement des deux phases dans un mélange époxy/caoutchouc.

Cependant, les phénomènes de séparation de phase sont complexes, et les compositions des deux phases peuvent varier. Une dissolution partielle du thermoplastique dans la matrice peut effectivement entraîner une diminution de la température de transition vitreuse du mélange. Pour palier à ce désavantage, des particules de taille prédéfinie peuvent être introduites dans la matrice de thermodurcissable. A titre d'exemple, les particules de polyamide 6, 11 ou 12 sont couramment utilisées. Pour éviter leur miscibilité, la cuisson doit être effectuée en dessous de leur température de fusion si leur structure est semi-cristalline. Girodet & al [49] montrent que sous la température de fusion les particules de polyamides sont partiellement miscibles dans l'époxy mais ne semblent pas affecter la cinétique époxy/amine. Les travaux de Lennon & al [50] montrent cependant qu'une fois fondues, les particules de polyamides peuvent réagir avec les époxy, d'où l'importance du contrôle des températures de mélanges sur la morphologie des mélanges époxy/polyamides [51].

1.3 Les phénomènes physico chimiques des polymères

1.3.1 La gélification des systèmes thermodurcissables

Le gel est une étape caractéristique de la polymérisation, qui intervient en début de transformation à un moment précis de l'avancement de la réaction appelé degré de gel. Un réseau tridimensionnel commence à se former lors des premières réactions de polymérisation, pour donner lieu à des molécules de masses faibles mais dont la fonctionnalité progresse au fur et à mesure que la réaction avance. Au bout d'un moment, pour une certaine valeur de la conversion, la viscosité augmente de façon brusque et apparaissent alors des molécules de grandes dimensions. Il coexiste alors deux phases, une phase sol (uniquement constituée de monomères, de dimères, de trimères, fruit de la polycondensation) et une phase gel (constituée d'une macromolécule de très grande taille), ce qui correspond au phénomène de gélification à proprement parler. Durant la phase suivant le gel, la réticulation se poursuit et les chaînes deviennent de plus en plus réticulées. Le système comporte à ce moment là une phase insoluble de gel composée d'une très grande molécule et la phase sol. Comme la réaction continue, la phase de gel ne cesse de se développer tant est si bien qu'à polymérisation complète la phase de sol est quasi inexistante. C'est en fait le sol qui est en permanence enrichi en fraction de faible masse moléculaire, ce qui a pour conséquence une décroissance de la masse molaire du sol au fur et à mesure que la réaction de polymérisation avance.

Comme énuméré précédemment, cette phase de transition caractérise aussi un changement rhéologique de comportement d'un liquide vers un solide, puisque la viscosité tend à diverger. Il est admis que pour déterminer ce point de gel plus aisément, il correspond globalement

à la conversion lorsque la viscosité atteint 50000Pa.s ou plus précisément à l'intersection des modules G'' et G' comme le proposent Chambon et Winter [52]. Fonction de la réticulation, la phase de gel n'en reste pas moins un phénomène irréversible pour les thermodurcissables, où l'unique moyen de changer la structure du polymère est de casser les molécules lors de la dégradation thermique. La masse moyenne entre nœuds de réticulation ne cesse de progresser à ce moment là.

Conformément aux caractéristiques réversibles des polymères linéaires, ceux ci ne rencontrent pas de gélification durant leurs transformations.

1.3.2 La vitrification : définition et aspects phénoménologiques

Par définition, la température de transition vitreuse (T_g ou glass transition en anglais) caractérise le début de la vitrification, qui induit une transformation d'un état liquide ou caoutchoutique (ou encore gel si le gel a déjà eu lieu) vers un état vitreux lors d'un refroidissement, et a pour conséquence une diminution de la masse moléculaire et du volume libre (figure 1.10).

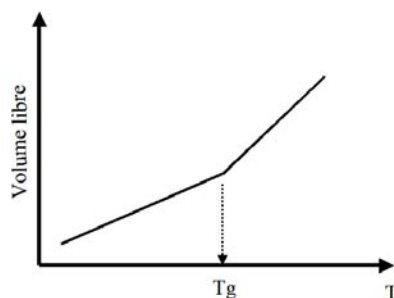


FIGURE 1.10 – Augmentation du volume libre au passage de la T_g

C'est aussi la transition caractéristique de la présence d'une phase amorphe dans le polymère. Étant donné que les thermoplastiques et les thermodurcissables peuvent tous les deux présenter un caractère amorphe, c'est une transition très importante dont la valeur varie suivant la mobilité des chaînes, la nature des groupements, le taux de phase amorphe... autant de paramètres qui font que la valeur de la T_g permet une classification utile à la mise en œuvre des polymères.

1.3.2.1 Influence de la mobilité et des longueurs des chaînes

Sous l'effet de l'agitation thermique, les mouvements des chaînes s'amplifient avec la montée en température. L'augmentation de volume libre au moment de la phase de transition vitreuse montre que celle ci est totalement liée à la mobilité des chaînes. Elle traduit l'absorption d'énergie qui permet de passer d'une agitation moléculaire locale de faible amplitude à une agitation importante sur un ensemble de chaînes macromoléculaires. Des températures de relaxation qualifient plus précisément ces mouvements.

- La T_α traduit la rotation des groupements latéraux des chaînes autour des liaisons. Elle est généralement associée à la T_g .
- la T_β met en évidence la rotation de courts segments de chaînes.
- la T_γ met en relief une rotation coordonnée sur de longs segments.
- la T_{II} pour des mouvements de chaînes entières les unes par rapport aux autres (écoulement).

Étant liée à la mobilité des chaînes, cela implique donc que la polymérisation, la réactivité et la longueur des chaînes influencent cette transition qui peut évoluer au cours du temps et du traitement en température. Logiquement, pour les polymères linéaires, la T_g diminue au fur et à mesure que la chaîne se raccourci, puisque les fins de chaînes ont plus de possibilités de mouvement que les segments à l'intérieur des chaînes. Pour les polymères tridimensionnels, cela suit la même démarche. Lorsque la densité de réticulation est faible, la T_g est celle d'un polymère linéaire puisque les chaînes sont encore libres de bouger. Cependant, plus le polymère réticule, plus le volume libre diminue et moins l'espace est suffisant pour laisser aux chaînes la possibilité de bouger sous l'effet de l'agitation thermique. De ce fait la T_g augmente lorsque la rigidité des chaînes aux nœuds de réticulation augmente. Dans le cas des thermodurcissables, la T_g évolue donc entre une valeur T_{g_0} correspondant globalement à celle d'un polymère linéaire et T_{g_∞} correspondant à celle d'un polymère totalement réticulé.

Dibenedetto montre qu'en plus de varier en fonction du degré d'avancement [53], la T_g est aussi fonction de la masse moléculaire [54]. En somme, la cause de l'évolution de la transition vitreuse est la réduction de la mobilité du système à travers la formation de ponts de réticulation, jusqu'au moment où les mouvements de large ampleur caractéristiques des états liquides et caoutchoutiques, ne seront plus possibles.

1.3.2.2 Modélisation de la T_g des thermodurcissables

Dibenedetto [53, 54] propose une équation permettant de modéliser l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'avancement de la réticulation. Cette équation est basée sur le fait que toute liaison chimique formée correspond à une fin de chaîne en moins et augmente donc la T_g .

$$\frac{T_g - T_{g_\infty}}{T_{g_0}} = \frac{\left(\frac{\xi_x}{\xi_m} - \frac{F_x}{F_m}\right)\alpha}{1 - \left(1 - \frac{F_x}{F_m}\right)\alpha} \quad (1.1)$$

$\frac{\xi_x}{\xi_m}$ est le ratio des énergies de réticulation pour des polymères réticulés et non réticulés, et $\frac{F_x}{F_m}$ correspond aux rapports des mobilités des chaînes. Le degré d'avancement de la réaction est noté α . Lorsque le réseau est totalement réticulé, $\alpha = 1$ et la valeur de T_g est celle de T_{g_∞} . Ainsi :

$$\frac{T_{g_\infty}}{T_{g_0}} = \frac{\frac{\xi_x}{\xi_m}}{\frac{F_x}{F_m}} \quad (1.2)$$

en posant $\frac{F_x}{F_m} = \lambda$ l'équation suivante est obtenue

$$\boxed{\frac{T_g - T_{g_0}}{T_{g_\infty} - T_{g_0}} = \frac{\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha}} \quad (1.3)$$

La valeur de λ est une valeur ajustable, qui peut être comprise par exemple entre 0,2 et 0,8 dans le cas de systèmes DGEBA/diamines.

1.3.2.3 T_g et état de diffusion

La cuisson d'un thermodurcissable met en évidence deux stades distincts de cinétique de réticulation. Lorsque la température de cuisson est inférieure à la température de transition

vitreuse, la cuisson est pilotée par la cinétique chimique des espèces en présence. Dès lors que la température de cuisson devient égale à la température de transition vitreuse, le système débute la phase de vitrification, cela ayant pour conséquence un ralentissement de la cinétique, maintenant dirigée par la diffusion des espèces réactives. Cela montre par ailleurs que tous les systèmes vitrifient sans forcément avoir atteint une réticulation complète, et ceci indépendamment des conditions de réticulation [55].

1.3.2.4 Mesure de la Tg

Comme cette transition engendre une modification des propriétés (mécaniques, rhéologiques,...) il existe différents moyens de mesure (voir paragraphe 1.5). Les plus utilisées sont l'analyse enthalpique différentielle (DSC) qui détecte la discontinuité de chaleur spécifique au passage de la transition, et l'analyse mécanique dynamique (DMA) qui sous l'effet de sollicitations mécaniques met en évidence la variation de propriétés. Pascault [31] attribue par exemple le phénomène de vitrification à l'intersection des courbes G' et G'' en DMA, mais il peut aussi être détecté par l'étude des variations de l'angle de perte. La Tg est un phénomène de non équilibre qui dépend de la vitesse de mesure, du fait de l'inertie thermique engendrée par une vitesse de mesure trop importante en DSC par exemple. Plus la vitesse de mesure est importante et plus la Tg aura tendance à se décaler vers les températures supérieures. De ce fait, on peut considérer que la Tg est une propriété dépendante de la vitesse de chauffe ou de refroidissement.

1.3.3 Cristallinité et température de fusion

Lors de la polymérisation, il arrive que les chaînes du polymère s'arrangent sous forme d'agrégats, ce qui confère au polymère un caractère cristallin par analogie à la structure d'un cristal qui présente une périodicité dans son réseau. Deux facteurs primordiaux influencent la formation de la phase cristalline, à savoir l'existence d'une conformation stable et une souplesse des chaînes qui conditionnent l'aptitude à s'organiser en empilage afin de minimiser l'énergie du système. Les zones cristallines comportent en réalité plusieurs niveaux :

- la maille cristalline, dépendant de l'organisation de la chaîne par rapport aux autres et de son arrangement stérique. Ces structures s'assemblent ensuite sous forme d'organisations de plus grandes tailles appelées monocristaux.
- les lamelles cristallines résultent d'un arrangement successif de segments de chaînes repliés sur eux-mêmes (figure 1.11).
- les sphérolites, qui sont des structures circulaires de cristallites (zones lamellaires ordonnées).

Toutefois, un réseau totalement cristallin n'existe pas. Une part de phase amorphe persiste toujours dans les réseaux réels, donnant ainsi lieu à des réseaux semi-cristallins pour les structures favorisées à former de la cristallinité. A l'inverse, lorsque aucune organisation régulière de cristallites n'est possible, on parle alors de structure amorphe. La formation d'une maille cristalline est un processus qui dépend du temps et de la température à laquelle le matériau est soumis. La vitesse de refroidissement, lors duquel la cristallisation se produit, est donc un paramètre important si l'on veut obtenir une cristallisation élevée, et conditionne la cinétique de germination des cristallites. En règle générale, plus on refroidit lentement, et plus la cristallisation est importante. Lors du chauffage, une transition endothermique trahit la fusion des cristallites, et permet de déduire le taux de cristallinité d'un polymère, en comparant l'aire du pic de fusion mesurée avec celle d'un même polymère comportant un taux de cristallinité élevé. Typiquement, la température de fusion est mesurée par DSC.

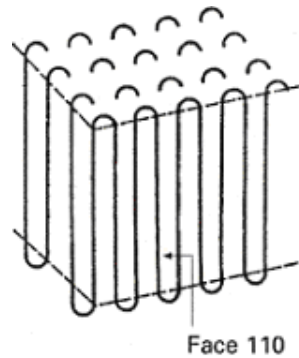


FIGURE 1.11 – Un monocristal formé de chaînes repliées

La souplesse des chaînes linéaires des thermoplastiques fait qu'il existe aussi bien des thermoplastiques semi-cristallins qu'amorphes. Du côté des thermodurcissables, la constitution d'un réseau tridimensionnel empêche d'une part la formation de cristallites, et d'autre part leur organisation régulière au sein du réseau. Par conséquent les thermodurcissables sont dans la grande majorité des cas amorphes.

1.3.4 Représentation des transitions : les diagrammes TTT

Les connaissances des différentes transitions subies par un polymère sont des informations précieuses lors de la mise en œuvre. De façon identique aux diagrammes Temps-Température-Transformation en métallurgie, il est possible de représenter l'apparition de ces transitions fonction de la sollicitation thermique.

1.3.4.1 Isotherme

Dans le cas des sollicitations isothermes, Enns et Gillham [56] ont reporté sur un tel diagramme les diverses transitions d'une résine époxy/amine. De nombreux travaux et ouvrages ont depuis été publiés sur ce sujet [57, 58]. Comme ce sont des transformations isothermes, le diagramme se lit non pas dans le sens vertical mais dans le sens horizontal.

Le diagramme 1.12 montre que les diverses transitions (gélification, vitrification, réticulation totale et dégradation) ont un profil bien particulier en fonction de la température de cuisson et du temps. Comme énoncé dans la partie précédente, cela vient du fait que chaque transformation modifie particulièrement la structure du système et influence l'apparition des autres transitions. Plusieurs températures particulières sont à relever :

T_{g_0} c'est la température de transition vitreuse correspondant à une réticulation nulle du système. Lorsque la température de cuisson (T_c) est inférieure à T_{g_0} , le polymère ne subit aucune transformation et reste vitreux quelque soit le temps de sollicitation thermique. La mobilité moléculaire est faible et la vitesse de réticulation est contrôlée par la diffusion des espèces

$T_{g_{gel}}$ c'est l'intersection entre la courbe de gel et celle de vitrification, c'est à dire que pour un système réticulé à $T_{g_{gel}}$, la réticulation et la vitrification se produisent simultanément. Pour une température de cuisson comprise entre T_{g_0} et $T_{g_{gel}}$ la vitesse de réticulation est alors contrôlée par la cinétique chimique et la vitrification se produit avant la gélification.

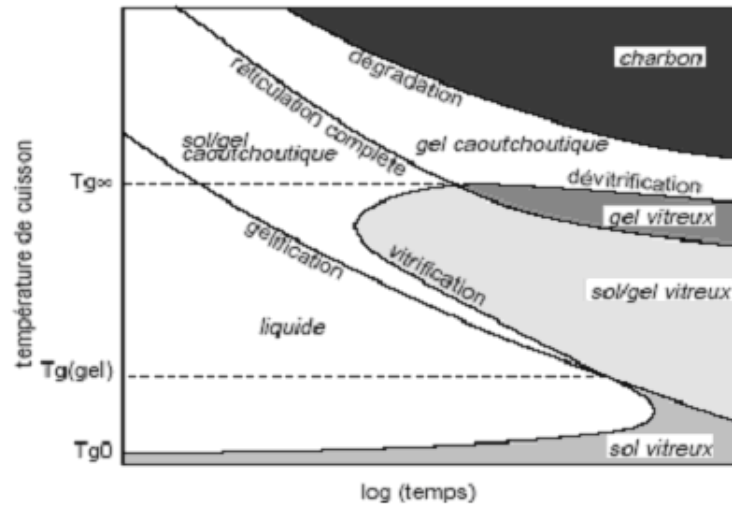


FIGURE 1.12 – Diagramme Temps-Température-Transformation d'une résine époxy [59]

Tg_{∞} c'est la température de transition vitreuse maximale du système correspondant à une réticulation complète.

Pour T_c compris entre Tg_{gel} et Tg_{∞} , le système gélifie avant de vitrifier. A la vitrification, la Tg devient égale à la température de cuisson du fait de la réaction chimique. Si la T_c est supérieure à Tg_{∞} , la dégradation thermique intervient sous deux formes, la dévitrification et la revitrification. La première entraîne la formation d'un gel caoutchoutique du fait de la diminution de la densité de réticulation. La Tg devient alors inférieure à la T_c . La revitrification entraîne la formation de charbon en dégradant totalement le système et une réaugmentation de la Tg jusqu'à la température de cuisson.

1.3.4.2 Dynamique

D'autres travaux font état de diagrammes TTT dynamiques, correspondant à des transformations à différents taux de chauffe [60] comme détaillé sur la figure 1.13. Les températures particulières sont les mêmes que celle décrites pour un diagramme TTT, les transformations dépendant des vitesses et des températures de transformation. Pour des vitesses suffisamment faibles, le matériau subit successivement une dévitrification, puis une vitrification et une dévitrification haute. Les vitesses de chauffe étudiées par Wisanrakkit & Gillham sont cependant très faibles comparées à celle que nous utiliserons pour la cuisson rapide, et la lecture du graphique montre que dans ces cas là seule la dévitrification a lieu.

1.4 Étude cinétique des systèmes époxy-amine et modélisation de la polymérisation

1.4.1 Les époxydes : généralités

Les polyépoxydes sont des résines hautes performances qui présentent un bon compromis pour des températures d'utilisation élevées (150°C). Ces résines peuvent comporter un ou

CHT DIAGRAM FOR DER332/TMAB: CALCULATION AND EXPERIMENTAL RESULTS

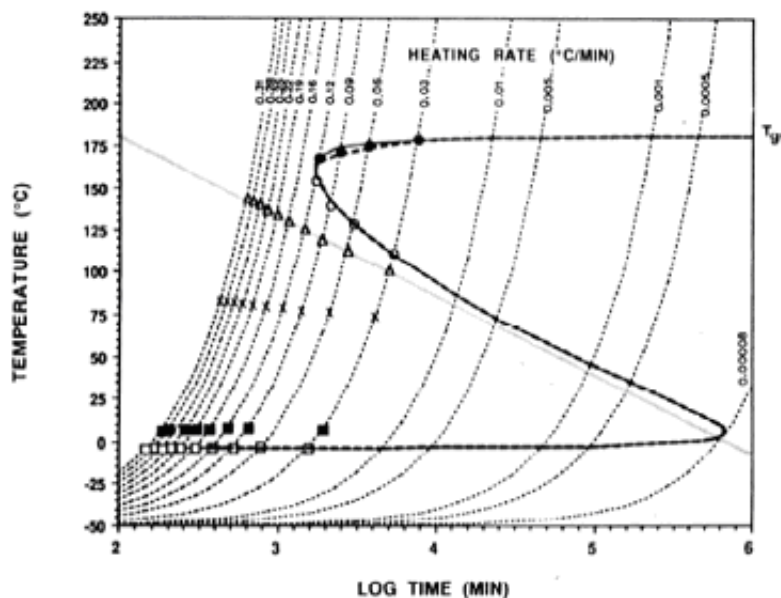


FIGURE 1.13 – Diagramme de transformation dynamique d'un système amine aromatique/époxy [60]

plusieurs groupements époxy, et réticulent généralement avec un durcisseur. Parfois, il est possible de rajouter un accélérateur dans le système réactionnel pour démarrer la réaction de polymérisation plus facilement. Il existe plusieurs types de durcisseurs, dont les plus courants sont le diéthylène triamine (DTA), les polyamines aliphatiques, l'isophorone diamine (IPD), la 4,4'-diaminodiphénylsulfone (DDS), les diamines primaires rigides aromatiques ou encore l'hexaméthylène diamine (HMDA)... La diversité des durcisseurs montre bien que les résines époxy se différencient par leur fonctionnalité et par la nature des liens chimiques entre fonctions époxy au cours de la réticulation. Suivant la nature du durcisseur, la réaction de réticulation peut se faire suivant des mécanismes différents :

- Par homopolymérisation avec l'action d'amorceurs acides ou basiques
- Par copolymérisation avec des durcisseurs capables de s'additionner avec les fonctions époxydes
- Par polyaddition s'il n'y a pas de départ d'un tiers produit tel que l'eau

1.4.2 Mécanismes de réticulation des époxydes par des durcisseurs amines

La réticulation époxy-amine est une polyaddition [59] qui comporte globalement deux voir trois étapes chimiques [61, 59], durant lesquelles la réactivité des espèces et des groupements en présence (basicité des amines...) ainsi que les proportions en réactifs influencent la vitesse de réaction [62] et la structuration du réseau. La première réaction (figure 1.14) concerne les amines primaires du durcisseur et les groupements époxydes de la résine qui vont former un groupement alcool secondaire et une amine secondaire en ouvrant la fonction époxy. Ces deux groupements réagissent ensuite avec un époxy pour former une amine tertiaire et deux alcools secondaires. Comme les groupements amines secondaires sont plus encombrés stériquement que les amines primaires et que la basicité des différentes amines n'est pas la même, les constantes de réaction peuvent ne pas être égales. La structure des amines a effectivement une influence sur la réactivité. En effet, s'il peut être supposé que les amines primaires et secondaires ont les mêmes réactivités, le réseau commence à former des branches dès le début de la réaction. Si au contraire les amines primaires sont plus réactives

que les secondaires, il y a d'abord constitution d'une chaîne linéaire avant de procéder à la formation de branches sur la molécule de polymère. Effectivement les deux hydrogènes des amines primaires ont initialement la même réactivité, mais dès que l'un d'entre eux se met à réagir, l'amine secondaire formée devient moins réactive. Les groupements hydroxyles présents (eau alcool, phénol...) catalysent la réaction en facilitant l'attaque nucléophile du groupement amine par la formation d'un complexe trimoléculaire.

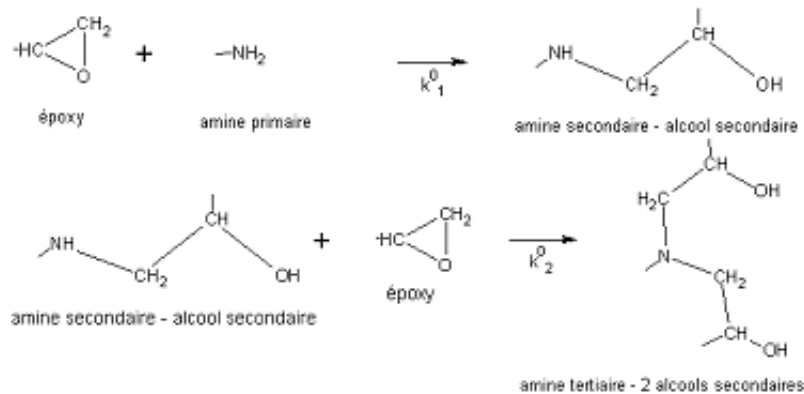


FIGURE 1.14 – Réticulation du système époxy/amine

La réticulation est donc surtout liée à la présence de groupements hydroxyles, amine et époxy et peut être catalysée par l'ajout d'espèces contenant des liaisons OH ou NH qui augmentent la réactivité des époxy sur les réactifs nucléophiles. L'accumulation de groupements hydroxyles formés au cours de la réaction a pour effet de donner un caractère autocatalytique à cette réaction [59]. Comme la première réaction entre un époxy et une amine génère un groupement hydroxyle, on observe une augmentation de la vitesse de réaction dès le début de la réticulation. Il arrive qu'une troisième réaction d'homopolymérisation des groupements époxy catalysés par les amines tertiaires durant la deuxième réaction se produise, même si cette réaction est moins fréquente à cause de l'encombrement stérique des amines tertiaires et de l'absence de catalyseur. Pour un système contenant beaucoup de fonctions époxyde, cette réaction d'éthérisation aura lieu une fois que tous les hydrogènes des groupements amines seront consommés, ce qui montre bien que cette réaction ne se produit donc qu'en marge des deux autres. Ce type de réaction d'éthérisation a par exemple été mis en évidence lors de la polymérisation de systèmes TGDDM/DDS.

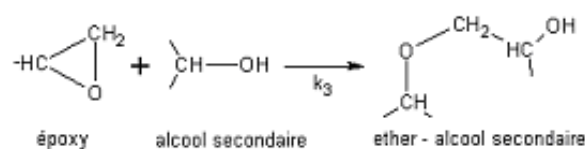
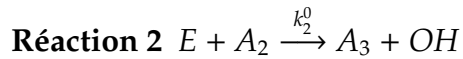
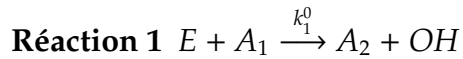
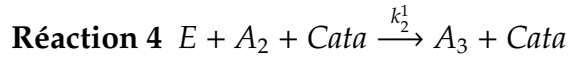
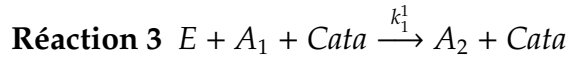


FIGURE 1.15 – Addition hydroxyl-époxy (esterification)

En somme, le schéma cinétique complet de la réaction d'un système époxy amine s'articule comme détaillé dans l'encadré suivant [63] :

Mécanisme non catalytique**Mécanisme catalytique****Mécanisme auto-catalytique****Ethérification**

E , OH , A_1 , A_2 et A_3 représentent respectivement les groupements époxydes, hydroxyles, amines primaires, secondaires et tertiaires. $Cata$ est le catalyseur introduit initialement dans le système pour accélérer la réaction (groupements OH ou NH), et $OH_{reaction}$ sont les groupements hydroxyles formés au cours de la réaction qui rentrent en jeu dans le mécanisme autocatalytique. Enfin, $Cata_{ether}$ représente le catalyseur de la réaction d'éthérification, c'est à dire les groupements OH ou amines tertiaires formés au cours de la réaction.

Au regard de ces mécanismes, il est à noter que les fonctions époxydes doivent nécessairement être majoritaires par rapport aux fonctions amines à l'état initial, puisque les produits de réactions ne donnent que des groupements amines.

1.4.3 Modélisation de la polymérisation d'un système époxy-amine

1.4.3.1 Étude cinétique

Une étude cinétique classique des mécanismes mis en évidence précédemment permet d'aboutir à différents modèles simples d'utilisation.

Horie & al [64], en s'inspirant des travaux de Smith [61] basent leur travaux sur les hypothèses des mécanismes catalytiques et autocatalytiques en considérant que lorsque la concentration en groupements hydroxyles est importante, les réactions non catalysées n'interviennent pas dans le processus. Ces groupements hydroxyles sont issus soit du catalyseur et des impuretés présentes dans le mélange, soit des produits de réaction. La réaction d'éthérification est aussi négligée car elle nécessite une forte quantité d'époxy et peu s'avérer peu probable [59]. Ainsi, en s'appuyant sur les réactions 3, 4, 5 et 6, l'équation de la vitesse de réaction s'exprime [64, 63, 65] avec l'équation 1.4 :

$$-\frac{dE}{dt} = k_1^1[E][A_1][Cata] + k_1^2[E][A_1][OH_{reaction}] + k_1^1[E][A_2][Cata] + k_1^2[E][A_2][OH_{reaction}] \quad (1.4)$$

Les réactivité des amines primaires et secondaires sont supposées différentes et leur rapport est fixé par l'équation 1.5

$$\frac{k_2^1}{k_1^1} = \frac{k_2^2}{k_1^2} = \beta \quad (1.5)$$

La disparition des fonctions époxy est fonction de l'avancement de la réaction et de la quantité initiale d'époxy

$$[E] = [E]_0(1 - \alpha) \quad (1.6)$$

En utilisant ensuite les équations 1.5 et 1.6, l'équation 1.4 devient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1^1[Cata] + k_1^2[E]_0\alpha)(1 - \alpha)([A_1] + \beta[A_2]) \quad (1.7)$$

En supposant une réaction où la réactivité des amines primaires et secondaires sont identiques, soit $\beta=1$, l'équation 1.8 est obtenue avec B représentant le ratio amine/époxy :

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = (k_1' + k_2'\alpha)(1 - \alpha)(B - \alpha)} \quad (1.8)$$

avec comme nouvelles valeurs de constantes de réactions k_1' et k_2' définies ci dessous :

$$k_1' = k_1^1[E]_0 \quad (1.9)$$

$$k_2' = k_1^2([E]_0)^2 \quad (1.10)$$

Finalement, lorsque que la réaction est supposée stœchiométrique (soit $B=1$), la forme classique du modèle de Horie apparait :

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = (k_1' + k_2'\alpha)(1 - \alpha)^2} \quad (1.11)$$

Ce modèle, dont l'ordre global de réaction est égal à 3, est généralisé par les travaux de Kamal et Sourour [66, 67] en s'appuyant sur ceux de Piloyan & al [68] avec l'introduction d'ordres partiels de réaction n et m . Ainsi le modèle de Kamal et Sourour s'exprime selon l'équation 1.12 :

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n} \quad (1.12)$$

En changeant les valeurs de m et de n en 1 et 2 respectivement, nous retrouvons le modèle de Horie.

Si l'ensemble de ces modèles s'appuie sur des hypothèses catalytiques et autocatalytiques importantes, la polymérisation d'un système époxy/amine peut également s'exprimer dans le cadre d'un mécanisme non catalytique. En supposant que la réaction époxy/amine n'est

basée que sur une simple réaction entre une fonction époxy et une fonction amine, seules les réactions 1 et 2 sont considérées. Pour une réactivité identique des amines, l'équation de disparition des fonctions époxy s'écrit ainsi :

$$-\frac{dE}{dt} = k[E][A] \quad (1.13)$$

dans les conditions stœchiométriques

$$[A] = [E] = [E]_0(1 - \alpha) \quad (1.14)$$

La vitesse de réticulation est donc donnée par :

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n} \quad (1.15)$$

Finalement, plusieurs modèles peuvent être applicables à la polymérisation de ce type de système. L'article de Halley et Mackay [69] et les travaux de Yousefi et Lafleur [70] montrent qu'une multitude de modèles existe, mais qu'ils sont cependant spécifiques à un système compte tenu des hypothèses sur la cinétique du système [63, 71]. Dans l'ensemble, deux types de modèles existent. D'un côté, les modèles phénoménologiques, qui s'appuient sur des données expérimentales et des considérations globales du système réactionnel pour identifier les paramètres du modèle. Généralement pratiques et relativement simples d'utilisation, ils sont couramment utilisés. C'est le cas des équations 1.8, 1.11, 1.12 et 1.15 qui se basent sur des expressions simples ou peu d'informations sont finalement requises sur le système réactionnel. Ils seront utilisés dans le cadre de la caractérisation cinétique de la résine M21 dans le chapitre suivant.

De l'autre côté, les modèles mécanistiques s'attachent à décrire plus finement les mécanismes cinétiques et leur interactions mutuelles, nécessitant une connaissance approfondie du système et des différents composants. Le modèle de Cole [72] de Flammersheim [73], Vinnik [74], Riccardi [75]... en font partie. Par conséquent plus complexes, ils engendrent des calculs plus importants.

1.4.3.2 Modélisation de la diffusion

D'un point de vue général, les modèles cinétiques utilisés pour modéliser un système époxy amine donnent de bons résultats jusqu'à la phase de diffusion des espèces réactives à des degrés de conversion élevés. A partir de ce moment il arrive que la modélisation s'écarte de l'expérimentation. Le moyen de corriger cette erreur consiste à rajouter un facteur de diffusion comme le montre l'équation 1.16.

$$\left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{\text{experimental}} = \left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{\text{model}} * F_d(\alpha, t) \quad (1.16)$$

F_d représente le facteur de diffusion qui peut s'exprimer de différentes manières. Chern et Poehlein [76] proposent une équation basée sur des considérations de volume libre :

$$F_d = \frac{1}{1 + \exp(C(\alpha - \alpha_c))} \quad (1.17)$$

C et α_c sont des paramètres déterminés par corrélation avec les données expérimentales. L'utilisation du paramètre α_c permet d'ajuster l'importance du facteur de diffusion dans le calcul, en fonction de l'avancement de la réaction. Une modification de cette équation est apportée par Fournier & al [77], où b est un paramètre empirique et α_f est le degré de conversion final.

$$F_d = \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{\alpha - \alpha_f}{b}\right)} - 1 \quad (1.18)$$

De nombreux travaux [57, 63] démontrent l'efficacité de l'ajout du facteur de diffusion.

Également, Horie & al [64] s'appuient sur l'hypothèse d'une différence de réactivité des amines primaires et secondaires pour la construction du facteur de connectivité Hc. Ce facteur est à rattacher à l'équation 1.11 comme le montre l'équation 1.19.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k'_1 + k'_2\alpha)(1 - \alpha)^2 Hc \quad (1.19)$$

En supposant que la réactivité d'un atome d'hydrogène rattaché à une amine primaire soit égale à celle d'un atome d'hydrogène rattaché à une amine secondaire, la valeur du facteur β (équation 1.5) est proche de 0,5.

$$\beta = \frac{1}{2} + \Delta\beta \quad (1.20)$$

L'expression de Hc est donnée par l'équation 1.21. Selon Horie & al [64] et Nguyen [63], Hc reste très proche de 1 du moment que le degré d'avancement reste inférieur à 50%. Puis, avec la diffusion des espèces réactives, le facteur de connectivité ne devient plus négligeable dans le calcul cinétique. Cependant, cette méthode reste difficile d'utilisation puisque la connaissance des concentrations en amines primaires et secondaire est nécessaire.

$$Hc = 1 + \frac{2[A_1]\Delta\beta}{2[A_1] + [A_2]} \quad (1.21)$$

1.5 Techniques d'analyse des polymères

Il existe une multitude de techniques d'analyse pour les polymères et composites, dont les informations sont complémentaires et permettent d'identifier avec précision les propriétés et les transitions des matériaux ainsi que leurs évolutions. La présentation se limite aux techniques principalement utilisées dans cette étude et pour ce type de caractérisation [78], et qui seront mises en œuvre lors de cette étude.

1.5.1 Analyse Enthalpique Différentielle

La caractérisation d'un système thermodurcissable nécessite une analyse thermodynamique de ce dernier. L'analyse enthalpique différentielle (ou Differential Scanning Calorimetry) reste l'un des moyens les plus fiables et complet pour quantifier et détecter les transitions d'une résine. L'utilisation et l'exploitation des données ne sont pourtant pas simples, et une bonne connaissance de l'appareillage est nécessaire pour éviter les mauvaises interprétations.

1.5.1.1 Utilisation et Principe

Développée par E.S. Watson et M.J. O'Neill en 1960 [79], cette technique se base sur la mesure de l'énergie nécessaire au maintien d'une différence de température proche de zéro entre une référence (vide) et un échantillon au cours de montées en température et de refroidissements contrôlés. De cette manière, il devient aisé de détecter et mesurer les transitions de phase des matériaux, en mesurant l'absorption ou libération d'énergie de celui ci en passant d'un état à un autre. Outre les déterminations de températures et d'enthalpies de transformations de phases, la DSC permet aussi la mesure de la température de transition vitreuse, des capacités calorifiques, taux de cristallinité, pureté...

Bien que le principe global soit le même, plusieurs configurations de machines existent. La DSC à flux de chaleur (figure 1.16a) est constituée d'un seul et même four dans lequel sont introduits l'échantillon et la référence, tous deux placés sur un socle métallique. Les variations de capacité calorifique ou d'enthalpie causeront une différence de température mesurable entre les deux creusets. La DSC à compensation de puissance (figure 1.16b) est constituée de deux fours identiques dans lesquels sont placés la référence et l'échantillon. De cette manière, il devient possible de contrôler indépendamment la température de chacun, en faisant varier la puissance de chauffe de chacun des fours. C'est la comparaison des énergies de chauffe transmises et non la différence de température qui fournit les informations thermiques du matériau caractérisé.

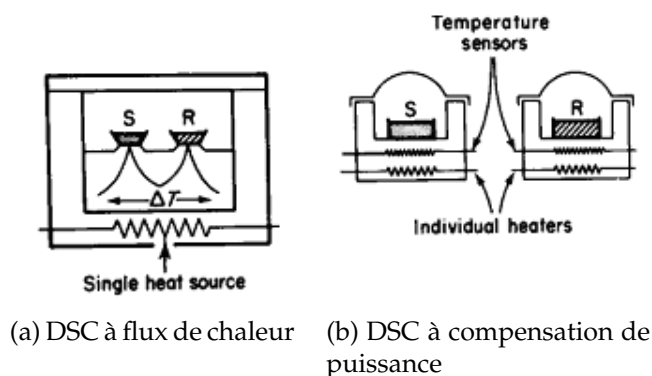


FIGURE 1.16

Différents paramètres sont à prendre en compte lors d'une mesure :

- le système de mesure
- la masse de l'échantillon
- la vitesse de chauffe
- la plage de température de l'essai
- l'environnement gazeux

1.5.1.2 L'analyse enthalpique différentielle modulée en température

A la différence de la DSC classique qui n'applique que des rampes de chauffe ou de refroidissements linéaires, la DSC modulée en température (MTDSC) est une technique d'analyse basée sur une modulation périodique des signaux thermiques couplée avec une vitesse de chauffe linéaire. Cela permet notamment une mesure directe de la capacité calorifique et une mesure plus précise des effets de la chaleur sur l'échantillon en découplant les effets réversibles et irréversibles des signaux. Cela se révèle donc intéressant dans le cas de mélanges de

polymères thermoplastiques et thermodurcissables qui sont respectivement associés à des transformations réversibles et irréversibles. En plus des différents paramètres de mesures énumérés dans le cas de la DSC, il faudra en plus considérer la période et l'amplitude du signal modulé.

1.5.1.3 Échantillonnage

De faibles masses de matériau de quelques milligrammes sont introduites dans des creusets généralement en aluminium. Ceux ci peuvent être hermétiques ou non hermétiques, suivant la mesure réalisée et la préférence de l'utilisateur. De plus, le choix de la géométrie des échantillons doit s'orienter vers une minimisation de l'inertie thermique afin d'optimiser la précision des mesures.

1.5.1.4 Calibrage et ligne de base

Du fait des faibles quantités d'énergies mesurées, un étalonnage rigoureux est nécessaire afin de garantir la fiabilité et la précision des mesures, et le maintien d'une ligne de base constante tout au long de la manipulation [80, 81]. Plus précisément, le calibrage prend en compte trois éléments qui sont la température, la chaleur spécifique et la ligne de base qui est une partie du signal enregistré adjacente aux pics de transition où la différence des flux thermiques est approximativement constante. La calibrage de la DSC dépend notamment [82] :

- du type de calorimètre utilisé
- de la nature et du débit du gaz inerte
- de la nature des creusets et de la masse des échantillons
- du type de DSC (modulé, à compensation de puissance ou à flux de chaleur)
- de la vitesse des taux de chauffe
- du type de système de refroidissement utilisé

A l'aide d'éléments dont les températures et les enthalpies de transitions sont bien connues, l'équipement est réglé afin d'obtenir une ligne de base constante. Le saphire (Al_2O_3) est généralement utilisé pour la calibrage de la chaleur spécifique et l'indium pour la température. La chaleur spécifique change constamment au cours de l'essai du fait des différentes transitions (polymérisation, fusion, transition vitreuse...), mais la mesure des pics se fait par intégration de l'aire entre la courbe et la ligne de base, ce qui fait que la détermination de cette dernière a une grande importance. Fonction des variations de la chaleur spécifique (C_p), il est possible d'utiliser une ligne linéaire ou interpolée. Si la C_p est constante, la ligne de base est linéaire entre les deux extrémités du signal. A l'inverse, dans le cas de mesure où une variation de C_p est visible lors de la transition, Bandara [83] et Barton [84] préconisent l'utilisation d'une ligne de base interpolée dont l'équation se base sur les variations de la capacité calorifique.

1.5.1.5 Courbes et intégration des pics

Les quantités de chaleur détectées sont tracées en fonction du temps ou de la température. Suivant le type de signaux, on parlera de pic exothermique pour une libération de chaleur, et de pic endothermique dans le cas contraire. Le sens exothermique est généralement orienté vers le haut de l'axe des abscisses (« exo up ») mais ce n'est pas systématiquement le cas. Comme le montre la figure 1.17, il devient aisé de détecter les différentes transitions d'un

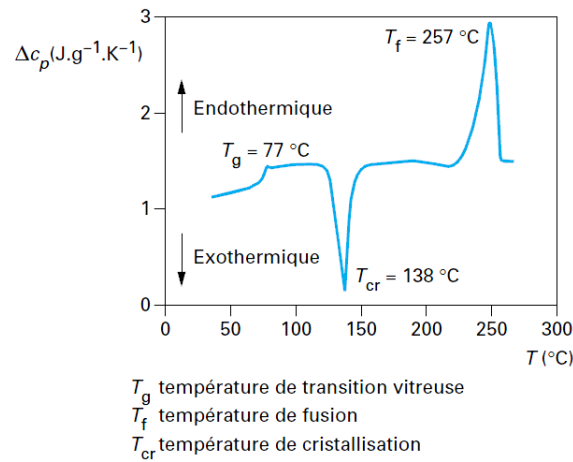


FIGURE 1.17 – Exemple d'une courbe de DSC d'un polymère semi-cristallin [78]

polymère, telles que la température de transition vitreuse, le taux de cristallinité ou de polymérisation (par intégration du pic), la température de fusion et de dégradation...

Le calcul de l'enthalpie, qui s'exprime en W/g, est régi par l'équation 1.22

$$H(t) = \int_{t_i}^t Q dt \quad (1.22)$$

Le calcul de l'enthalpie totale d'un évènement thermique se calcule en intégrant la valeur de l'enthalpie sur l'ensemble du pic considéré (équation 1.23)

$$H_{tot} = \int_{t_i}^{t_f} H(t) dt \quad (1.23)$$

Dans le cas d'un système thermodurcissable, l'avancement de la polymérisation est mesuré en intégrant l'aire du pic exothermique de réticulation. Le degré de cuisson, qui varie entre 0 et 100%, et généralement noté α , est obtenu à partir de l'équation 1.24 :

$$\alpha(t) = \frac{1}{H_{tot}} \int_{t_i}^t H(t) dt \quad (1.24)$$

Afin d'exprimer la vitesse de réticulation, ou taux de réticulation (s^{-1}), le degré d'avancement est dérivé par rapport au temps.

Par analogie, le taux de cristallinité d'un polymère semi cristallin est calculé de la même façon, où α est le taux de cristallinité du matériau. Le paramètre H_{tot} est attribué au flux de chaleur correspondant à une cristallisation totale et $\alpha(t)$ le taux de cristallinité en fonction du temps.

1.5.2 Analyse dynamique mécanique (DMA)

C'est une technique d'analyse basée sur la réponse du matériau à une sollicitation mécanique sinusoïdale en fonction du temps et de la température, ce qui permet de mesurer les phénomènes de relaxation du polymère. Les variations du module d'Young complexe

(composantes de conservation et de perte) et du facteur d'amortissement permettent de déterminer les différentes transitions que subit un polymère en fonction de la température comme par exemple la transition vitreuse. Comme le montre la figure 1.18, ces mesures donnent accès aux modules de conservation en cisaillement (G') et en élongation (E'), ainsi qu'aux modules de pertes (G'' et E'') et aux angles de pertes correspondants ($\tan \delta = \frac{G''}{G'}$ ou $\frac{E''}{E'}$)

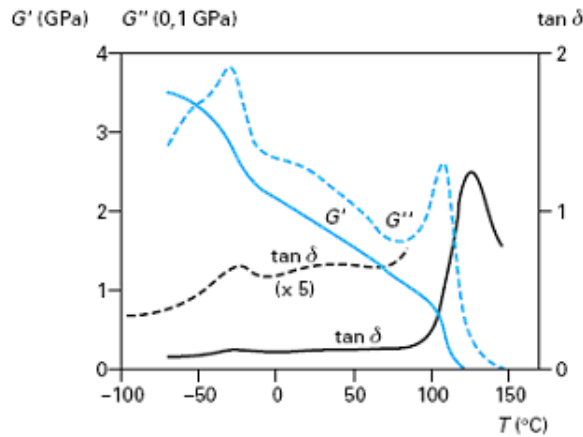


FIGURE 1.18 – Exemple d'analyse dynamique du poly(méthacrylate de méthyle) à 1Hz [78]

Différents modes de sollicitations comme la flexion trois points, la traction, la torsion, ou le cisaillement entre plateaux parallèles peuvent être appliqués fonctions des transitions recherchées et la gamme de température considérée. Dans tous les cas, les facteurs suivants sont à prendre compte :

- le contrôle thermique
- la gamme de fréquence
- les dimensions de l'échantillon
- les charges minimales et maximales applicables
- la gamme de modules mesurables

1.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette analyse est basée sur l'étude de la perte de masse sous l'effet d'une sollicitation thermique. Cet appareil qui se compose d'une balance et d'un système de chauffe sous gaz inerte permet de mesurer l'évaporation des divers produits et la dégradation du matériau à haute température. Facile d'utilisation, il faut tout de même prendre en compte les gammes de températures utilisées (vitesse de chauffe, durée...), et bien différencier les évaporations de solvants d'une dégradation structurale.

1.6 Les cycles de cuisson classiques et optimisation

1.6.1 Les contraintes de l'élaboration d'un cycle de cuisson

Comme cela a été abordé précédemment, la cuisson des composites est une opération complexe qui impacte la qualité et les propriétés de la pièce. Plusieurs contraintes sont à maîtriser, tout en sachant qu'elles sont aussi fonction des dimensions des pièces [85].

L'application du vide et de la pression Utilisé pour éliminer l'air contenu dans le matériau, l'application du vide permet de créer une pression de consolidation durant la durée du cycle de cuisson et de limiter l'apparition de porosités. Elle est à coupler avec l'utilisation de tissus d'environnement adéquats dans la poche à vide qui optimise cette consolidation de cuisson. L'application d'une pression extérieure en fonction de l'évolution de la viscosité de la résine autorise une minimisation du taux de porosités et un contrôle du taux de résine et des dimensions finales des pièces.

La vitesse de chauffe Les vitesses de chauffe affectent la polymérisation, la viscosité, les flux thermiques au sein de l'épaisseur et donc la qualité globale du matériau. Les vitesses de chauffe utilisées doivent éviter d'introduire des différences de températures trop importantes entre les pièces et les sources de chaleur.

La température maximale de cuisson Elle conditionne les performances finales du matériau après la mise en forme. En effet, lors de la réaction chimique, les molécules cèdent de la chaleur aux molécules voisines. La mauvaise conductivité thermique du matériau et l'inertie thermique due à la vitesse de chauffe peuvent engendrer un emballement de la réaction qui produit une forte élévation de température au centre la pièce. Une température trop élevée engendre une dégradation de la résine et donc une perte des propriétés. Logiquement, les dimensions de la pièce jouent aussi un rôle, puisque l'épaisseur conditionnera la diffusion de la chaleur à travers la pièce.

La vitesse de refroidissement Le contrôle des vitesses de refroidissement permet d'éviter les variations de températures trop importantes qui pourraient occasionner l'apparition de contraintes résiduelles du fait des différences de coefficients de dilatation thermique des constituants du matériau. La démarche générale vise à réduire autant que possible ces contraintes qui altèrent la qualité des pièces en créant des amorces de fissures dans la structure. La pression et l'application du vide doivent par ailleurs être maintenu durant cette étape.

Le temps de cuisson Industriellement, la réduction du temps de cycle permet un gain en productivité conséquent et une réduction de l'immobilisation des installations, d'où l'intérêt de réduire ces durées le plus possible. Pour la cuisson de composites therm durcissables, le temps de cuisson dépend de la vitesse de réticulation du système, puisque les propriétés mécaniques d'un therm durcissable augmentent au fur et à mesure de l'avancement de la réaction et de l'homogénéité des nœuds de réticulation dans le polymère. Logiquement, tous ces paramètres sont étroitement liés, s'influencent mutuellement puisque les propriétés thermiques des matériaux évoluent au cours de la mise en forme.

1.6.2 Pilotage des procédés : les diagrammes d'isoconversion

Le contrôle du degré d'avancement d'un système therm durcissable est un paramètre critique de la mise en forme, le but étant de garantir un degré optimum dans une pièce. Dans une optique d'optimisation de température et du temps de cuisson en visant un degré d'avancement final, l'utilisation de diagrammes tridimensionnels (α , T, t) permettent de représenter facilement l'évolution des paramètres les uns en fonction des autres [86, 87]. Atarsia [88, 89] et Ruiz [90] présentent une méthode d'élaboration de diagrammes d'isoconversion basés

sur des mesures de DSC isothermes et dynamiques, à vitesses de chauffe différentes. Ces représentations couplées à des modèles de polymérisation autorisent un pilotage plus aisé des procédés en fonction de la configuration de chauffe appliquée (figure 1.19). Cependant, la phase de refroidissement est rarement considérée dans le calcul du degré d'avancement final.

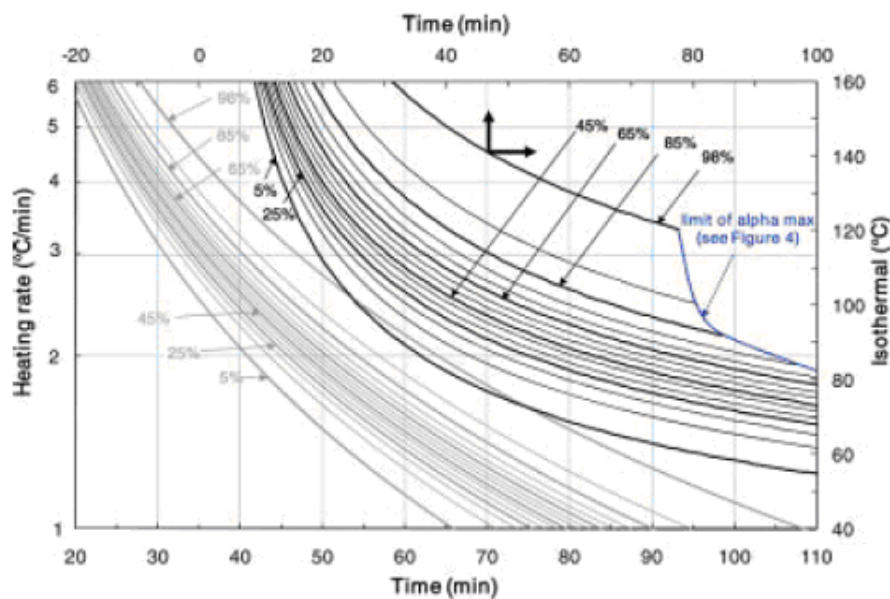


FIGURE 1.19 – Diagramme d'isoconversion isotherme et dynamique (Ruiz et Billotte [90])

Ce type de diagramme a pourtant ses limites. En effet, chaque courbe est construite avec des essais effectués à partir d'échantillons ayant initialement un degré d'avancement proche de zéro. Si le cycle de transformation est complexe, et contient des rampes de chauffe suivies d'isothermes, le calcul du degré d'avancement après la première rampe de chauffe se reporte au diagramme isotherme pour une transformation démarrante avec un degré d'avancement initial non nul. Cela suppose donc que la transformation évolue de la même manière au cours du temps, et cela quelque soit son avancement initial, ce qui est peu probable, puisque la quantité de nœuds de réticulation dans la matrice thermodurcissable ne sera pas la même. De ce fait, le couplage de ces graphiques isothermes et dynamiques pour un cycle de polymérisation "complexe" doit être réalisé avec prudence.

1.6.3 Les cycles de fabrication classiques en autoclave

Les cycles autoclave sont la plupart du temps tirés des informations données par le fournisseur des matériaux, qui préconise des cycles en température et en pression suivant l'épaisseur des pièces à fabriquer pour garantir des propriétés contrôlées. Comme les différences de conductivité de chaleur sont importantes dans le matériau, la température ne peut s'équilibrer instantanément et une mauvaise gestion de la température peut produire un emballage thermique catastrophique en termes de dégradation et de gradients de propriétés.

Pour éviter ce genre de problèmes, la cuisson consiste en une succession de paliers en températures. Généralement pour la cuisson de composites carbone/époxy, la première étape consiste en une première rampe de chauffe jusqu'à un premier palier en température. Cet isotherme permet de stabiliser les écarts en température au sein de l'épaisseur de la pièce

et de gélifier le réseau à une température modérée. La maîtrise des évolutions de viscosité combinée à l'application d'une pression contrôlée influe sur l'apparition des porosités et de contraintes résiduelles dans l'épaisseur [91].

Cette étape est suivie par une seconde rampe de chauffe jusqu'à un second palier à une température plus importante, lors duquel le réseau finit de réticuler. Pour des raisons évoquées précédemment, ce palier doit se situer à une température supérieure à celle de la $T_{g\infty}$ pour ne pas stopper la réticulation lors du passage à l'état de diffusion.

Idéalement, l'utilisation combinée du diagramme Temps-Température-Transformation permet de suivre la courbe de vitrification du réseau. La phase de refroidissement qui s'en suit n'en est pas moins importante. La vitesse se doit d'être suffisamment contrôlée, en particulier au voisinage de la transition vitreuse afin d'éviter la formation de contraintes internes trop élevées. Celles-ci sont dues aux disparités de dilatations entre résine et fibres, dont les orientations peuvent être différentes [87] et au retrait chimique de la matrice induit par la réticulation du réseau.

Typical Autoclave Cure Monolithic Part

15 - 40mm thick

1. Apply full vacuum (1 bar).
2. Apply 7 bar gauge autoclave pressure.
3. Reduce vacuum to a safety value of -0.2 bar when the autoclave pressure reaches ~ 1 bar gauge.
4. Heat-up at 0.5-1°C/minute (1-2°F/minute) to 150°C ± 5°C (302°F ± 9°F).
5. Hold at 150°C ± 5°C (302°F ± 9°F) for 180 minutes ± 5 minutes.
6. Heat-up at 0.5 -1°C/minute (1-2°F/minute) to 180°C ± 5 °C (356°F ± 9°F).
7. Hold at 180°C ± 5 °C (356°F ± 9°F) for 120 minutes ± 5 minutes.
8. Cool at 2-5°C/minute (4-9°F/minute).
9. Vent autoclave pressure when the component reaches 60°C (140°F) or below.

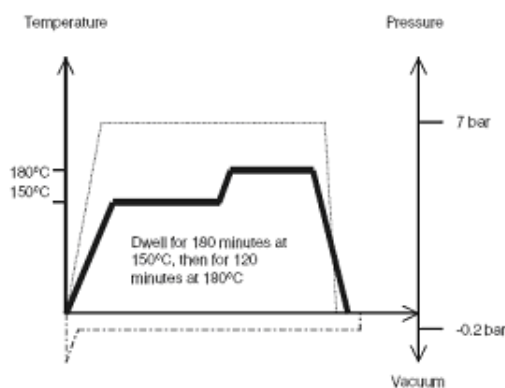


FIGURE 1.20 – Cycle de cuisson d'une pièce d'épaisseur 15-40mm selon Hexcel Composites

A titre d'exemple, la figure 1.20 met en évidence un cycle de fabrication de pièces de moins de 40 mm d'épaisseur fourni par Hexcel Composites pour le préimprégné M21/T700. Si l'utilisation de l'autoclave donne une bonne reproductibilité des pièces, les cycles restent coûteux en temps puisqu'un tel cycle immobilise les installations durant 7h.

1.6.4 Optimisation des cycles de cuisson de préimprégnés

D'un point de vue basique, la polymérisation d'un système thermodurcissable n'est qu'une question de temps et de température. En augmentant la température de cuisson, la réticulation de la résine s'effectue plus rapidement, et des gains de temps importants peuvent être réalisés. Si le problème peut être lié à l'inertie thermique des autoclaves qui limitent les vitesses de chauffe, l'apparition des procédés hors autoclave à vitesses rapides constitue une évolution technologique importante. L'autoclave de polymérisation de l'ICA a en effet une capacité maximale de chauffe de 5°C/min.

Néanmoins, l'interdépendance des phénomènes physico chimiques intervenant au cours de la cuisson d'une pièce composite complique considérablement l'optimisation des cycles. L'exothermie de réaction, plus communément appelée overshoot, s'accroît avec l'importance de l'épaisseur et de la vitesse de chauffe et met en évidence le couplage thermo-chimique

de la cuisson. Ceci sera abordé plus en détails dans le chapitre 3. A ceci s'ajoutent les problèmes liés à l'apparition de contraintes résiduelles liées aux gradients de température non uniformes, et la consolidation et la cuisson incomplète du matériau. Les cycles de cuisson doivent donc être élaborés précisément afin de garantir une mise en œuvre optimale et une réticulation uniforme.

Face à la complexité du problème, de nombreux travaux ont été réalisés pour le développement d'outils de simulation et d'optimisation numériques du procédé. Les études les plus anciennes sont basées sur des approches par différences finies, comme celles de Loos et Springer [92] qui développent un modèle monodimensionnel pour la cuisson de plaques unidirectionnelles. Ce modèle nommé CURE autorise le calcul de l'évolution de la cinétique, de la rhéologie et de l'apparition de porosités durant la cuisson. Bogetti et Gillespie [93] développent une simulation bidimensionnelle pour prédire l'évolution de la température et du degré de cuisson dans le cas de pièces épaisses. Avec l'utilisation des codes éléments finis, il devient possible d'effectuer des calculs plus fiables sur des géométries plus complexes. Yi & al [94], ou plus récemment Yue & al [95] modélisent la cuisson de composites therm durcissables en trois dimensions par éléments finis. Ces pratiques se généralisent pour les autres procédés, comme la pultrusion [96] ou encore le RTM [97, 98].

Une partie des études se limite pourtant à la modélisation des cycles procédés et à l'optimisation des qualités des pièces à travers des cycles longs et coûteux. En effet Telikicherla & al [85] montrent que la vitesse de chauffe influe grandement sur le gradient de température dans l'épaisseur et recommandent des rampes de chauffe très faibles. Ils préconisent l'utilisation de paliers isothermes pour éviter la dégradation de la matrice. White et Kim [99] s'attachent aussi au problème de cuisson non uniforme et aux exothermies de cuisson en proposant des schémas de cycles successifs à paliers pour optimiser la consolidation et la teneur en porosités des pièces. Les études de l'impact des cycles sur les propriétés mécaniques et sur la dégradation ont montré l'efficacité de cette méthode qui ne réduit cependant pas la durée de fabrication. Hjellming et Walker [100] calculent des cycles autoclaves pour des cylindres carbone/époxy. Ils montrent que dans leur cas, avec une consolidation à viscosité faible lors d'un premier palier isotherme qu'une cuisson complète à plus haute température peut être atteinte si la température intérieure de la pièce ne dépasse pas 180°C. Cette température est bien sûr liée à la nature de la résine utilisée. L'impact des cycles de cuisson sur la teneur en porosités et sur les propriétés mécaniques a pu être étudié par Olivier & al [91], Liu & al [101] ou encore Ledru [102] à travers la régulation de la pression lors de la réticulation alors que Zhang & al [103] s'attachent à l'effet des cycles sur la dureté de la résine.

D'autres travaux mettent plus en évidence la réduction des temps de cycles. Martinez [104] utilise les différences finies pour adapter le cycle de cuisson en fonction de la température au centre de la pièce. La vitesse de chauffe de l'autoclave est modulée en fonction de l'écart entre la température à mi épaisseur et celle de la température de consigne. De cette manière, une réduction très importante du temps de cycle de 300 min à 60 min semble être effectuée pour la fabrication de plaques de 2,5cm d'épaisseur. Kim et Lee [105] développent un cycle constitué de rampes de chauffe et de refroidissement successives avec une méthode similaire pour limiter les exothermies de réaction. Li & al [106] modélisent la cuisson autoclave par éléments finis en optimisant la cuisson pour des cycles de pièces fines et épaisses sur la base de la température maximale atteinte dans l'épaisseur. Si la configuration comprenant un palier de cuisson est la meilleure solution, la cuisson à deux paliers est nécessaire pour les plaques plus épaisses. Oh & al [107] basent l'optimisation des cycles sur une cuisson uniforme en limitant les exothermies sans pour autant augmenter la durée de cuisson et le coût de fabrication. La simulation par éléments finis et l'optimisation portent sur la mise en œuvre de pièces épaisses verre/époxy. Si deux paliers isothermes sont nécessaires à la cuisson, la combinaison de rampes de chauffe et de refroidissement permet d'éviter la dégradation

de la matrice. L'influence des matériaux de mise sous vide lors de la cuisson est également mise en évidence concernant l'efficacité des transferts thermiques entre la température de consigne ambiante du procédé et la distribution des températures dans la pièce à mettre en œuvre.

En somme, la réduction de la durée des cycles est complexe. La construction d'un programme temps-température est étroitement liée à la connaissance des diagrammes Temps-Température-Transformation du matériau qui conditionnent la maîtrise du comportement physico chimique de la résine. Certains travaux optimisent directement les paramètres du cycle à l'aide des mesures effectuées lors de la cuisson, comme Pantelelis & al [108] et Michaud [109] sur le procédé RTM. L'introduction de rampes rapides de chauffe reste un problème d'actualité qui met en évidence les multiples possibilités de cuisson de préimprégnés à matrice thermodurcissable.

1.7 Conclusions

Cette présentation générale de la mise en œuvre des matériaux composites permet de situer le contexte de notre étude. La croissance importante de l'industrie composite et l'apparition récente de procédés à fortes capacités de chauffe montrent que la cuisson rapide est une problématique d'actualité. Si les procédés de cuisson par rayonnement constituent un thème de recherche actif, l'apparition de procédés de cuisson rapide hors autoclave relance les activités de réduction de temps de cycles de polymérisation de pièces élaborées à partir de préimprégnés aéronautiques.

Cependant l'introduction d'un système de cuisson rapide implique également une caractérisation complète du comportement du matériau pour ces dynamiques rapides, ce qui implique d'utiliser les appareils de mesure à la limite de leur capacités. En effet, peu d'appareils sont finalement capables d'appliquer des vitesses dépassant les 50°C/min en comparaison avec les procédés de cuisson rapides qui peuvent atteindre des vitesses de 200°C/min.

Parmi les nombreux paramètres à prendre en compte dans l'optimisation de la cuisson des composites à matrice thermodurcissable, la polymérisation constitue un verrou important. Sa complexité a été mise en évidence dans ce chapitre pour les systèmes époxy/amine et sera identifiée et modélisée avec précision (y compris pour des vitesses de rampes allant jusqu'à 100°C/min) dans le chapitre suivant afin d'obtenir une représentation de l'état du réseau à tout moment de la cuisson.

Chapitre 2

Caractérisation du préimprégné M21/T700 : problématique de cuisson rapide

Sommaire

2.1	Matériau : préimprégné Hexply M21/T700	38
2.1.1	Les fibres de carbone T700	38
2.1.2	La résine M21	38
2.2	Caractérisation cinétique de la résine M21 par calorimétrie	41
2.2.1	Matériel utilisé	41
2.2.2	Étude globale de la résine et de sa polymérisation	41
2.2.3	Caractérisation dynamique	43
2.2.4	Caractérisation isotherme	44
2.3	Modélisation de la cuisson de la résine M21	46
2.3.1	Comparaison des modèles appliqués à la M21 en isotherme	47
2.3.2	Modélisation isotherme : le modèle de Kamal et Sourour	55
2.4	Évolution des transitions de la résine : construction de diagrammes Temps Température Transformation	57
2.4.1	Caractérisation de la dégradation de la résine	57
2.4.2	Vitrification	60
2.4.3	Viscosité et gélification	62
2.4.4	Construction des diagrammes TTT	67
2.5	Étude complémentaire du système	68
2.5.1	Réaction de polymérisation à $T < T_f$	69
2.5.2	Réaction de polymérisation à $T > T_f$	70
2.5.3	Enthalpies de réactions	70
2.5.4	Évolution de la température de fusion	71
2.5.5	Étude de la recristallisation	73
2.6	Conclusions	74

Introduction

Au chapitre précédent, nous avons vu que les composites sont des matériaux complexes en plein essor dans les applications de pointe, et dont les procédés de fabrication demandent une bonne maîtrise des transformations du matériau. Dans ce but, il est indispensable de s'intéresser aux comportements physico-chimiques de la résine et de les caractériser avec précision.

Ce chapitre traite de la compréhension fine des mécanismes régissant la transformation de la résine. Après une présentation globale du matériau utilisé et de ses constituants, l'étude de la cinétique de polymérisation et l'application de modèles de réticulation seront abordés. L'accent sera également mis sur les transitions polymères importantes de la matrice avant la construction de diagrammes Temps-Température-Transformation qui regrouperont l'ensemble des considérations matériau pour la maîtrise de leur mise en œuvre. Si ce type de caractérisation est courante, l'originalité de cette étude réside dans l'application de vitesses de chauffe importantes qui reste peu abordée dans la littérature.

2.1 Matériau : préimprégné Hexply M21/T700

Le matériau utilisé pour cette problématique de cuisson rapide est le préimprégné M21/35%/268/T700GC produit par Hexcel Composite France et utilisé dans l'industrie aéronautique pour des pièces de structures primaires et secondaires. Le taux de résine final du matériau cuit est de 35% en masse pour une masse surfacique de fibres de $268\text{g}/\text{m}^2$. La résine époxy M21 de classe 180 renforcée de thermoplastiques est préimprégnée sur les fibres de carbone unidirectionnelles T700GC. Les fiches constructeurs font état d'une épaisseur de plis après cuisson de 0,262mm environ.

2.1.1 Les fibres de carbone T700

Les fibres de carbone T700GC proviennent de Torayca (Toray industries) mais peu d'informations sont disponibles chez le constructeur à propos de leurs différentes caractéristiques. Dans le cadre du PEA Americo réalisé au sein de l'ICA, certaines de ces caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.1. Ces fibres dites "haute résistance (HR)" ont un diamètre de $7\mu\text{m}$ environ et subissent très probablement un traitement de surface spécifique permettant d'améliorer la cohésion entre les fibres et la matrice en cours de l'élaboration du composite.

Fibres	Type	σ_{max} (GPa)	E(GPa)	A (%)	Coeff dilatation($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Précurseur
T700 GC	HR	4,9	240	2	-0,38	PAN

TABLE 2.1 – Propriétés des fibres de carbone T700 GC

2.1.2 La résine M21

2.1.2.1 Composition

La composition et les proportions précises des différents constituants (soit les prépolymères, agents réticulants, et adjuvants divers comme les thermoplastiques) du système de la matrice

M21 ne sont pas connues. De telles informations qui pourraient s'avérer utiles à la compréhension fine de la cinétique de réaction et du comportement rhéologique de la matrice ne sont, bien entendu, pas mentionnés dans les fiches techniques du producteur Hexcel Composite France. Pourtant, ces informations de composition du système M21 sont disponibles dans les différents brevets rédigés par Hexcel en libre accès sur internet [110]. L'identification du système M21 parmi les brevets Hexcel s'est faite à partir des connaissances acquises sur le matériau M21/T700GC à travers les travaux du PEA Americo et des thèses réalisées à l'ICA [102], mais aussi dans d'autres unités de recherche [111]. A la lecture de ces données, il apparaît que la matrice est basée sur un système époxy/amine réactionnel complexe qui comporte plusieurs composés :

Bisphénol F diglycidyl ether présent dans des proportions comprises entre 15 et 20% en masse, c'est une époxy bi fonctionnelle comme le montre la figure 2.1a

Triglycidyl méta aminophénol présent dans des proportions plus importantes (20-30% en masse), cette molécule époxy a la particularité d'être trifonctionnelle (voire figure 2.1b).

Para-glycidyl amine introduit entre 5 et 15% en masse, c'est une molécule tétra fonctionnelle

4,4' diaminodiphenylsulphone c'est l'agent réticulant du système (voir figure 2.1c) présent entre 15 et 20% en masse.

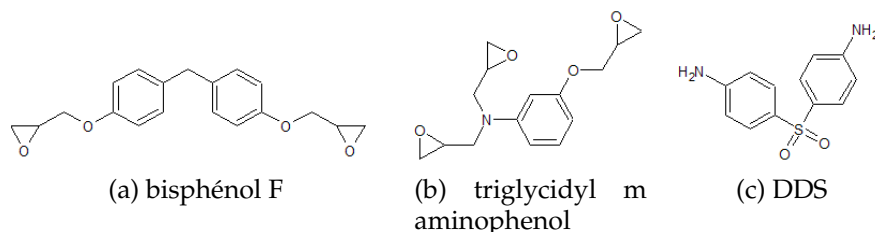


FIGURE 2.1 – Molécules chimiques en présence dans la partie thermodurcissable

Le système réactionnel global est un classique système époxy/amine ; les fonctions époxy, dont la stœchiométrie par rapport aux amines avoisine les 70 à 80%, réagissent avec les fonctions amines du DDS. Les fonctionnalités élevées des composants permettent d'accroître la réactivité et d'obtenir une réticulation plus dense à l'état final. Après un cycle de cuisson, le fournisseur du matériau donne la valeur de température de transition vitreuse finale de 185°C mesurée par DMA.

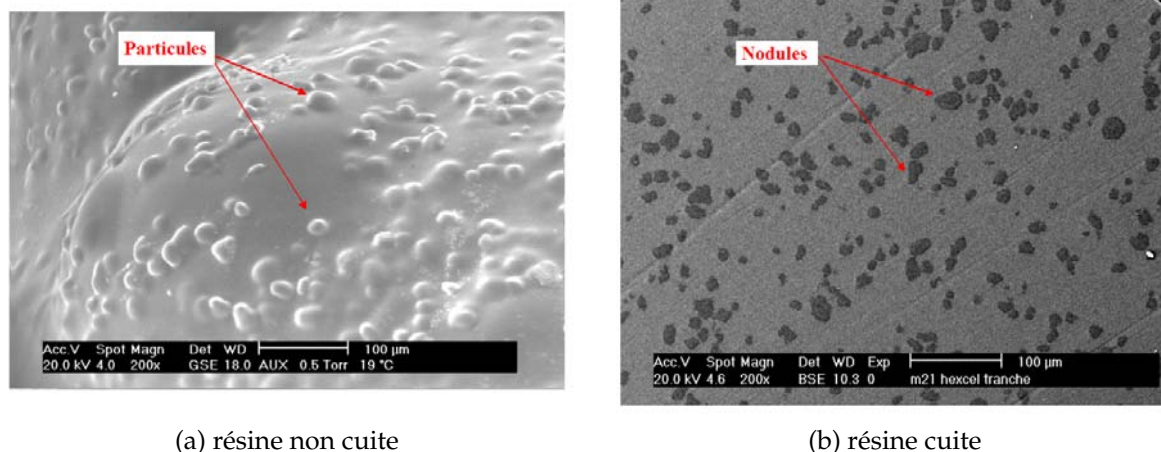
La partie thermodurcissable est renforcée par la présence de thermoplastiques qui permet d'augmenter la résistance au choc du système et la tenue à la propagation de fissure. Plusieurs compositions possibles sont énumérées dans le brevet, en stipulant la présence d'un thermoplastique à fusion haute et d'un thermoplastiques à fusion basse complétée par un polymère de renforcement dissous dans la matrice. Ce dernier est clairement identifié comme étant du polyethersulfone (ou PES), tandis que les autres thermoplastiques sont présentés comme étant des polyamides dont la teneur en PA6 et P612 peut varier. L'identification plus précise des composés sera abordée plus amplement dans le paragraphe 2.2.2.

Si les systèmes thermodurcissables sont habituellement constitués de prépolymères et d'agents réticulants, par extension de vocabulaire la dénomination "résine" sera utilisée pour le système M21 et "durcisseur" pour les agents réticulants.

2.1.2.2 Processus d'élaboration du système M21

Les étapes de fabrication de la résine sont importantes car elles renseignent sur l'état des différents composants et donc sur les propriétés globales. Dans un premier temps, les composants époxy sont mélangés à température ambiante avec le PES pour constituer un mélange qui va être chauffé pour permettre le mélange homogène du PES. L'ensemble est ensuite refroidi pour permettre l'ajout des polyamides et d'additifs éventuels. Pour finir, les époxy et les amines sont mélangées pour parfaire la constitution de la résine. Les informations présentées par les brevets laissent à penser qu'un premier palier de dissolution du PES à 130°C et qu'un mixage final des ingrédients à 80°C est probable.

L'observation au microscope électronique à balayage environnemental d'un échantillon de résine non renforcée et non cuite montrent effectivement la présence de particules noyées dans la résine (figure 2.2). Cela semble confirmer l'hypothèse que les particules de polyamides ne sont pas dissoutes lors de la fabrication de la résine et sont présentes dès le début de la réticulation. Après la réticulation, des nodules dans la matrice vitrifiée sont bien visibles et semblent mettre en évidence une transformation des particules initialement présentes.



(a) résine non cuite

(b) résine cuite

FIGURE 2.2 – Microscopies de la résine M21 non renforcée

Il ne semble pas qu'une séparation de phase entre le PES et la partie thermodurcissable ait lieu au cours de la cuisson, l'un des rôles du PES étant d'ajuster la viscosité finale de la résine.

2.1.2.3 Conservation

Comme pour toutes les résines thermodurcissables aéronautiques, la M21 est conservée au congélateur à -18°C dans un emballage plastique scellé en présence de poches de sels dessiccants afin de limiter les reprises d'humidité. Les échantillons de résine non renforcés sont reçus le 4 décembre 2008 et les analyses cinétiques sont réalisés dans la limite de péremption de 18 mois prévus pour une conservation à une telle température. La veille de chaque essai, l'échantillon est placé à température ambiante toujours sous son emballage, pour n'être ouvert qu'au moment de l'expérience. Les échantillons décongelés ne sont conservés à l'air

libre et à température ambiante que 5 jours. Par conséquent, l'état initial de la résine est comparable pour chacune des mesures sur les échantillons de résine non renforcée.

2.2 Caractérisation cinétique de la résine M21 par calorimétrie

2.2.1 Matériel utilisé

L'étude de la cinétique de polymérisation d'un système est réalisée par calorimétrie à l'aide d'une DSC TA instrument Q100 (figure 2.3), pouvant réaliser des mesures en DSC classique ou modulée sur une plage de température allant de -50°C à 500°C sous gaz inerte (diazote). Les échantillons de résine non renforcée, de masse variant de 5 à 8 mg environ sont disposés dans des creusets aluminium lors des essais. Afin de conserver tous les éléments réactionnels, les creusets utilisés sont hermétiques et sont scellés mécaniquement. L'échange de matière avec l'extérieur sera supposé nul lors de l'essai.



FIGURE 2.3 – DSC Q100 de TA Instruments

La DSC modulée permet, en isolant les signaux réversibles et non réversibles par une modulation sinusoïdale de la température de découpler les contributions réversibles des contributions non réversibles. Le choix des paramètres expérimentaux dépend du système étudié, et est détaillé en annexe A.

2.2.2 Étude globale de la résine et de sa polymérisation

La méthode conventionnelle [112, 113] de caractérisation de la cinétique réactionnelle d'une résine consiste tout d'abord à déterminer l'enthalpie totale de polymérisation H_{tot} à l'aide d'un balayage dynamique en température par intégration du pic de flux de chaleur. De cette manière, la réaction de réticulation est considérée dans sa globalité. Peu de travaux sont disponibles dans la littérature sur l'étude et la caractérisation de la résine M21 [114, 115], mais Ledru [102] fixe l'enthalpie totale de polymérisation à 420 ± 20 J/g.

La figure 2.4 présente le thermogramme de la résine M21 obtenu en DSC à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (balayage non modulé). L'étude du thermogramme révèle différentes transitions qu'il faut confronter

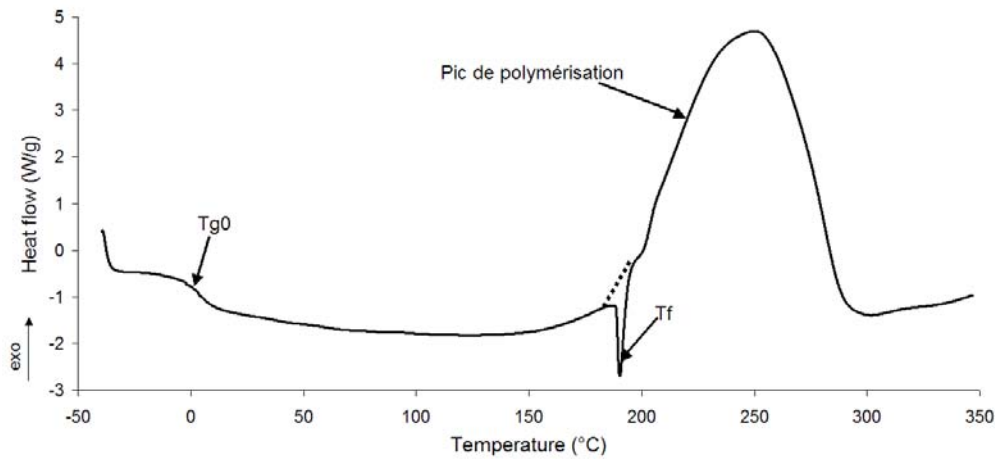


FIGURE 2.4 – Balayage DSC 10°C/min de la résine M21 non renforcée

aux informations présentes dans le brevet de la résine M21 [110], notamment concernant la nature des thermoplastiques. Les possibilités de composition sont rassemblées dans le tableau 2.2 où deux types de polyamides à fusion haute et basse sont regroupés en plus du PES.

Constituants	Proportions (% masse)	Caractéristiques	Tg(°C)	Tf(°C)	type de fusion
Orgasol 1002D Nat 1	3-10	100%PA6	26	217	haute
Orgasol 3202D Nat 1	3-10	80%PA6 20%PA12	29	194	haute
Orgasol 3502D Nat 1	3-10	50%PA6 50%PA12	26	142	basse
Orgasol 3803D Nat 1	3-10	20%PA6 80%PA12		160	basse
PES 5003P	10-20	amorphe	225		

TABLE 2.2 – Composition de la partie thermoplastique de la résine M21

En partant des températures les plus basses du thermogramme, une transition vitreuse est détectée vers 0°C et correspond à la T_{g0} , transition vitreuse de l'état non réticulé de la partie thermodurcissable de la résine. On observe également un large pic exothermique débutant aux alentours de 130°C attestant de la réaction de réticulation du système réactionnel. Un pic endothermique se superpose au pic exothermique de réaction de réticulation à 194°C et concorde avec la température de fusion de l'Orgasol 3202D Nat 1. Néanmoins, aucune température de transition vitreuse n'est observée à 29°C. Si le brevet stipule que la présence d'un thermoplastique à fusion haute et d'un thermoplastique à fusion basse est nécessaire, aucun pic de fusion à 142°C ou à 160°C n'est visible, pas plus qu'une T_g à 26°C. Concernant le PES, sa température de transition vitreuse est cachée par le pic de polymérisation. Il est possible que d'une part les propriétés des thermoplastiques seuls ne soit pas les mêmes dans le mélange et que d'autre part leur proportions soient suffisamment faibles pour ne pas être détectées. Pour affiner l'identification des polyamides, une DSC modulée est réalisée pour un balayage à 10°C/min (voir figure 2.5).

De nouvelles transitions qui n'étaient pas observables par DSC classique (figure 2.4) sont identifiées. Tout d'abord, en plus de la T_{g0} (1), le signal réversible présente une transition

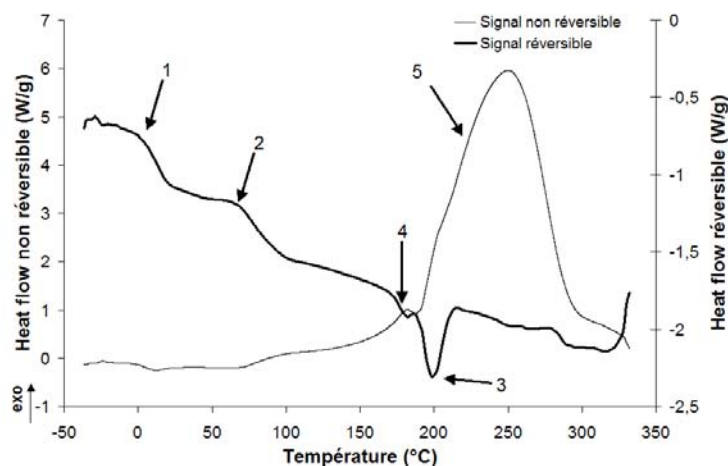


FIGURE 2.5 – Balayage DSC modulée 10°C/min (période 60s, amplitude 1°C) de la résine M21

supplémentaire détectée vers 60°C (2) qui reste cependant loin des T_g attendues aux alentours de 30°C. Le pic de fusion apparaît également sur le signal réversible à 195°C (3) mais est accompagné d'un second pic à plus faible température à 183°C (4). L'existence d'un polymorphisme dans la structure cristalline de ces thermoplastiques pourrait être une des explications de la présence de ce second pic, d'autant que ce type d'observations a déjà été fait sous certaines conditions [116]. Il est également possible que cela corresponde à la fusion d'un polyamide à fusion basse, soit potentiellement l'Orgasol 3803D Nat 1 bien que sa température de fusion soit plus proche de 160°C. En somme, s'il est difficile de statuer avec certitude sur la nature des polyamides du mélange, l'identification des pics semble mettre en évidence la présence de l'Orgasol 3202D Nat 1 et de l'Orgasol 3803D Nat 1. Ces informations ne sont pas cependant primordiales pour la suite de la caractérisation de la résine, puisque ces thermoplastiques sont tous les deux composés de PA6 et de PA12, et c'est cette information qui sera retenue.

Concernant l'enthalpie totale de réaction, elle est déterminée sur la figure 2.4 en intégrant le pic exothermique après suppression du pic de fusion (en pointillés sur la figure). Cette enthalpie notée $H_{tot_{DSC}}$ et calculée par cette méthode représente la valeur moyenne de trois balayages, et est estimée à $424,5 \pm 10,2$ J/g. Une étude plus précise de l'enthalpie totale de réaction est réalisée au paragraphe 2.5.

2.2.3 Caractérisation dynamique

La puissance de chauffe du pilote de fabrication Roctool dont nous disposons permet d'atteindre approximativement 200°C/min en vitesse de chauffe. Pourtant les appareils de mesure utilisés ne disposent pas de moyens permettant d'effectuer des mesures avec précisions au delà de 50°C/min. Après calibration à l'indium, des essais dynamiques sont effectués à 5, 10, 20 et 50°C/min. Plusieurs essais sont cependant effectués à 100°C/min, soit la vitesse de rampe maximale de la DSC Q100, afin d'observer l'évolution globale de la cinétique tout en tenant compte des considérations précédentes. Comme précédemment, le pic endothermique de fusion est retiré afin de pallier à la superposition des pics pour le calcul de l'enthalpie totale dont les valeurs moyennes sont regroupées dans le tableau 2.3 selon la vitesse de chauffe appliquée.

Au delà des limites technologiques de la DSC, les différences s'expliquent par une baisse de la mobilité moléculaire et de la diffusion intramoléculaire lorsque la vitesse devient trop

Vitesse de chauffe (°C/min)	Enthalpie totale moyenne (J/g)	Écart type (J/g)
5	373,0	0,07
10	424,5	10,2
20	426,4	25,7
50	371,0	27,9
100	380,4	28,9

TABLE 2.3 – Valeurs moyennes d’enthalpie totale de polymérisation fonction de la vitesse de chauffe

rapide [117]. Costa & al [118] suggèrent qu’une vitesse trop lente induit une température de gel plus basse et donc une polymérisation plus lente. Les valeurs du tableau 2.3 montrent que plus la vitesse augmente et plus la mesure d’enthalpie se révèle difficile puisque l’écart type augmente.

La cinétique de chauffe est établie en retranchant l’enthalpie de réaction calculée à un temps t à la valeur de l’enthalpie totale pour la vitesse de chauffe correspondante (voir équation 2.1)

$$\alpha_{dyn} = \frac{1}{H_{tot}(v)} \int_{t_i}^{t_{dyn}} H(t) dt \quad (2.1)$$

L’analyse des évolutions cinétiques de la figure 2.6 montre que la vitesse de réaction augmente avec la vitesse de chauffe, et que le pic maximal se déplace vers les hautes températures du fait de l’importance des vitesses de chauffe. Par conséquent les évolutions des degrés d’avancement, dont l’allure sous forme de sigmoïdes est caractéristique d’un mécanisme auto-catalytique [63], se décalent vers les températures plus élevées à vitesse de chauffe croissante.

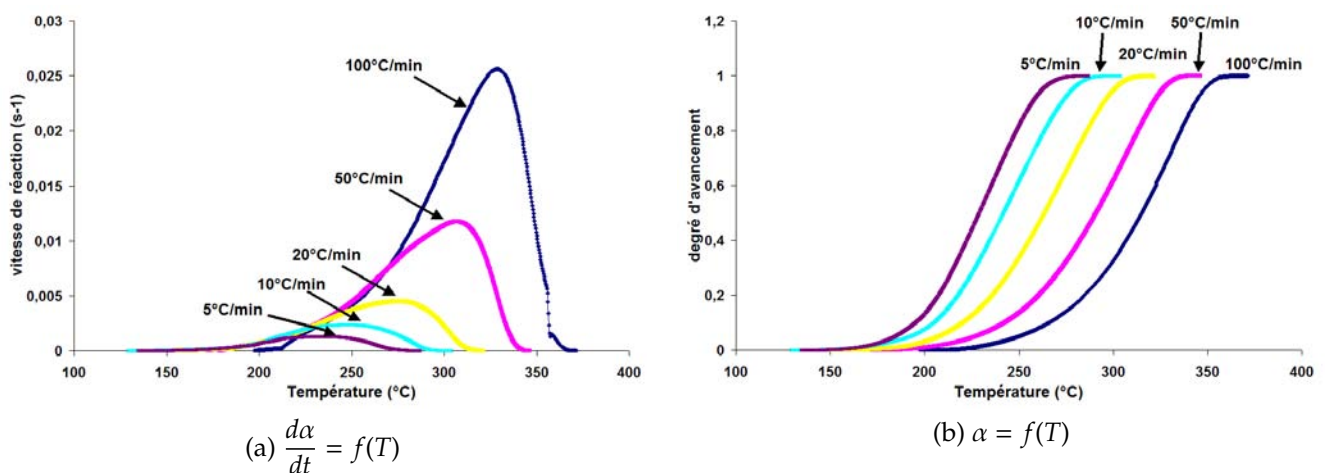


FIGURE 2.6 – Vitesse et degré d’avancement de réaction en fonction de la vitesse de chauffe

2.2.4 Caractérisation isotherme

Les températures d’essais sont choisies en fonction de la température de cuisson préconisée par le fournisseur, soit 180°C, et en tenant compte de la température de fusion du polyamide

qui se situe, comme nous l'avons vu, initialement vers 195°C. Les essais sont conduits tous les 10°C entre 160 et 210°C jusqu'à ce que l'exotherme mesuré au cours de l'essai n'évolue plus. Par soucis de reproductibilité, les données ne sont enregistrées qu'à partir du moment où la température de la machine atteint la température d'essai. En effet, la stabilisation du signal est relativement lente, et induit généralement un endotherme important qui ne permet pas d'identifier la quantité de chaleur émise par la résine lors de la montée en température. La valeur de l'enthalpie isotherme de cuisson H_{iso} est comparée à l'enthalpie de cuisson totale H_{tot} pour le calcul du degré d'avancement de réaction α lors d'essais à température constante selon l'équation 2.2.

$$\alpha_{iso} = \frac{1}{H_{tot}} \int_{t_i}^{t_{iso}} H(t) dt \quad (2.2)$$

La figure 2.7 représente l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la durée d'isotherme. Le maximum de vitesse n'apparaît que peu de temps après le début de l'essai, ce qui met en évidence le mécanisme auto catalytique de la réaction. Plus la température de cuisson est élevée et plus la cinétique est rapide.

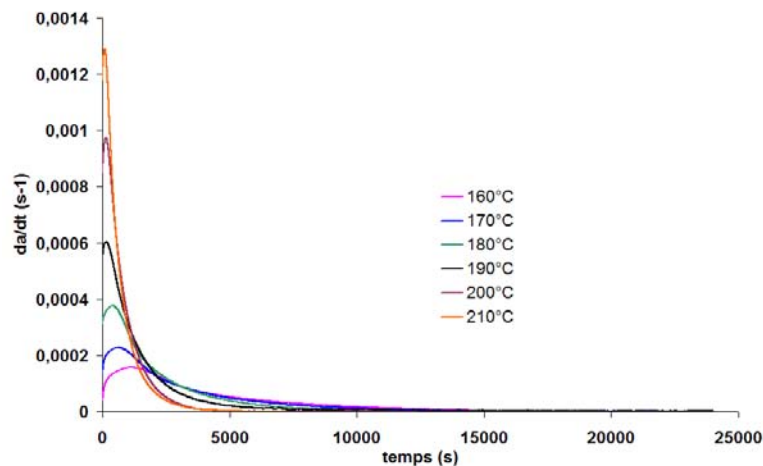


FIGURE 2.7 – Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la température d'isotherme

Les évolutions du degré d'avancement en fonction du temps et de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement sont tracées sur la figure 2.8. Les maxima de vitesses de réaction (figure 2.8a) sont obtenus pour un degré d'avancement d'environ 13%, qui est indépendant de la température de cuisson. Alors que d'autres systèmes époxy présentent ces maxima de vitesses à des taux de conversions avoisinant les 35% [119], cette valeur est à relier aux fonctionnalités importantes de notre résine qui augmentent la réactivité du système. Pour des états de réticulation avancés, les vitesses deviennent très faibles en raison de la diminution de la quantité de fonctions libres et des effets probables de la diffusion au passage de la vitrification sur laquelle nous reviendrons par la suite.

La figure 2.8b montre que pour chaque isotherme la valeur de α se stabilise autour d'une valeur limite en fin d'essai. Cette valeur, qui est notée α_{max} , symbolise l'avancée finale de la réticulation à une température donnée, dont la valeur augmente avec la température isotherme considérée. Ainsi l'isotherme effectué à 210°C atteint une réticulation quasi totale pour une durée expérimentale d'environ 10 minutes, alors qu'à ce moment là, l'échantillon soumis à une température de 160°C n'atteint que 60% de réticulation environ. Ces valeurs à basse température sont cependant à nuancer avec le temps d'essai, puisque même si le

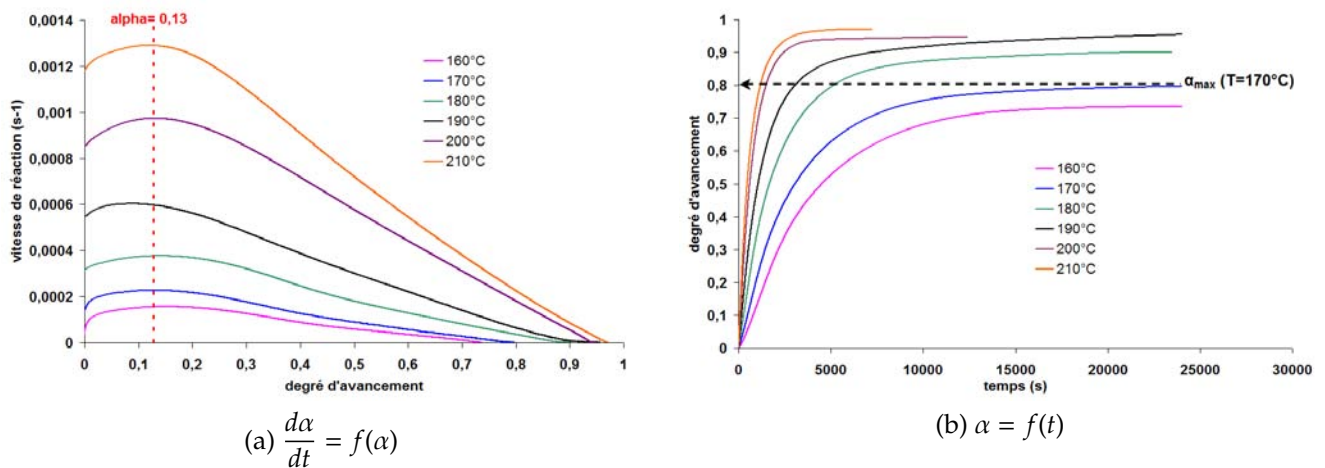


FIGURE 2.8 – Évolution du degré d’avancement en fonction du temps pour différentes températures isothermes

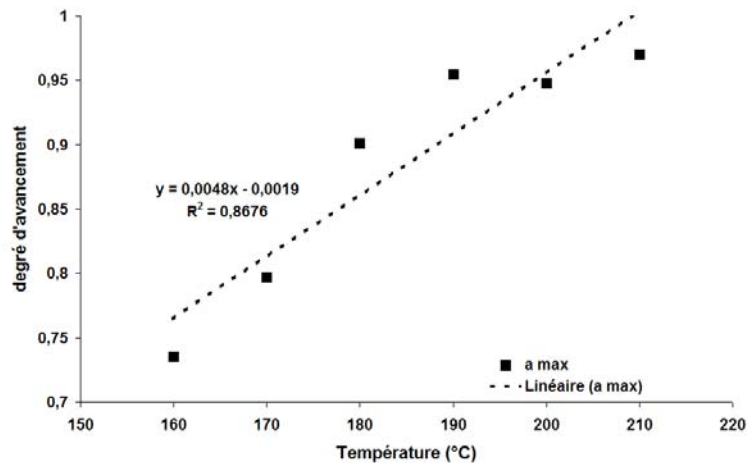


FIGURE 2.9 – Évolution du degré maximal de réticulation en fonction de la température isotherme

passage à l’état de diffusion ralentit considérablement la cinétique, nous pourrions penser qu’une réticulation totale serait atteinte pour une durée d’isotherme suffisamment longue.

L’étude de l’évolution du degré maximal d’avancement en fonction de la température de cuisson montre cependant une tendance linéaire croissante (figure 2.9). Ivankovic & al. [112] remarquent une tendance similaire, alors que Ruiz & al. [90] adoptent une régression de degré 2 afin de corrélérer au mieux les valeurs expérimentales. L’utilisation d’une régression de degré 2 sur nos valeurs, bien que plus efficace, ne permet pas d’obtenir des valeurs fiables pour des températures faibles en cas d’extrapolation.

2.3 Modélisation de la cuisson de la résine M21

Le premier chapitre a mis en évidence qu’il existait différents types de modèles cinétiques, notamment les modèles mécanistiques et les modèles phénoménologiques dont l’approche est différente (paragraphe 1.4.3). Bien que la majeure partie des constituants de la résine

soit connue, cela n'est pas le cas des proportions exactes du mélange qui pourraient nous permettre d'envisager les mécanismes chimiques avec précision. L'utilisation des modèles phénoménologiques est donc préférée à celle des modèles mécanistiques qui nécessitent ce type d'informations. Dans la plupart des cas, les réactivités des différents types d'amines seront supposées identiques, et la réaction sera supposée stœchiométrique dans la plupart des modèles.

Afin d'ajuster les modélisations pour des degrés d'avancement de réaction élevés, le paramètre α_{max} est introduit dans l'ensemble des modèles utilisés et identifiés au chapitre précédent.

En se basant sur les données isothermes obtenues par DSC, un algorithme spécifique d'identification et d'optimisation des paramètres a été développé et appliqué pour chaque modèle (voir annexe B) en vue de sélectionner le modèle le mieux adapté pour notre système.

2.3.1 Comparaison des modèles appliqués à la M21 en isotherme

2.3.1.1 Modèle d'ordre n

L'expression simple de ce modèle suppose que la réaction époxy/amine peut être représentée par une seule réaction, autrement dit entre un groupement époxy et un groupement amine. De plus, aucune considération n'est faite sur l'aspect catalytique ou autocatalytique potentiel de la réaction.

L'expression du modèle d'ordre n modifiée à l'aide du degré d'avancement maximal de réaction dépendant de la température α_{max} est présentée par l'équation 2.3.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (\alpha_{max} - \alpha)^n \quad (2.3)$$

n représente l'ordre de la réaction et k est la constante de réaction obéissant à une loi de type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.4)$$

E_a et R représentent respectivement l'énergie d'activation (J/mol) de la réaction et la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), alors que k_0 est une constante dépendant de la fréquence de collision entre les groupement actifs [63].

La figure 2.10a montre une bonne corrélation des données pour l'évolution de α en fonction du temps. Cependant, l'efficacité du modèle reste restreinte comme le décrit la figure 2.10b. En réalité l'aspect catalytique est primordial, alors que le modèle ne réduit la cinétique de réticulation qu'à une seule réaction. A une température donnée, le modèle présente un maximum de vitesse pour un degré de cuisson nul, avec une diminution linéaire pour des valeurs croissantes de α . Cela n'est pas vrai pour un système autocatalytique tel que les systèmes époxy/amine. Ce n'est donc pas le modèle le plus approprié.

Les valeurs des paramètres identifiés sont regroupées dans le tableau 2.4. Nous constatons que les valeurs du facteur k augmentent avec la température comme le prévoit son expression (équation 2.4). Les valeurs de n n'ont semble-t-il pas de tendance avec la température, et restent voisines de 1.

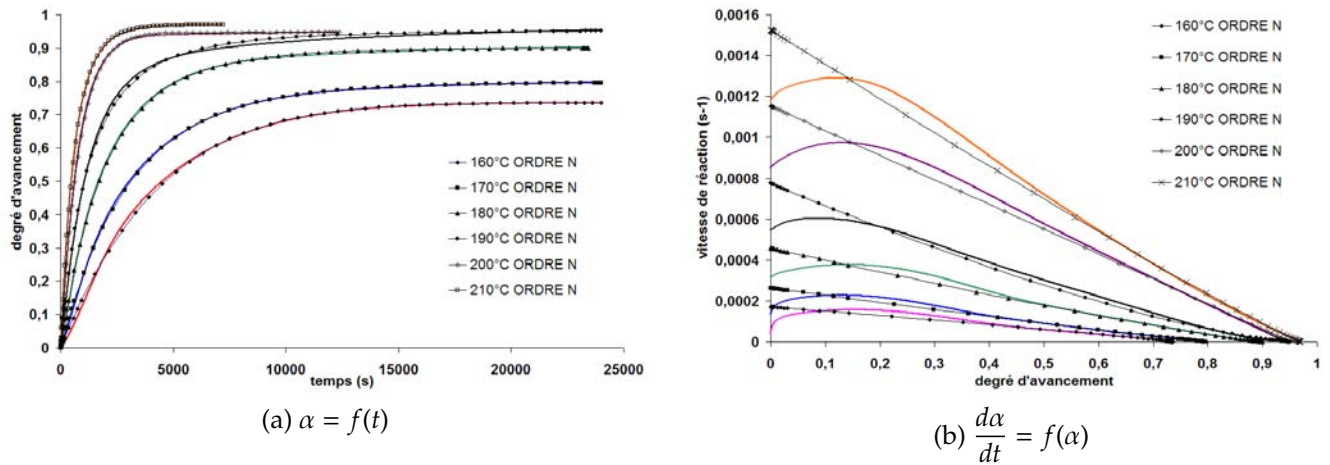


FIGURE 2.10 – Modélisation d'ordre n de la cinétique isotherme

Température (°C)	k (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	n
160	2,24	0,896
170	3,34	1,080
180	5,16	1,166
190	8,25	1,384
200	12,15	0,984
210	15,75	1,077

TABLE 2.4 – Valeurs des paramètres pour le modèle d'ordre n

2.3.1.2 Modèle de Horie

Ce modèle se base sur le fait que les mécanismes catalytiques et auto catalytiques sont majoritaires face aux mécanismes non catalysés de réaction époxy/amine. Pour une réaction stoechiométrique, où les réactivités des amines sont identiques, l'expression du modèle de Horie modifié en introduisant le degré d'avancement maximal de cuisson s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k'_1 + k'_2\alpha)(\alpha_{max} - \alpha)^2 \quad (2.5)$$

où les constantes de réactions suivent une loi d'Arrhénius

$$k'_i = A'_i \exp\left(-\frac{Ea'_i}{RT}\right) \quad (2.6)$$

avec i=1,2

Les éléments reportés sur les figures 2.11a et 2.11b montrent qu'aussi bien pour le degré d'avancement que pour la vitesse de réaction, les prédictions du modèle de Horie sont éloignées des points expérimentaux. Les résultats sont même moins bons que ceux obtenus avec le modèle d'ordre n, signifiant probablement que l'ordre total de réaction fixé à 3 ne convient pas pour ce système. Les maxima de vitesse sont obtenus à des degrés d'avancement proches de 30% (figure 2.11b) alors qu'en fin de réaction les vitesses ralentissent pour tendre vers une valeur faible.

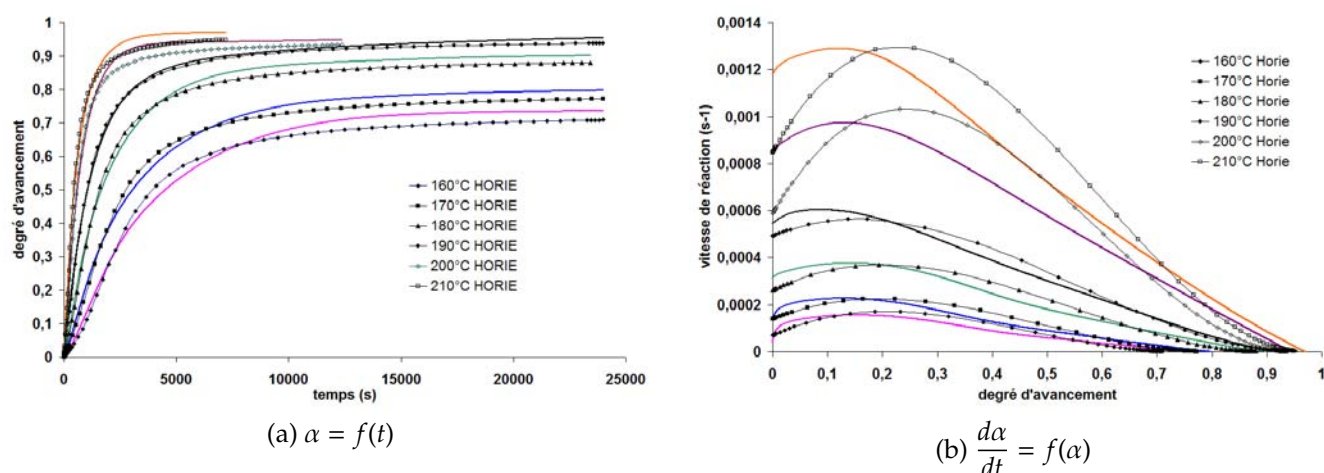


FIGURE 2.11 – Modélisation isotherme à l'aide du modèle de Horie

Les résultats de la modélisation présentés dans le tableau 2.5 mettent en évidence une augmentation des valeurs des paramètres avec la température. A noter que les valeurs de k'_2 ont un ordre de grandeur 10 fois plus élevé que celles de k'_1 , ce qui semblerait mettre en évidence l'importance de la réaction catalytique.

Température (°C)	k'_1 ($10^{-4}s^{-1}$)	k'_2 ($10^{-3}s^{-1}$)
160	1,289	2,323
170	2,194	2,059
180	3,223	2,144
190	5,388	2,204
200	6,549	5,873
210	8,997	6,389

TABLE 2.5 – Valeurs des paramètres pour le modèle de Horie

2.3.1.3 Modèle de Kamal Sourour

Parmi les modèles dit phénoménologiques, le plus courant est celui de Kamal et Sourour (ou dit « autocatalytique ») qui se base sur un modèle cinétique d'ordre n et sur les considérations de Horie [64]. Ces auteurs supposent donc un mécanisme de cuisson basé sur des réactions catalysées et auto catalysées, en négligeant l'éthérification.

Si l'on suppose que la réaction n'est pas forcément totale, nous pouvons introduire α_{max} dans l'équation 1.12 du chapitre 1 nous obtenons l'équation principale suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(\alpha_{max} - \alpha)^n \quad (2.7)$$

n et m étant les ordres partiels de réaction et les valeurs des constantes de réaction k_1 et de k_2 s'exprimant ainsi :

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{Ea_i}{RT}\right) \quad (2.8)$$

avec $i=1,2$

Généralement, la somme des coefficients m et n est approximée à 2. En utilisant cette approximation dans ses travaux de caractérisation d'un système époxy/amine, Ivankovic [112] attribue 0,63 pour m et 1,36 pour n . La somme des valeurs issus de l'identification sont reportés dans le tableau 2.6 sont cependant situées entre 1,5 et 2 avec une valeur de n systématiquement supérieure à celle de m . Nguyen [63] montre qu'il est possible que les valeurs de m diminuent avec l'augmentation de la réactivité de l'amine. Ce même auteur montre aussi que selon la nature et la réactivité du système les valeurs de m et de n augmentent avec la température, ce qui n'est semble-t-il pas le cas ici.

Il est important de noter qu'augmenter les valeurs de m et de n améliore la validité de l'équation 2.7 mais abaisse la fiabilité des considérations chimiques.

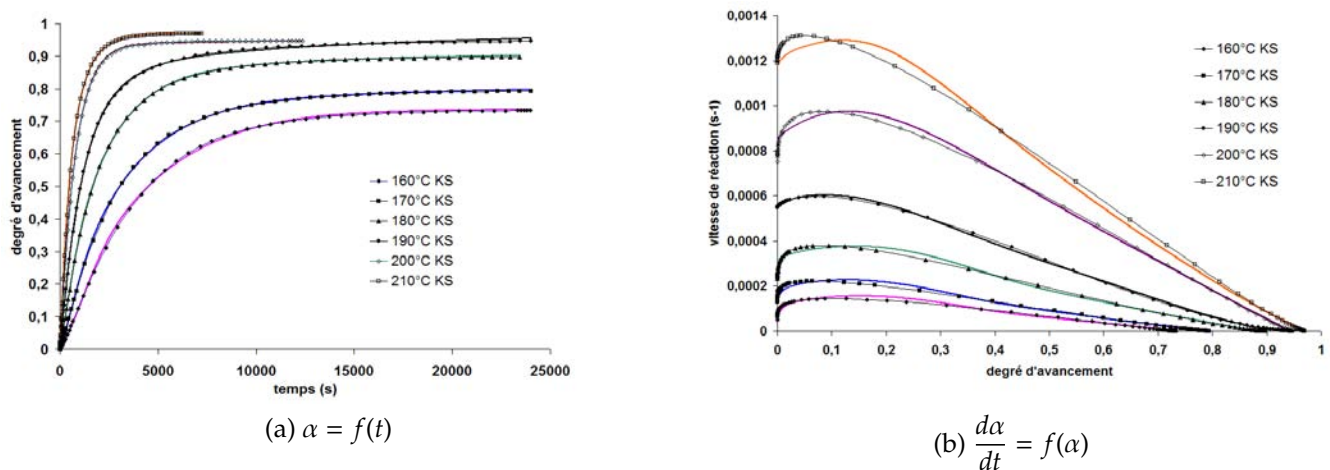


FIGURE 2.12 – Modélisation isotherme à l'aide du modèle de Kamal et Sourour

L'allure des courbes de modélisation des figures 2.12a et 2.12b est satisfaisante en comparaison avec les données expérimentales. Le maximum de vitesse de réaction se situe idéalement pour des degrés d'avancement proches de 10% et s'atténuent correctement pour des valeurs élevées de α .

Température (°C)	k_1 ($10^{-4}s^{-1}$)	k_2 ($10^{-4}s^{-1}$)	m	n
160	0,7007	2,956	0,246	1,096
170	0,853	3,667	0,156	1,211
180	2,141	4,983	0,229	1,322
190	5,928	9,114	0,704	1,669
200	8,000	8,795	0,368	1,147
210	12,319	7,820	0,431	1,176

TABLE 2.6 – Valeurs paramètres pour le modèle de Kamal et Sourour

2.3.1.4 Modèle autocatalytique d'ordre 2

Jusqu'ici, du fait des incertitudes concernant la composition et les proportions des constituants de la résine, la réaction a été supposée stoechiométrique. Ce modèle ci [120] se rapproche légèrement d'un modèle mécanistique car il prend en compte le ratio des fonctions

époxy/amine, dont le rapport amine/époxy est estimé entre 70 et 80% pour la M21. Il reste cependant un modèle autocatalytique d'ordre 2 qui reprend les mêmes considérations que le modèle de Kamal et Sourour.

B représente le rapport des fonctions amines par rapport aux fonctions époxy. En introduisant α_{max} pour plus de précisions, l'équation générale est obtenue :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha)(\alpha_{max} - \alpha)(B - \alpha) \quad (2.9)$$

Les résultats pour une valeur de B fixée à 75% sont regroupés sur les figures 2.13a et 2.13b ainsi que dans le tableau 2.7. La figure 2.13b montre un mauvais fittage des courbes pour des degrés de conversions faibles, ceci pouvant en partie être attribué à la quantité de fonctions époxy/amines n'ayant pas pu être déterminée de manière précise.

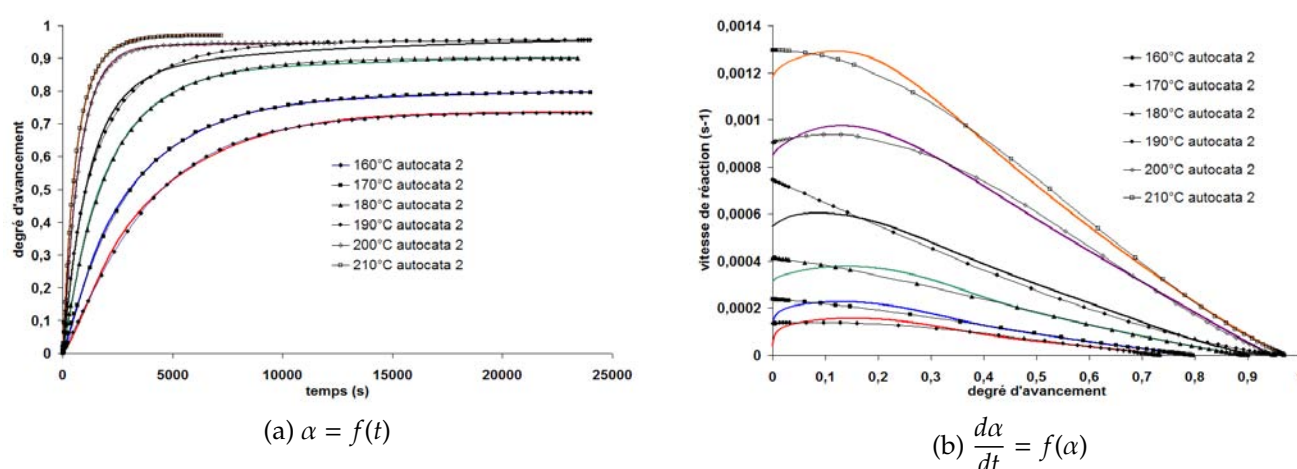


FIGURE 2.13 – Modélisation isotherme à l'aide du modèle autocatalytique d'ordre 2

Température (°C)	$k_1 (10^{-4}s^{-1})$	$k_2(10^{-4}s^{-1})$
160	1,394	3,871
170	2,234	3,009
180	3,449	4,046
190	5,846	2,846
200	7,160	18,180
210	10,003	18,239

TABLE 2.7 – Valeurs paramètres pour le modèle autocatalytique

2.3.1.5 Modèle de Bailleul

Ce modèle se base simplement sur le fait que la vitesse de réaction dépend avant tout du degré d'avancement et de la température.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) * G(\alpha) \quad (2.10)$$

Bailleul [121, 122, 123] constate que pour chaque isotherme, les courbes passent par un extremum qui correspond globalement toujours à une même valeur du degré d'avancement ($\alpha=\alpha^*$). En posant $G(\alpha^*)=1$, on suppose que le membre dépendant de la température suit une loi de type Arrhenius.

$$\left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{\alpha=\alpha^*} = K(T) = k_{ref} \exp \left[-A \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right] \quad (2.11)$$

Les coefficients sont déterminés par régression linéaire des données expérimentales, et une température de référence, T_{ref} , est choisie dans le domaine de température d'étude. La dépendance de la cinétique vis à vis du degré d'avancement devient ensuite plus aisée une fois que les valeurs de $K(T)$ ont été trouvées. En divisant les données expérimentales de vitesse par $K(T)$, il est facile d'atteindre les valeurs de $G(\alpha)$. Bailleul approxime ensuite les valeurs de $G(\alpha)$ par les valeurs d'un polynôme.

$$G(\alpha) = \sum_{i=0}^n a_i \alpha^i \quad (2.12)$$

Soit l'expression générale :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{ref} \exp \left[-A \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right] * \sum_{i=0}^n a_i \alpha^i \quad (2.13)$$

La température de 190°C est choisie comme température de référence T_{ref} . Elle se situe en effet au milieu de la plage de températures isothermes étudiées et permet de déterminer les valeurs des paramètres de la fonction K regroupés dans le tableau 2.8. Le coefficient de corrélation de la régression linéaire atteste d'ailleurs du bon choix de la température (voir figure 2.14).

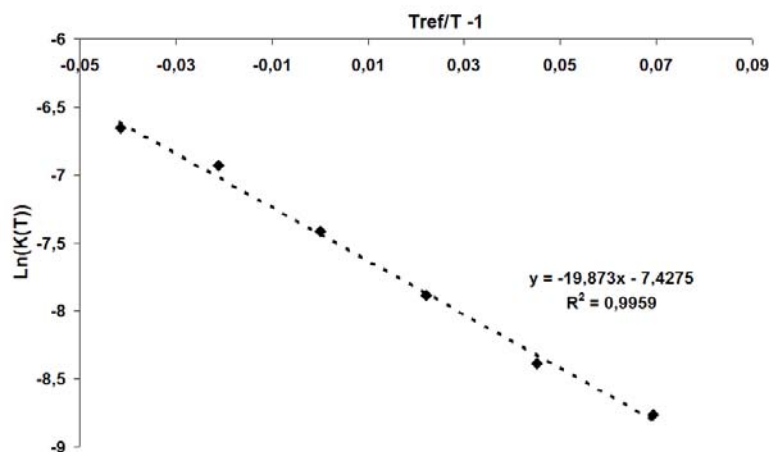


FIGURE 2.14 – Droite d'estimation des paramètres de la fonction K

Les paramètres du polynôme approxinant la fonction $G(\alpha)$, sont donnés dans le tableau 2.9 pour chaque température isotherme. Ce modèle, finalement très simple d'utilisation, donne de très bons résultats comme en témoignent les figures 2.15a et 2.15b mais reste basé en grande partie sur une interpolation polynomiale à degré élevé (5 dans notre cas). Cela tend à montrer que peu de considérations chimiques et cinétiques sont finalement prises en compte.

T_{ref}	463°K
K_{ref}	0,000595 s ⁻¹
A	19,87

TABLE 2.8 – Valeurs des paramètres de la fonction K de la loi de Bailleul

Ce modèle n'a cependant pas été utilisé selon les préconisations des auteurs, où la fonction $G(\alpha)$ représente un polynôme décrivant les comportements pour l'ensemble des températures, et non pas la cinétique à une seule température. L'identification d'un polynôme pour l'ensemble des températures n'a pourtant pas aboutit à des résultats concluants. Msallem [111] obtient néanmoins d'excellents résultats dans ses travaux de thèse avec ce même modèle sur un système comparable, mais effectue l'identification des paramètres à l'aide d'essais dynamiques et non isothermes.

Température (°C)	a5	a4	a3	a2	a1	a0
160	16,402	-60,629	76,247	-41,719	7,9750	0,579
170	23,272	-63,288	66,048	-31,923	5,291	0,679
180	11,305	-33,411	38,637	-21,052	3,701	0,799
190	12,3268	-32,687	33,477	-16,237	2,225	0,928
200	5,609	-18,000	22,654	-13,812	2,546	0,937
210	3,952	-13,193	17,406	-10,877	1,818	0,870

TABLE 2.9 – Valeurs des coefficients du polynôme d'approximation de la fonction G de la loi de Bailleul

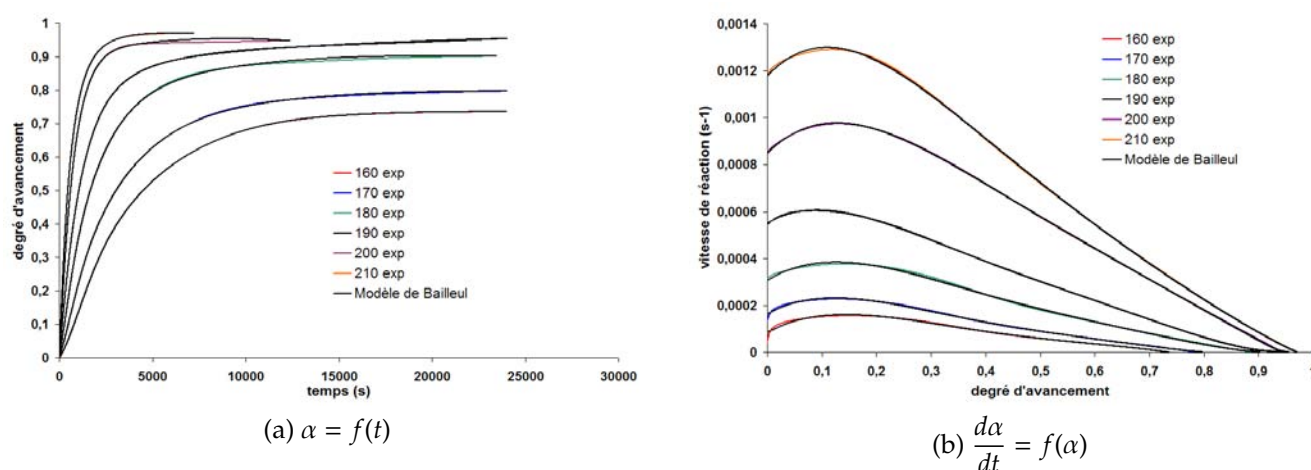


FIGURE 2.15 – Modélisation isotherme à l'aide du modèle de Bailleul

2.3.1.6 Conclusions sur l'identification de modèles de polymérisation et prise en compte de la diffusion

Parmi les différents modèles cinétiques utilisés pour la modélisation de la polymérisation de la résine M21, le modèle de Kamal et Sourour et de Bailleul présentent les meilleurs résultats. Cependant, tel que le modèle de Bailleul a été utilisé (à l'encontre de son utilisation standard rappelons le), l'approximation de la fonction G pour une température quelconque

reste difficile et l'extrapolation de la modélisation délicate. Le modèle de Kamal et Sourour est par ailleurs très connu et très utilisé pour les systèmes époxy/amines et démontre son efficacité dans le cas du système complexe que nous étudions. Compte tenu des résultats précédents c'est donc le modèle qui semble le plus approprié. Une étude de sensibilité des paramètres de ce modèle est réalisée en annexe C.

Pour autant, l'étape de ralentissement cinétique qui traduit le passage à l'état de diffusion semble bien prise en compte par notre modélisation avec le modèle de Kamal et Sourour, comme le montre la figure 2.16. Les courbes $\alpha = f(t)$ et plus particulièrement les courbes $\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)$ ne présentent pas de décrochements pour les valeurs importantes de degrés d'avancement.

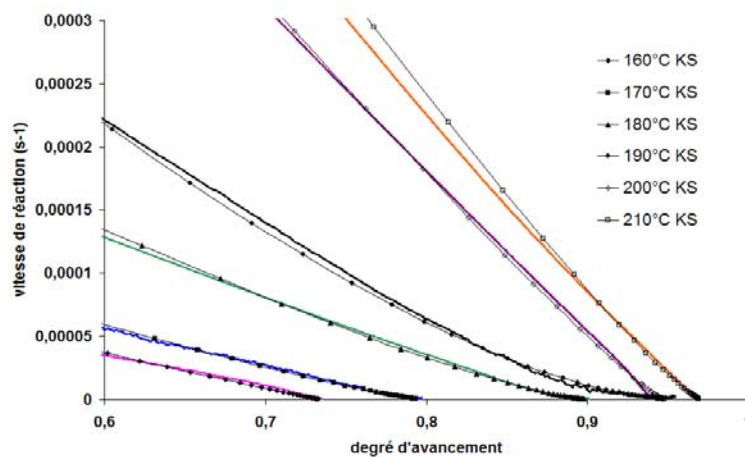


FIGURE 2.16 – Modélisation de la diffusion avec le modèle de Kamal et Sourour à haut degré de conversion

Plusieurs hypothèses peuvent être émises. Dans un premier temps, une modification non négligeable est apportée au modèle en utilisant les valeurs de α_{max} . Ce paramètre étant révélateur de l'état de diffusion, c'est une première approche de la prise en compte de cet état. Ledru [102] réalise une étude cinétique d'une résine similaire à l'aide du modèle de Kamal et Sourour modifié (équation 2.7) sans pour autant réaliser d'ajustement de la densité des points lors de l'identification des paramètres du modèle comme dans notre cas (voir annexe B). Il observe cependant un décrochage du modèle important en fin d'isotherme, ce qui semblerait montrer que la méthode d'identification peut aussi jouer un rôle important.

Une autre raison probable est la complexité du système, qui est renforcée par la présence de plusieurs thermoplastiques, et notamment les polyamides qui pourraient être amenées à réagir avec les époxy et augmenter les ratio époxy/amines. Si le réseau vitrifie, les nœuds de réticulation sont dispersés autour de zones où la mobilité des groupements libres est faible. Les particules de polyamide sont réparties de manière uniforme et même si leur présence à $T < T_f$ n'affecte apparemment pas la cinétique [49], il est possible que l'interface des particules créent des liaisons avec les fonctions époxy environnantes, laissant ainsi les amines du système vacantes. L'époxy étant en large excès, ceci pourrait pallier le ralentissement cinétique de la vitrification.

2.3.2 Modélisation isotherme : le modèle de Kamal et Sourour

2.3.2.1 Modélisation globale : prise en compte des variabilités

La problématique de modélisation de cuisson d'un procédé ne réside pas seulement dans la sélection d'une seule série de données cinétiques, ce que la majorité des travaux sur la cinétique de cuisson composite ne prend généralement pas en compte.

En d'autres termes cela signifie que dans les publications relatives aux cinétiques de réaction des systèmes thermodurcissables, les paramètres des modèles sont (ou apparaissent être) déterminés à partir d'une seule série de données expérimentales. Par exemple un seul balayage DSC est utilisé en isotherme pour une température donnée, et ce balayage est répété (ou semble l'être) à différentes températures. Nous avons souhaité ici aller plus loin en prenant en compte la variabilité des données expérimentales de DSC et en déterminant ainsi, conscient de cette variabilité, les paramètres des modèles cinétiques.

La figure 2.17 est un bon exemple de variabilité. Pour trois essais effectués avec la même résine à une même température, le degré maximal de polymérisation n'est pas le même. Le vieillissement de la résine, la répétabilité des essais, ou encore les incertitudes liées au matériau peuvent expliquer ces différences qui se retrouvent sur l'ensemble des résultats.

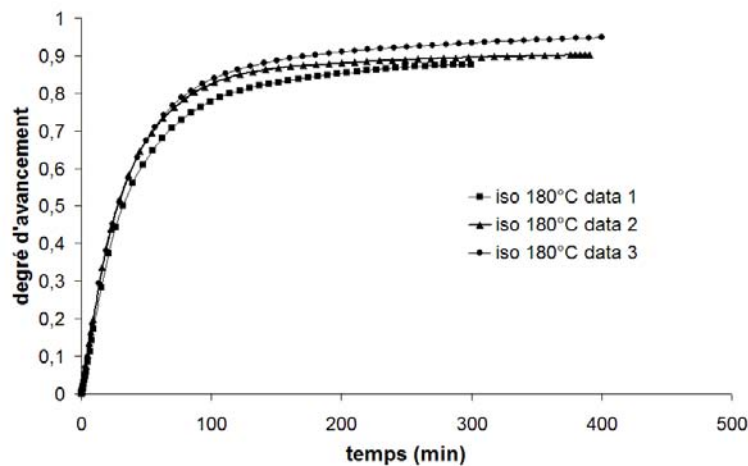


FIGURE 2.17 – Dispersion des résultats pour différents isothermes à 180°C

Si utiliser des données moyennes peut présenter une bonne alternative à ce problème de dispersion, nous avons choisi de considérer l'ensemble des séries de données expérimentales isothermes pour l'identification des paramètres de modélisation.

La méthode d'identification reste globalement la même que celle décrite par l'architecture du programme d'identification et d'optimisation des paramètres pour une seule série de mesures qui est détaillé en annexe B. A la différence près que tous les essais d'une même température isotherme sont introduits dans le programme. La résolution de l'équation différentielle est effectuée pour chacun des essais dans le sous programme, et une fonction coût vise à minimiser la différence entre chaque essai expérimental et sa simulation dans la même boucle pour les mêmes coefficients du modèle. Un jeu de paramètres pour l'ensemble des séries de mesures à une température donnée est obtenu, capable de modéliser la cinétique de cuisson tout en tenant compte des dispersions des résultats.

2.3.2.2 Résultats et extrapolation des paramètres

L'ensemble des essais considérés pour chaque température isotherme est regroupé dans le tableau 2.10 qui renseigne sur le degré maximal de polymérisation mesuré pour chaque essai. Il y a en moyenne trois essais par température, même si des mesures aberrantes ont dû être écartées pour les essais à 160°C et 210°C.

Température(°C)	160°C	170°C	180°C	190°C	200°C	210°C
α_{max}	0,74	0,75	0,88	0,90	0,95	0,97
	0,84	0,83	0,90	0,95	0,90	
		0,80	0,95	0,95	0,94	

TABLE 2.10 – Dispersion des essais pris en compte pour la modélisation globale

L'évolution des degrés d'avancement maximaux en fonction de la température d'isotherme est donnée par l'équation 2.14 :

$$\alpha_{max} = 0,0039 * T(^{\circ}C) + 0,174 \quad (2.14)$$

L'ensemble des résultats de la modélisation globale est regroupé en annexe D où l'on constate une bonne corrélation des différents essais pour chaque température. Dans le tableau 2.11, les évolutions des constantes de réactions k_1 et k_2 en fonction de la température sont approximées par une droite dont le coefficient de corrélation reste correct. Les valeurs de m et de n, dont une évolution franche en fonction de la température n'a pas pu être mise en évidence, sont approximées par une valeur moyenne fixe quelle que soit la température.

Paramètres	Valeurs	R^2
k_1 (s^{-1})	$Ln(k_1) = -12008 * \frac{1}{T}(^{\circ}K) + 17.656$ $A_1 \cong 46,5 * 10^6 s^{-1}$ $Ea_1 \cong 99,8 \text{ kJ/mol}$	0.9321
k_2 (s^{-1})	$Ln(k_2) = -5870.4 * \frac{1}{T}(^{\circ}K) + 5.5443$ $A_2 \cong 255,7 s^{-1}$ $Ea_2 \cong 48,8 \text{ kJ/mol}$	0.939
m	0.2724	moyenne
n	1.2125	moyenne

TABLE 2.11 – Valeurs paramètres pour le modèle de Kamal et Sourour pour une modélisation globale

2.3.2.3 Validation anisotherme de la modélisation

Les valeurs des paramètres identifiés en isotherme en tenant compte de la dispersion sont utilisées pour valider le modèle pour des sollicitations dynamiques. Même si le modèle de Kissinger [124, 125] aurait pu être utilisé, une rampe de chauffe quelconque est modélisée par un escalier d'isothermes d'une seconde tous les degrés ce qui permet d'y appliquer les paramètres isothermes de la loi cinétique.

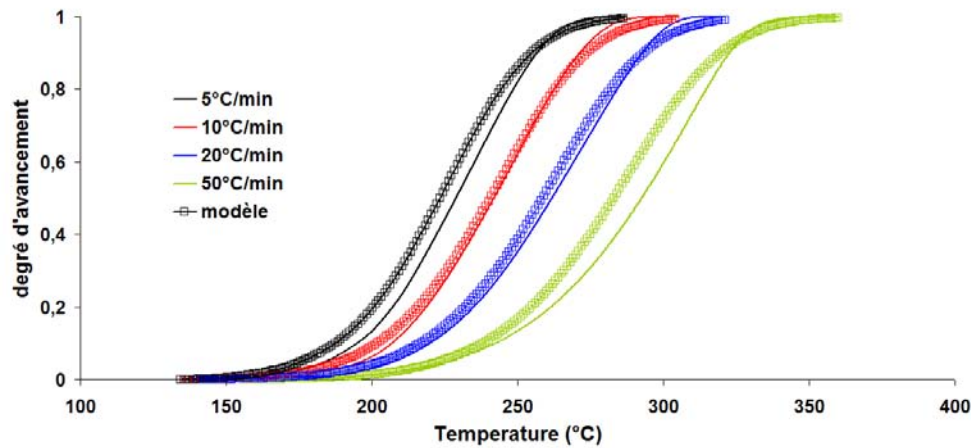


FIGURE 2.18 – Modélisation des transformations dynamiques de la résine

La figure 2.18 montre qu'à la fois les paramètres identifiés et l'approximation d'une rampe de chauffe par un escalier sont corrects. Les signaux dévient légèrement de l'expérimental pour des vitesses faibles ou pour les plus élevées, probablement du fait que les plus faibles vitesses occasionnent des transformations plus importantes sur chaque palier de l'escalier, et que l'inertie de chauffe est proportionnelle à la vitesse de chauffe.

2.4 Évolution des transitions de la résine : construction de diagrammes Temps Température Transformation

L'accélération des cycles de cuisson de la M21 ne réside pas seulement dans la maîtrise de la polymérisation. L'analyse et le suivi des transitions polymères contribuent à une meilleure connaissance du réseau. Le paragraphe suivant se focalise sur l'étude de la dégradation, de la vitrification et de la gélification pour des sollicitations isothermes et dynamiques en vue de la construction de diagrammes Temps-Température-Transformation.

2.4.1 Caractérisation de la dégradation de la résine

La dégradation des chaînes polymères de la résine peut intervenir lorsque l'on chauffe à des températures élevées fonction de la vitesse de chauffe ou de la température d'isotherme [126], de la nature du gaz ambiant, et du débit d'évacuation des gaz volatils. Le phénomène s'amorce durant la phase vitreuse du polymère, et produit une dévitrification suivie ensuite par une revitrification due à la dégradation de la résine. Plus la température d'isotherme appliquée sur la résine est élevée, et plus la température de dégradation est élevée du fait de la densité de nœuds de réticulation. Il faudra donc fournir plus d'énergie pour casser les liaisons pour une résine dont la polymérisation est plus avancée.

Les essais sont réalisés sous atmosphère inerte (azote) sur une TGA7 de Perkin Elmer. Les échantillons de résine ne sont pas renforcés afin de dissocier la dégradation de la résine de l'éventuelle oxydation des fibres de carbone. Nous ne nous intéresserons qu'à l'apparition de la dégradation qui signifierait une perte de propriétés du composite, la cinétique de dégradation et la dépendance fonction du degré d'avancement de réaction n'a donc pas été étudiée, bien que divers travaux de la littérature traitent de la complexité de ces phénomènes [127].

2.4.1.1 Caractérisation dynamique

La caractérisation dynamique de la dégradation consiste à chauffer à différentes vitesses comprises entre 1 et 100°C/min jusqu'à 600°C et de maintenir la matrice M21 à cette température durant 60 minutes. La dégradation est mesurée à l'onset du pic de la perte de masse comme détaillé sur la figure 2.19.

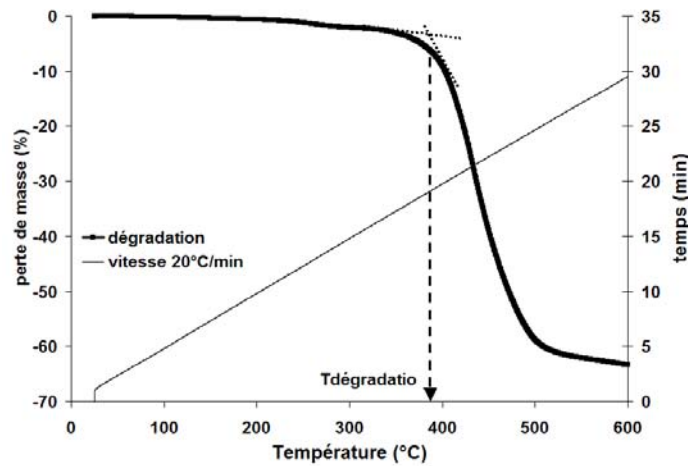


FIGURE 2.19 – Courbe de dégradation dynamique de la résine à 20°C/min

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau 2.12. L'inertie de la vitesse de chauffe décale les mécanismes de dégradation vers les températures plus élevées.

Vitesse de chauffe (°C/min)	$T_{degradation}$ (°C) (atmosphère inerte)
1	344,4
5	372,9
10	393,6
20	398,9
50	408,2
100	443,1

TABLE 2.12 – Dispersion des essais pris en compte pour la modélisation globale

Cette tendance, qui montre que l'évolution est favorable à l'utilisation de rampes de chauffe élevées, est approximée par l'équation 2.15.

$$T_{degradation} = 19,592 * \ln(V) + 343,17 \quad (2.15)$$

où V représente la vitesse de chauffe en °C/min. Une comparaison entre les résultats de DSC et d'ATG dynamique est réalisée sur la figure 2.20 afin de relier les différentes pertes de masse aux évènements enthalpiques.

2.4.1.2 Caractérisation isotherme

Les essais effectués à 200, 300 et 350°C sur de la résine non chargée ne montrent pas de perte de masse franche comme lors des essais dynamiques et une perte de masse de 1,8% est relevée

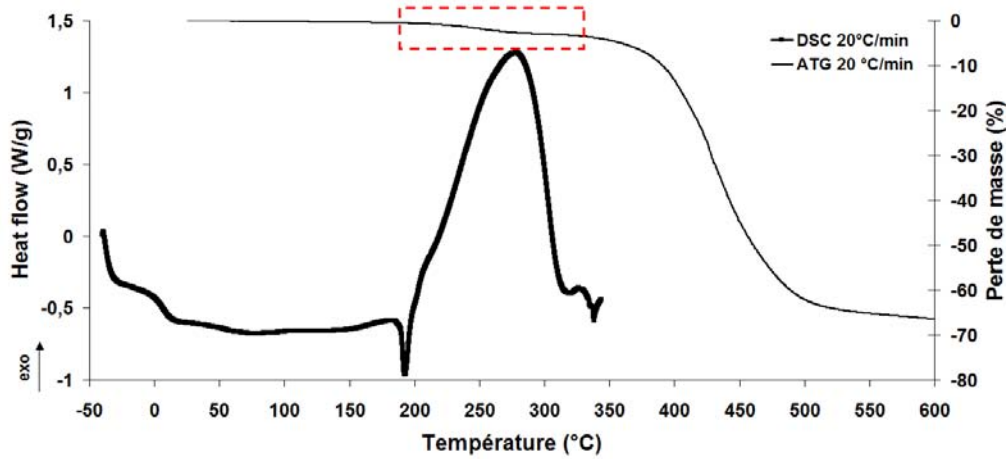


FIGURE 2.20 – ATG vs DSC à 20°C/min

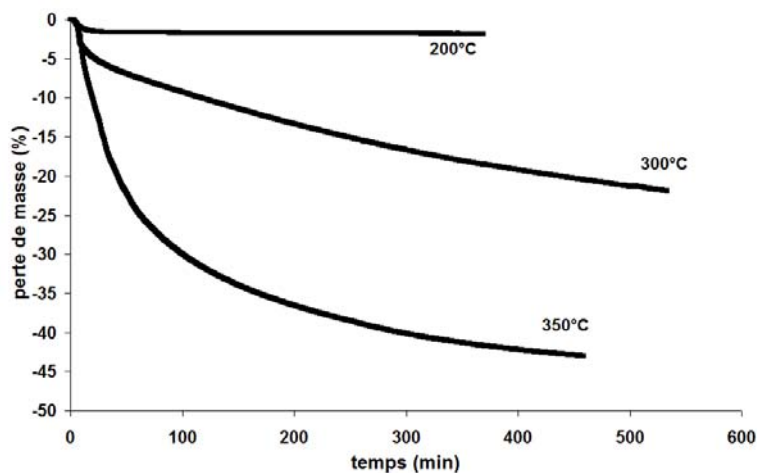


FIGURE 2.21 – Courbes de dégradation isotherme de la résine

pour l'isotherme à 200°C (voir figure 2.21), loin des 60% de dégradation en dynamique. Les isothermes à 300 et 350°C présentent une perte progressive et relativement lente même si celle-ci augmente avec la température d'essai. Les pertes de masse sont cependant plus importantes que pour l'isotherme à 200°C. Les travaux de Ledru [102] montrent que la résine M21 peut facilement présenter des reprises d'humidité, ce qui influe logiquement sur les pertes de masse. Bien que les échantillons de résine soient constamment conservés sous emballage plastique scellé au congélateur, il est difficile de contrôler l'hygrométrie lors de la conservation. Cette faible perte de masse à 200°C est donc susceptible d'être attribuée à la reprise en eau de la résine. Elle peut également être liée à l'évaporation des solvants lors de la polymérisation. En comparant les courbes de DSC et d'ATG dynamiques à 20°C/min, une perte de masse de 2,9% est en effet observée au cours de la réticulation (voir figure 2.20).

Si Enns et Gillham [56] indiquent que la température du laminé ne doit pas dépasser celle de la $T_{g\infty}$ afin d'éviter toute dégradation de la pièce, il est finalement difficile de statuer sur la dégradation isotherme. Les faibles valeurs de pertes de masse semblent cependant indiquer que seul un départ d'eau et une évaporation de solvant interviennent. Il aurait cependant fallu compléter ces résultats par plus d'essais de dégradation, spécialement à 100°C pour disposer de plus d'informations sur ce départ d'eau. Une mesure de couplage ATG/ IRTF au laboratoire Rapsodee de l'Ecole des Mines d'Albi Carmaux a également été réalisée pour étudier la nature des solvants évaporés durant la polymérisation, mais aucun

résultat exploitable n'a été obtenu.

2.4.2 Vitrification

2.4.2.1 Identification

La vitrification est identifiée en déterminant le moment à partir duquel la température de transition vitreuse T_g atteint la température de cuisson isotherme. La méthode communément employée consiste à réaliser des isothermes de durées variables en guettant l'avancée de la T_g . De nombreux travaux, notamment ceux de Karkanis et Partridge [128, 55] adoptent cette méthode. Notre cas est cependant plus complexe, car même si il est relativement aisé de suivre la T_g pour de faibles degrés d'avancement, cette méthode est pratiquement impossible lorsque la T_g vient à se confondre avec la température de fusion.

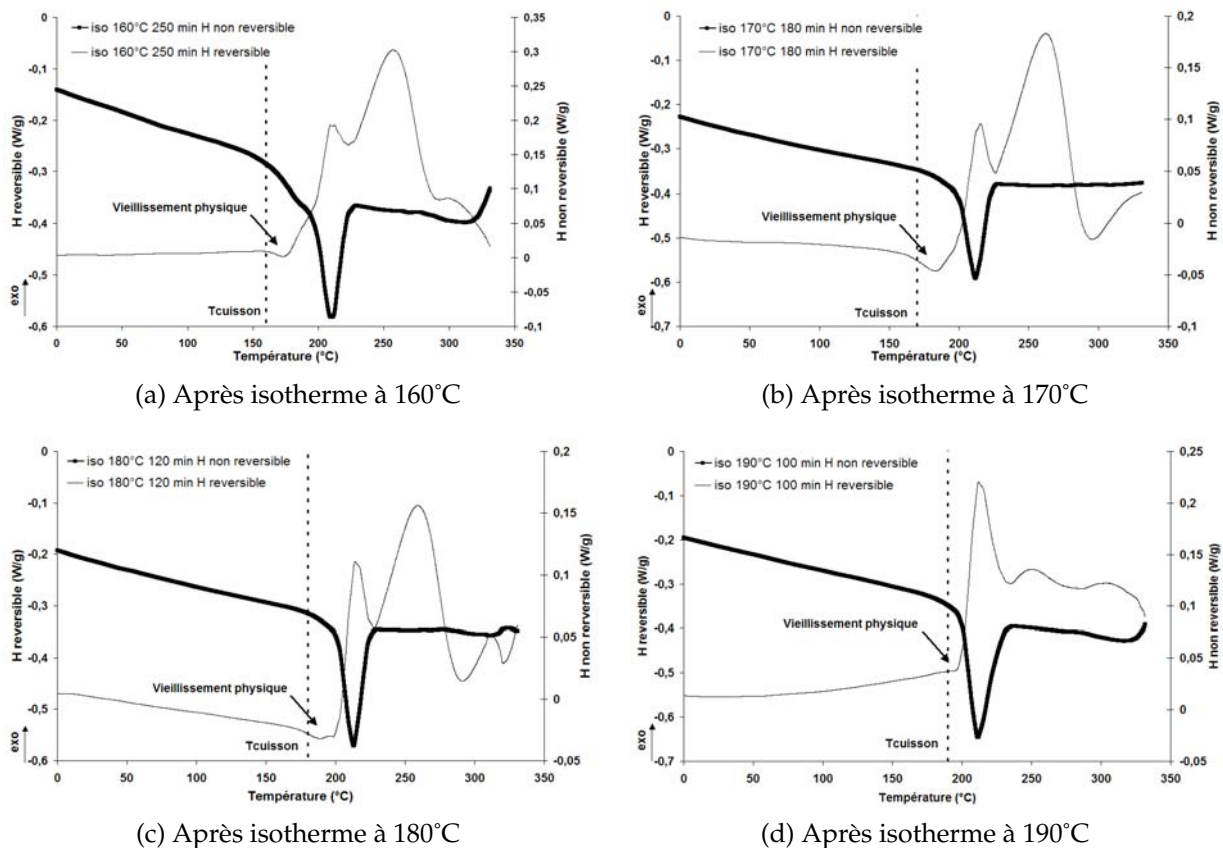


FIGURE 2.22 – Balayage résiduel MDSC à 10°C/min de résine M21 après cuisson isotherme à 160, 170, 180 et 190°C

Pascualt & al [30] proposent une méthode moins conventionnelle qui vise à utiliser l'apparition du vieillissement physique du réseau pour déterminer les valeurs de la courbe de vitrification. Montserrat [129] constate l'apparition d'un pic endothermique se superposant au pic de transition vitreuse en DSC dès lors que la vitrification débute. Il avait pour cela effectué un balayage isotherme sur des échantillons suivi d'un refroidissement et d'un balayage dynamique en DSC permettant d'observer les différents pics. Cela met en relief les principales conséquences du maintien d'un thermodurcissable à température constante dans un état vitreux, qui sont le ralentissement de la conversion chimique et le vieillissement physique du polymère.

Ce dernier constitue en fait une relaxation structurelle, associée à une réduction de la mobilité des chaînes due à la phase de refroidissement à laquelle l'échantillon a été soumis avant de remonter en température. Cela engendre une réduction du volume libre et un excès d'enthalpie que l'on détecte lors de ce second balayage calorimétrique. L'existence du vieillissement physique prouve qu'au dessus de la T_g , les mouvements moléculaires sont suffisamment rapides pour que l'on soit toujours à l'équilibre dans la structure. Sous la T_g , la mobilité est réduite, et ne permet pas d'atteindre l'équilibre dans le temps de l'expérience.

Les données fournisseurs annoncent une $T_{g\infty}$ voisine de 185°C, des isothermes à 160, 170, 180 et 190°C sont donc réalisés durant des temps variables suivis de balayages résiduels à 10°C/min en DSC modulée (voir figure 2.22). L'une des premières constatations frappante est que la $T_{g\infty}$ est extrêmement difficile à voir, même en étudiant les signaux réversibles et irréversibles. Pour des degrés d'avancement importants, la T_g vient se dissimuler dans le signal endothermique de fusion, comme le montre la figure 2.22a. Il est important de noter que les échelles ne sont pas exactement les mêmes pour les différentes courbes afin de mieux distinguer les phénomènes divers.

Chacun des graphiques 2.22a, 2.22b, 2.22c et 2.22d, montre distinctement un pic de vieillissement apparaissant après la température correspondant à la température de cuisson isotherme. Yu [130] met en évidence la dépendance du poids moléculaire du PES dans les mélanges époxy/PES sur l'apparition des pics de vieillissement. La température de vieillissement est notamment importante dans ce type de mélange [34] du fait de la manifestation du vieillissement du PES et de celui du réseau époxy, bien que la contribution du PES s'estompe à des températures supérieures à 155°C. Le fait que le pic endothermique corresponde à la température de cuisson isotherme, et l'amplification du pic endothermique selon la durée de l'isotherme (voir figure 2.33) nous conforte cependant dans l'idée que celui ci est attribué seulement au vieillissement du réseau thermodurcissable.

2.4.2.2 Modélisation

La dépendance entre l'évolution de la température de transition vitreuse et l'avancement de la réaction est donné par la loi de Di Benedetto détaillée dans le paragraphe 1.3.2.2, dont l'équation générale est rappelée par l'équation suivante

$$\frac{T_g - T_{g_0}}{T_{g\infty} - T_{g_0}} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda) \alpha} \quad (2.16)$$

La T_{g_0} est identifiée avec précision sur plusieurs balayages à 10°C/min en DSC modulée (voir figure 2.5). Nous approximerons sa valeur à 2°C. La présence de la fusion aux alentours de 200°C nous empêche, comme nous l'avons dit précédemment, de déterminer clairement la valeur de la $T_{g\infty}$. A l'aide du logiciel Matlab une optimisation des paramètres λ et $T_{g\infty}$ est réalisée en connaissant la valeur de la T_{g_0} et l'évolution de la température de transition vitreuse selon différentes valeurs de α . La courbe de modélisation tracée sur la figure 2.23 est obtenue. Les valeurs finales sont regroupées dans le tableau 2.13.

T_{g_0} (°C)	$T_{g\infty}$ (°C)	λ
2	215,5	0,4792

TABLE 2.13 – Valeurs de la loi de Di Benedetto

Les valeurs de λ et de la $T_{g\infty}$ concordent finalement avec celles des travaux de Msallem & al [114] sur le même type de résine, puisque la valeur de 0,551 est attribuée à λ pour une valeur de transition vitreuse infinie proche de 215°C.

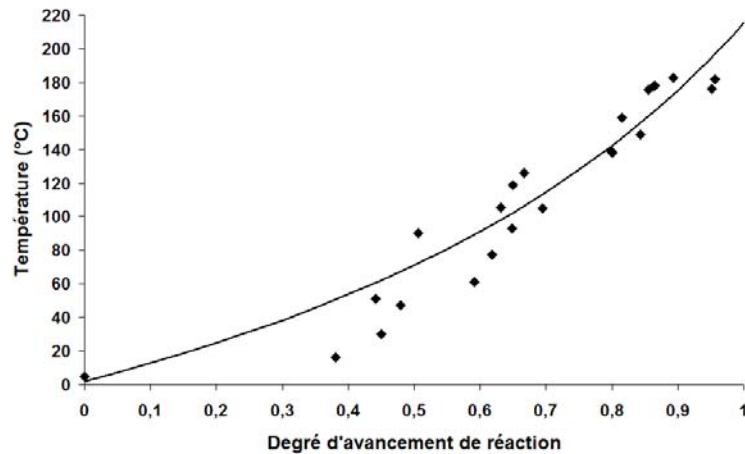


FIGURE 2.23 – Modélisation de l'évolution de la Tg en fonction de α

Il est à noter que la méthode de Pascault et Williams [131] basée sur l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température permet également d'accéder à la valeur du paramètre λ du modèle. Néanmoins, des mesures précises de Cp sont nécessaires, et c'est pour cela que la méthode faisant intervenir l'optimisation numérique du paramètre λ a été préférée.

2.4.3 Viscosité et gélification

La viscosité de la résine M21 est analysée à l'aide d'un rhéomètre HAAKE MARS Rheometer II (figure 2.24). Les géométries plan/plan utilisées ont un diamètre de 20 mm, diamètre qui permet de mesurer des viscosités comprises entre 0,1 et 10⁶ Pa.s.



FIGURE 2.24 – Rhéomètre Haake Mars utilisé pour les mesures rhéologiques isothermes et dynamiques

Le rhéomètre applique au plateau supérieur un mouvement sinusoïdal de fréquence fixée $f = 0,1$ Hz, et de déformation imposée $\gamma = 5\%$. Le couple et le déphasage sont mesurés, afin d'obtenir les composantes visqueuses G'' et élastique G' de la viscosité complexe η^* . Les mesures en cisaillement oscillatoire imposé sont préférées à celles réalisées sous contrainte imposée. Il est en effet possible d'imposer une déformation au matériau lorsqu'il est dans

un état liquide mais aussi dans un état caoutchouteux et même vitreux contrairement à la contrainte.

2.4.3.1 Sollicitation isotherme

Les mesures de viscosité sous conditions isothermes sont réalisées à 160, 170, 180 et 190°C et ont en partie été réalisées à l'aide du travail de Ledru [102]. Il est difficile d'augmenter la température des essais (c'est à dire de faire des mesures au delà de 190°C) car la viscosité augmente trop rapidement durant la période de stabilisation en température nécessaire à notre équipement avant d'effectuer nos mesures.

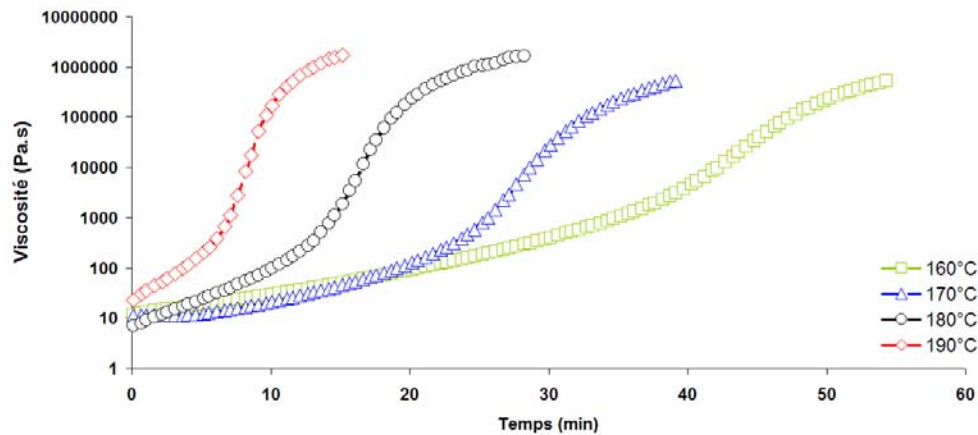


FIGURE 2.25 – Evolution de la viscosité isotherme

La viscosité de la résine est à l'origine relativement faible (environ 10 Pa.s) puis augmente avec le temps et l'avancée de la polymérisation (figure 2.25). Au bout d'un intervalle de temps variable dépendant de l'isotherme considérée, la viscosité du polymère augmente de plus en plus rapidement. Cette variation est attribuée au phénomène de gélification et déterminée par l'intersection des modules G' et G'' , ce qui correspond globalement à mesurer le début de l'augmentation de viscosité.

Température (°C)	$t_{gel}(min)$
160	45
170	28
180	16
190	8

TABLE 2.14 – Temps de gel pour les essais isothermes

L'ensemble des résultats de gélification isotherme est regroupé dans le tableau 2.14. Le degré d'avancement du gel noté α_{gel} est déterminé en traçant l'évolution de la viscosité en fonction de l'évolution du degré d'avancement de réaction (voir figure 2.26). La valeur de $\alpha_{gel}=0,36$ correspond à celle identifiée par Ledru [102].

D'autres méthodes de détermination des points de la courbe de gélification existent, notamment en déterminant le croisement des courbes de la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$ à différentes fréquences dans le cas de l'utilisation d'un rhéomètre à plateau.

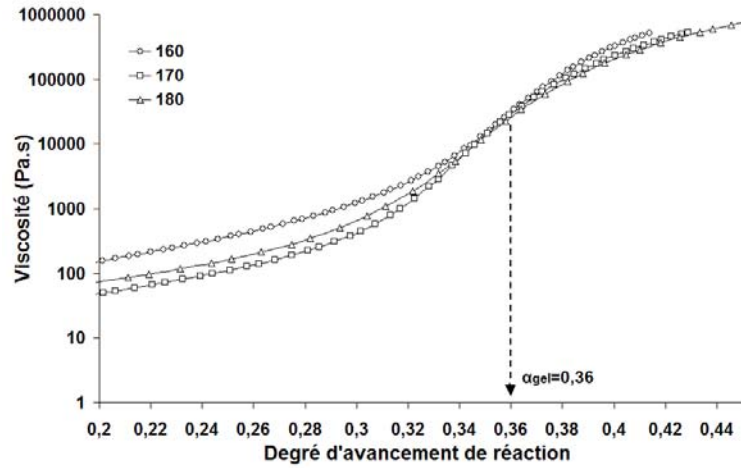


FIGURE 2.26 – Détermination du degré de gel

2.4.3.2 Sollicitation dynamique

Les vitesses d'essais allant de 1°C/min à 50°C/min sont étudiées, et ici encore le fonctionnement de la machine est rapidement limité et ne permet pas de réaliser des essais à vitesses plus importantes (figure 2.27). Les valeurs de gélification sont déterminées en relevant l'in-

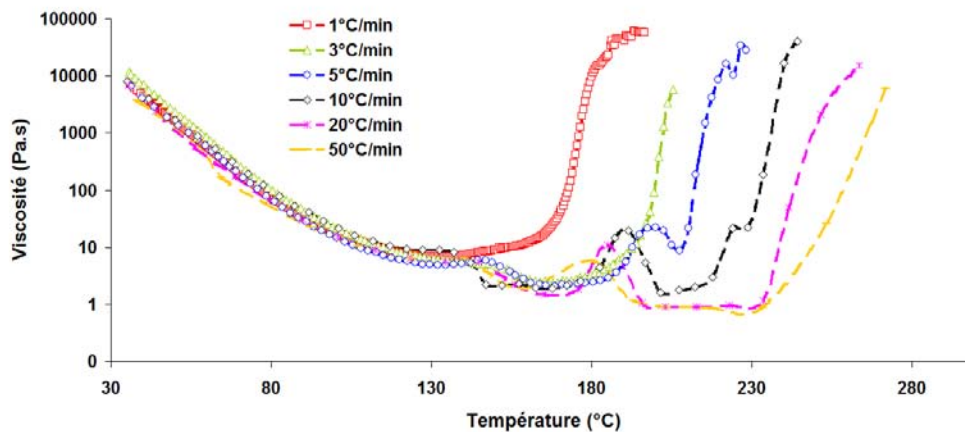


FIGURE 2.27 – Evolution de la viscosité dynamique

tersection entre les modules élastiques et visqueux G' et G'' lors de l'augmentation de la viscosité et reportées dans le tableau 2.15. Plus la vitesse est importante, plus l'inertie est grande, ce qui fait qu'à 1°C/min la matière a plus le temps de s'organiser en fonction de la température à laquelle elle est soumise qu'à 50°C/min. Ceci explique l'augmentation des valeurs de gélification avec la vitesse de chauffe.

Pour des mesures dynamiques, la température de gel a plus de signification que le temps de gel qui dépend de la température initiale de l'essai. Les températures initiales sont fixées à 30°C pour ces essais. La résine est conservée au congélateur et décongelée 24h avant chaque essai et garde cependant un aspect caoutchoutique, un peu comme un chewing-gum à température ambiante, d'où une valeur particulièrement importante de la viscosité.

Avant la gélification, des pics et des décrochements apparaissent sur les courbes rhéologiques. Les évolutions correspondantes des modules G' et G'' sont disponibles sur la figure

2.4. Évolution des transitions de la résine : construction de diagrammes Temps Température Transformation

Vitesse de chauffe (°C/min)	$T_{gel}(^{\circ}C)$	$t_{gel}(min)$
1	180	160
3	207	62
5	215	39
10	240	22
20	263	12
50	271	5

TABLE 2.15 – Temps et températures de gel pour différentes vitesses de chauffe

2.29 et montrent que l'apparition de ces phénomènes est reproductible. A l'inverse du gel, ils semblent diminuer avec l'augmentation de la vitesse de chauffe ce qui ne concorde pas avec une évolution fonction de l'importance de l'inertie thermique. Un balayage rhéologique à 10°C/min est comparé à un balayage DSC modulée sur la figure 2.28. Le premier phénomène

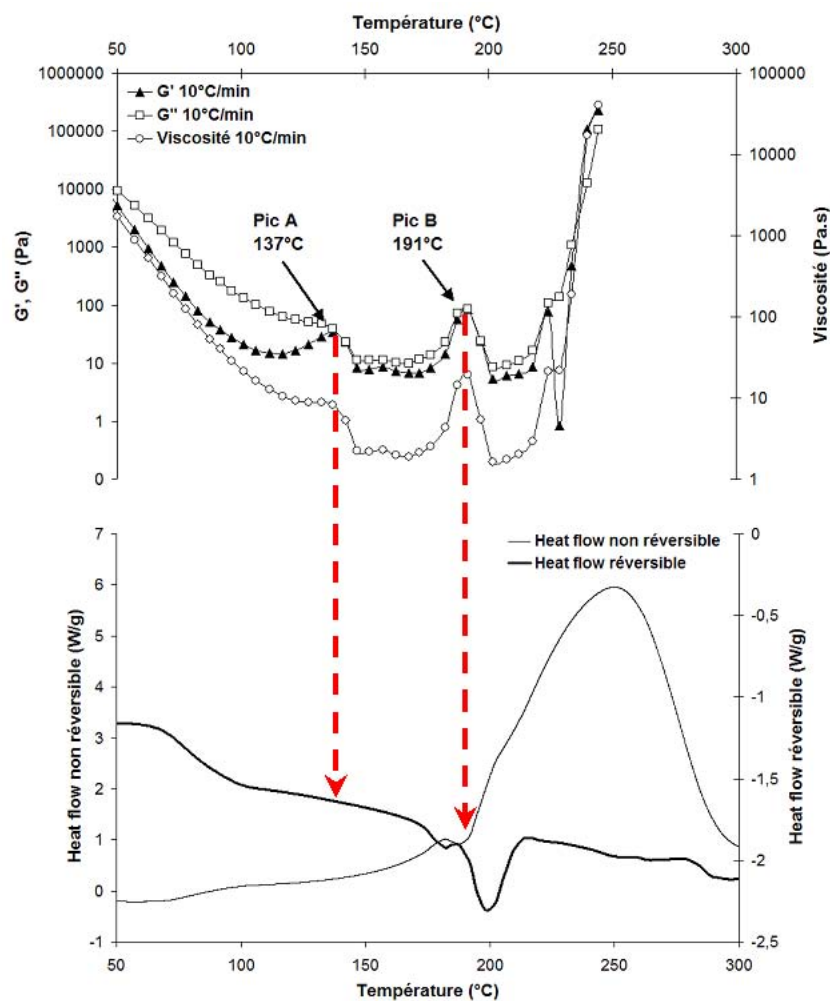


FIGURE 2.28 – Comparaison entre DSC modulée et viscosité dynamique à 10°C/min

(pic A) apparaît entre 137°C et 153°C, et se traduit par un pic du module élastique G' et un décrochement plus amorti du module visqueux G'' indiquant une stabilisation énergétique du système. A première vue, il ne correspond à aucun phénomène particulier en DSC sur cette plage de température à part le début de la polymérisation. Kim et Char [132] et Choe & al [133] observent un pic comparable pour des sollicitations rhéologiques isothermes, et l'attribuent à la séparation de phase du thermoplastique sous l'effet de la réticulation des

époxy et l'augmentation du poids moléculaire. La phase enrichie en thermodurcissable voit alors sa vitesse de réaction augmenter et induit une augmentation de la viscosité. Une fois cette quantité consommée, le système se retrouve à l'équilibre, et la viscosité continue de descendre pour atteindre son minimum. Les observations réalisées en microscopie électronique à balayage environnemental en annexe E pourraient expliquer ces constatations.

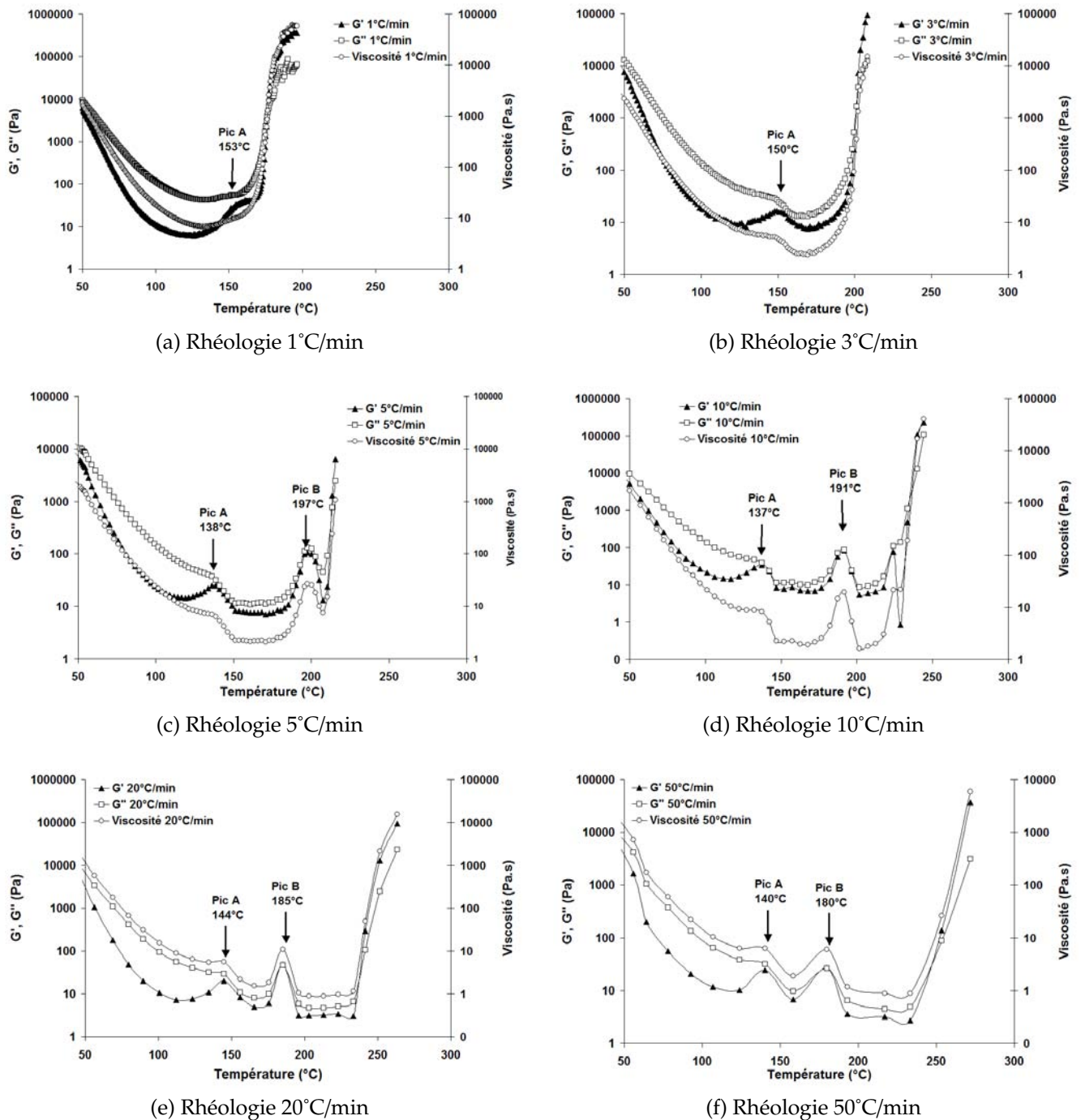


FIGURE 2.29 – Comparaison des différents viscosités dynamiques

Le second phénomène (pic B) apparaît pour des vitesses de chauffe impliquant une gélification suffisamment haute. Bien que le nombre de points soit moins importants pour les vitesses les plus rapides, l'aire du pic diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. La comparaison avec la courbe de MDSC à 10°C/min pourrait indiquer que ce pic correspond au début du pic de fusion des thermoplastiques, ce qui pourrait mettre en évidence une li-

bération de fonction amides dans la matrice d'époxy et donc une augmentation de viscosité conséquente de la vitesse de réaction. Comme pour le pic (A), il est envisageable que la consommation rapide des polyamides induise finalement une baisse de la vitesse de polymérisation et de la viscosité avant d'entamer la phase de gel. Si les évolutions des modules G' et G'' sont cohérentes pour le pic (A), le phénomène est beaucoup plus prononcé pour le pic (B). Des incertitudes résident néanmoins sur l'explication des évolutions similaires de G' et de G'' qui tendrait à montrer le comportement élastique induit par ce phénomène.

2.4.4 Construction des diagrammes TTT

Les données de caractérisation et de modélisation sont regroupées pour la construction de diagrammes Temps Température Transformation isothermes (figure 2.30) et dynamiques (figure 2.31). Les valeurs de dégradation et de gel sont interpolées afin de généraliser leur évolution, bien que la dégradation isotherme soit supposée négligeable pour des températures voisines de 200°C. Les courbes d'isoconversion en couleur représentent l'évolution de du degré d'avancement de réaction en fonction du temps et de la température.

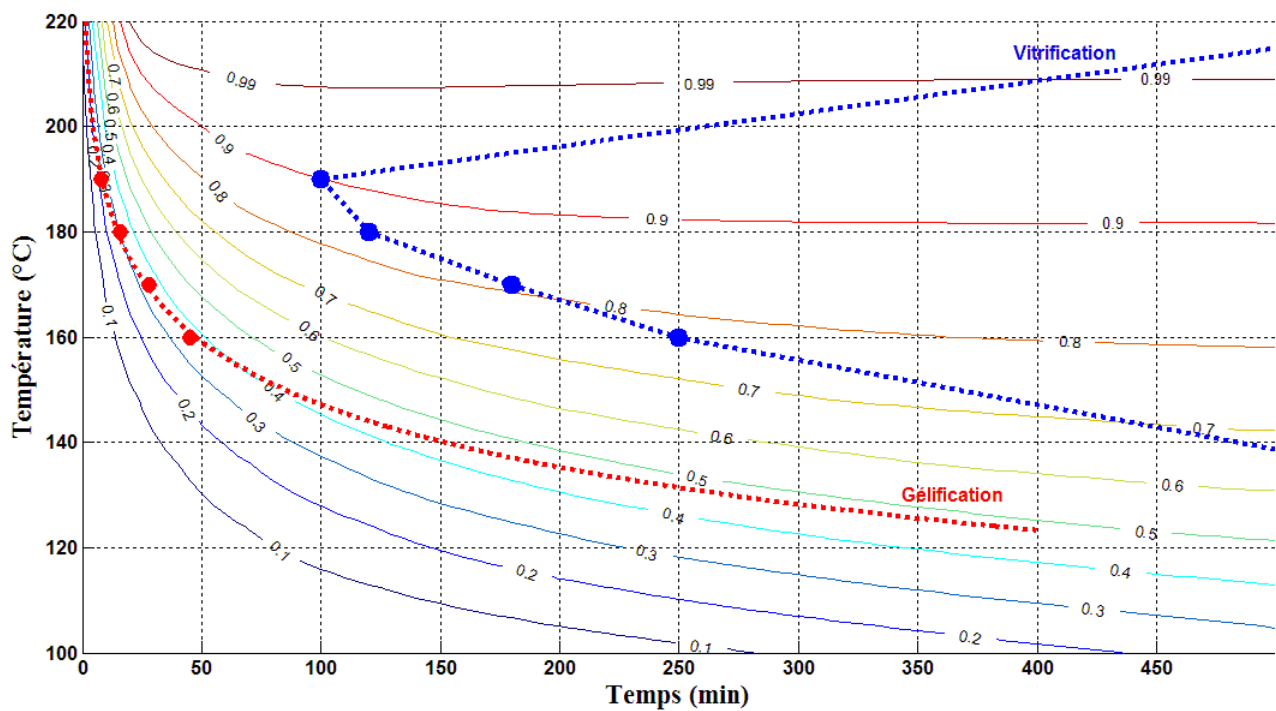


FIGURE 2.30 – Diagramme TTT isotherme de la résine M21

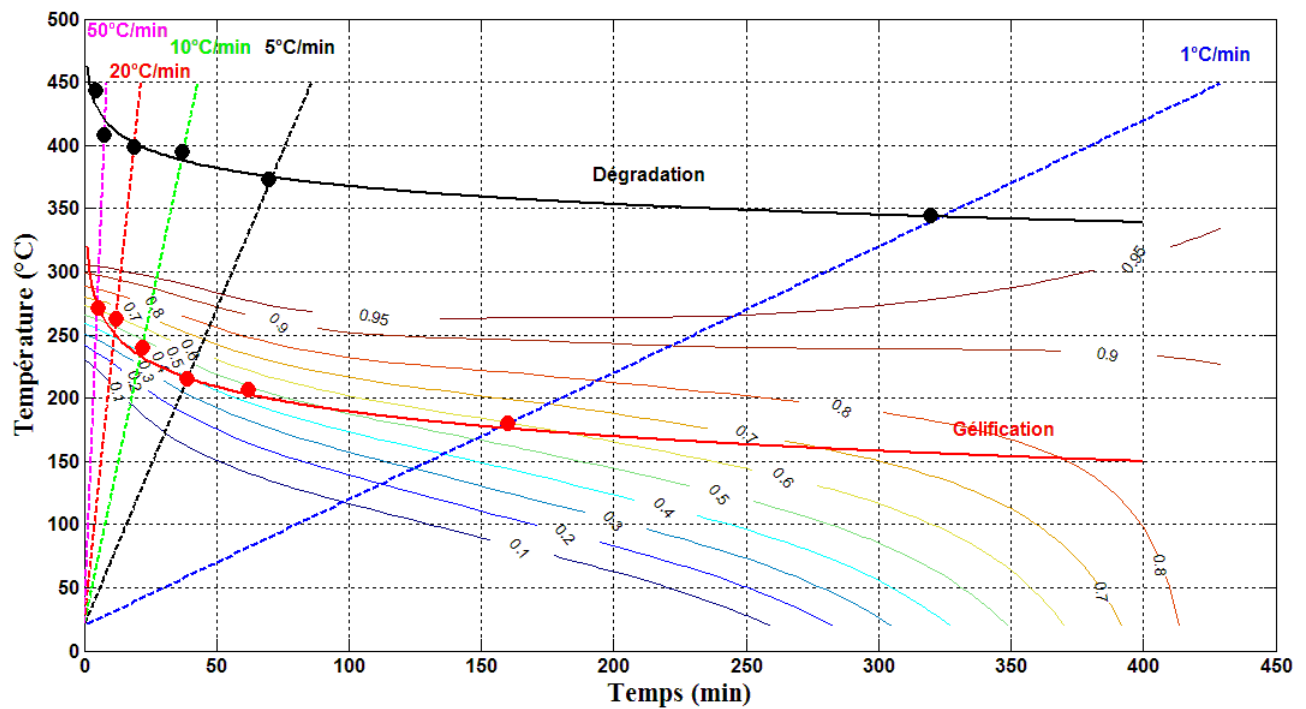


FIGURE 2.31 – Diagramme TTT dynamique de la résine M21

2.5 Étude complémentaire du système

Pour estimer avec plus de précision la valeur H_{tot} donnée au paragraphe 2.2.2, la DSC modulée a été utilisée en exploitant le signal non réversible (figure 2.32). La réaction de polymérisation sera alors exclusivement reportée sur le signal non réversible du thermogramme.

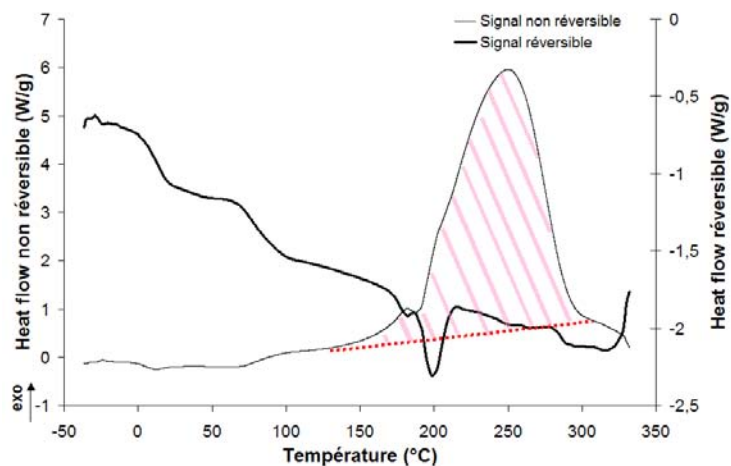


FIGURE 2.32 – Balayage DSC modulée 10°C/min période 60s amplitude 1°C de la résine M21

L'intégration du pic exothermique du signal non réversible dévoile une enthalpie totale de polymérisation de 475,8 J/g, notée $H_{tot_{MDSC}}$. Cette valeur, qui est plus importante que $H_{tot_{DSC}}$, prend en compte uniquement les phénomènes liés à la polymérisation, sans être altérée par les transitions thermocinétiques détectées sur le signal réversible. Par ailleurs, il est à noter

l'augmentation de la capacité calorifique entre le début et la fin du pic. Les propriétés thermiques du composite M21/T700 seront étudiées plus en détail dans le chapitre 3.

Le calcul de l'enthalpie totale de réaction de cette manière est toutefois délicat car nous admettons que la fusion des polyamides n'occasionne aucune réaction supplémentaire autre que la réaction époxy/amine initiale. Le fournisseur de la résine préconise un cycle de polymérisation de 2h à 180°C, soit 10°C en dessous de la température de fusion des particules de polyamides, l'enthalpie totale ainsi mesurée peut donc surestimer l'enthalpie de polymérisation du système époxy/amine.

2.5.1 Réaction de polymérisation à $T < T_f$

Afin de s'intéresser à l'influence de la fusion du polyamide sur la cinétique de la polymérisation de la résine M21, des essais isothermes de durées variables sont réalisés à 190°C. Comme cela a été démontré, cette fusion se manifeste par un pic endothermique (pic (3) sur la figure 2.5) à 195°C. Ces essais sont ensuite suivis d'un balayage en température complémentaire à 10°C/min par DSC modulée (figure 2.33). Pour rendre les différents graphiques comparables, les signaux réversibles et irréversibles des quatre températures isothermes ont été recalés, et la plage de température est réduite à l'intervalle [100-300]°C au lieu de [20-300]°C.

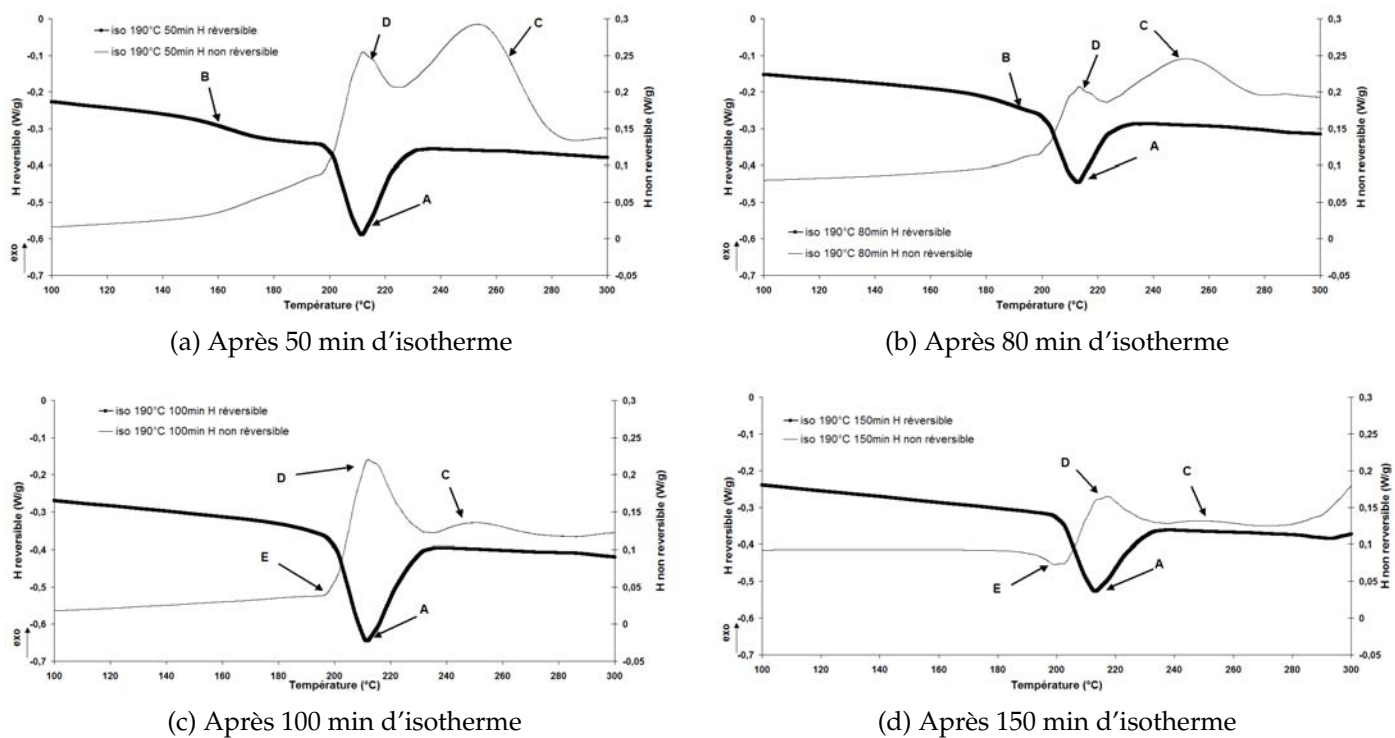


FIGURE 2.33 – Balayage résiduel MDSC à 10°C/min de résine M21 après cuisson isotherme à 190°C

En s'intéressant plus précisément à la polymérisation résiduelle, l'étude du signal réversible montre (Figure 2.33) que la fusion du polyamide (A) intervient dans tous les cas à température fixe; les isothermes sont réalisés sous la T_f et la fusion n'a effectivement pas encore eu lieu. La manifestation de la transition vitreuse du système (B) est clairement détectable après l'isotherme de 50 minutes lorsque le degré d'avancement n'est pas encore trop élevé. Elle évolue au cours de la réticulation depuis la T_{g0} vers la T_g , si bien qu'après l'isotherme de 80 minutes la T_g rejoint progressivement la température de fusion, pour finalement ne plus être

délectable après l'isotherme de 100 et 150 minutes. En effet, la manifestation de la transition vitreuse est noyée dans le pic endothermique de fusion.

Sur le signal irréversible, le thermogramme fait apparaître deux pics exothermiques distincts. Le pic (C) correspond à la réaction de polymérisation du système époxy/amine et décroît donc avec l'importance de la polymérisation durant l'isotherme (figure 2.33d), alors que (D) garde une intensité relativement constante pour chaque essai. De plus (D) apparaît dans tous les cas de façon corrélée au pic de fusion du polyamide, ce qui semble valider l'hypothèse que le pic (D) correspond à une réticulation du polyamide semi-cristallin après fusion. La concordance entre les débuts et fins de ces pics respectivement sur les signaux réversibles et non réversibles, indique par ailleurs que cette réaction est presque instantanée, ce qui adhère avec l'hypothèse d'un excès d'époxy dans le système M21. Cette hypothèse d'une réaction époxy/polyamide est cohérente par rapport aux résultats de Lennon & Al. [50] qui montrent que cette réaction intervient effectivement dans les mélanges époxy/amine/polyamides dès lors que la fusion des particules de polyamide est franchie.

2.5.2 Réaction de polymérisation à $T > T_f$

Des essais isothermes sont réalisés à 210°C, soit au dessus de la température de fusion du système de nodules thermoplastiques polyamides, puis sont suivis d'un balayage résiduel à 10°C/min en DSC modulée en température. La figure 2.34, qui représente le thermogramme du balayage résiduel, montre l'absence d'un pic de fusion qui était situé aux alentours de 200°C lors des essais précédents. Cela concorde avec les hypothèses émises pour les observations à $T < T_f$, et signifie que dès la fusion des cristallites de polyamides au début de l'isotherme, il se produit une réaction entre les fonctions époxy libres et les bouts de chaînes de polyamides fondues. L'unique pic exothermique (C) du signal irréversible en est une preuve supplémentaire et sa présence et celle de la transition vitreuse (B) aux alentours de 130°C traduisent une réticulation importante du système lors de l'isotherme.

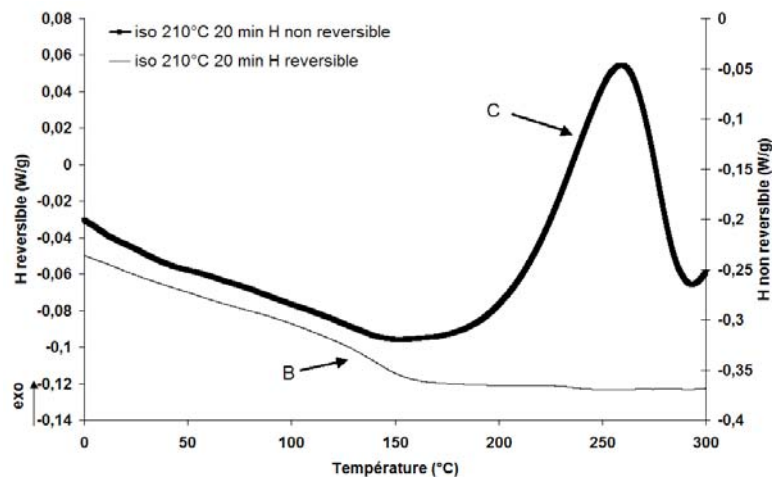


FIGURE 2.34 – Balayage résiduel MDSC à 10°C/min de résine M21 après cuisson isotherme à 210°C

2.5.3 Enthalpies de réactions

La présence d'une réaction époxy/polyamide mise en évidence sur la figure 2.33 est un facteur important pour la détermination de l'avancement de la réaction de polymérisation

Identification	$H_{tot_{DSC}}(J/g)$		$H_{tot_{MDSC}}(J/g)$		$H_{E/PA}(J/g)$		$H_{E/A}(J/g)$
	Signal DSC	total	Signal réversible MDSC	ir-réversible MDSC	Signal réversible MDSC	ir-réversible MDSC	$H_{tot_{MDSC}} - H_{E/PA}$
Valeurs	424,5	424,5	475,8	475,8	8,2	8,2	467,6

TABLE 2.16 – Enthalpies de réactions du système

du système. L'enthalpie de la réaction supplémentaire époxy/polyamide, que nous noterons $H_{E/PA}$, doit en effet être retranchée à la valeur $H_{tot_{MDSC}}$, puisque cette dernière comprend les réactions époxy/amine et époxy/polyamide. Sur la figure 2.34, nous voyons que seule la réaction époxy/amine semble se dérouler après un isotherme à $T > T_f$.

La ligne de base des pics (B) et (C) de la figure 2.33 ne permet pourtant pas de distinguer les deux réactions et de déduire avec précision la valeur de l'enthalpie attribuée à la réaction époxy/polyamides (noté E/PA). Par conséquent une valeur moyenne de l'enthalpie de réaction E/PA est calculée en intégrant le pic résiduel du signal irréversible du thermogramme obtenu après un isotherme à 180°C durant 400 min, où la quantité d'époxy/amine n'ayant pas réagi demeure très faible. Cette valeur est rapportée dans le tableau 2.16 et semble concorder avec la quantité de polyamides en présence dans le système et en mesure de réagir avec les fonctions époxy libres, si tant est que l'on considère une quantité de polyamides constante et que les fonctions époxy soient en large excès dans le mélange. De plus, les mesures de dégradation du paragraphe 2.4.1.2 ne semblent pas mettre en évidence de dégradation de la résine pour un isotherme de 400 min à 180°C. Pour estimer l'avancement de la réaction époxy/amine au-delà de la température de fusion du polyamide, l'enthalpie de cette réaction, que nous noterons $H_{E/A}$, est donc simplement calculée en retranchant la valeur $H_{E/PA}$ à celle de $H_{tot_{MDSC}}$, puisque cette dernière comprend les réactions époxy/amine et époxy/polyamide.

2.5.4 Évolution de la température de fusion

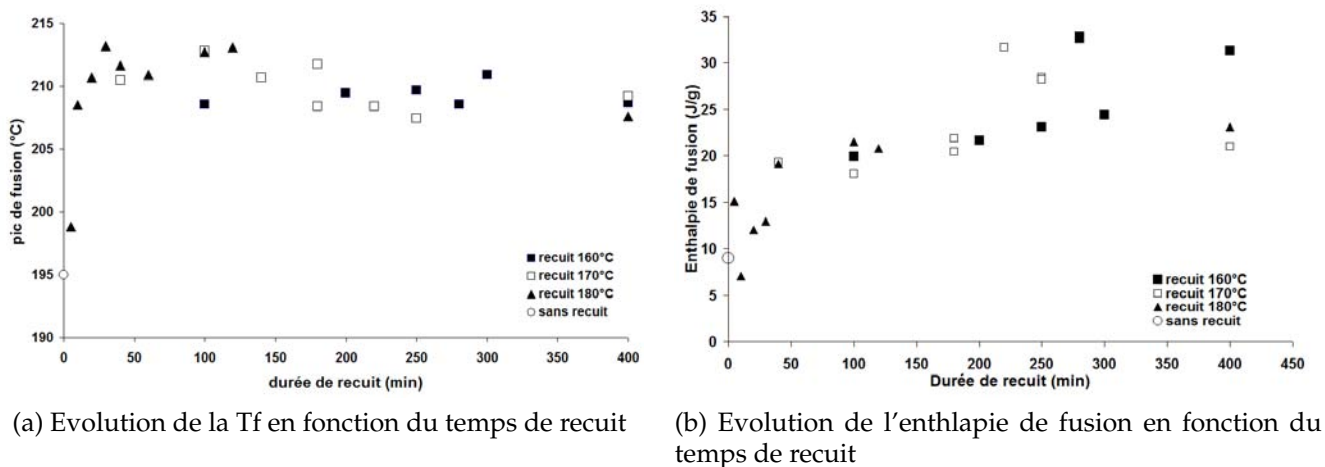


FIGURE 2.35 – Effet du recuit sur la température de fusion

Les relevés de la température de fusion du polyamide sur les thermogrammes du balayage résiduel font apparaître clairement que celle-ci augmente avec le temps de l'expérience

(figure 2.35a) indépendamment de la température de recuit du moment que celle-ci n'excède pas la valeur de la température de fusion initiale. A l'origine à 195°C environ, celle-ci se stabilise à une valeur finale moyenne de 210°C, dès lors que le temps d'isotherme dépasse des temps relativement courts. Une étude plus fine à 180°C met en évidence qu'un recuit de 30 minutes semble suffire pour dépasser 210°C (figure 2.36).

Des observations similaires ont été faites par Gogolewski [134, 135] sur du polyamide 11 et 12. Cette évolution pourrait être le signe d'une relaxation structurale progressive des nodules de thermoplastiques au sein de la résine bien que l'établissement de liaisons intermoléculaires pourraient aussi affecter directement la température de fusion. Cependant l'un des effets les plus connus de traitement thermique à proximité de la température de fusion initiale sur les matériaux semi-cristallins reste l'augmentation de la cristallinité et de la taille des entités cristallines [136, 137]. La figure 2.35b montre que l'enthalpie de fusion du pic semble augmenter avec la durée de recuit, mais ces mesures sont rendues difficiles compte tenu de la proximité de la T_g et de la température de fusion pour des degrés de cuisson importants et de la réactivité époxy/polyamide fondus. Cette évolution de la phase cristalline aux dépens de la phase amorphe pourrait impacter la manifestation thermique de la transition vitreuse [138], mais bien que cela n'ait pu être démontré, le fait que la T_g augmente continûment durant le temps de cuisson nous amène à penser que la réaction époxy/amine n'interagit pas avec le phénomène de recuit lié à l'évolution du pic de fusion puisque celle-ci se stabilise autour d'une valeur limite.

Bien que difficile à vérifier, la forte réactivité du système et la formation possible de liaisons intermoléculaires polyamide-époxy pourrait amener une rigidité supplémentaire du système et un décalage en température conséquent. Par ailleurs, la figure 2.5 montre une augmentation du C_p au cours de la polymérisation et donc une baisse de la conduction thermique qui pourrait aussi valider ces observations.

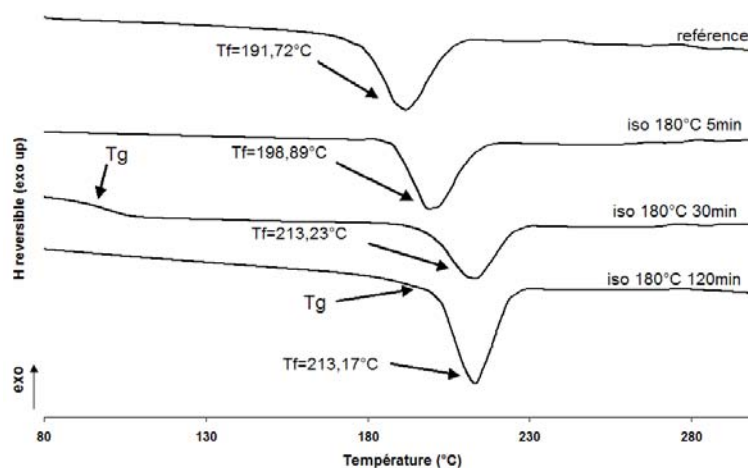


FIGURE 2.36 – Evolution de la fusion en fonction de la durée d'isotherme à 180°C

Finalement, la connaissance de l'évolution de la température de fusion du polyamide en fonction du temps de recuit nous permet donc d'envisager des cycles de cuisson optimisés à haute température au cours desquels les nodules ne seront pas fondus et où l'on devrait logiquement préserver les propriétés mécaniques (ténacité) du matériau final.

2.5.5 Étude de la recristallisation

Comme les observations précédentes mettent en évidence un réseau cristallin sensible à la température et une réactivité des cristallites fondus importante, nous pouvons nous attendre à des comportements différents suivant l'état du système et l'avancée de la réticulation.

Dans un premier temps, afin d'étudier ce phénomène dans un réseau non réticulé, un échantillon de résine non cuit est soumis à une rampe de chauffe à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 210°C afin de garantir le passage complet de la fusion. Cette étape est suivie d'un refroidissement jusqu'à -40°C à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Comme détaillé dans la figure 2.37, la T_g initiale ainsi que la température de fusion sont bien visibles. Dès le début de la rampe de refroidissement, un pic caractéristique exothermique atteste d'une recristallisation des polyamides fondus quelques minutes plus tôt. L'enthalpie de fusion, dont la valeur atteint $7,046\text{ J/g}$, comparée à l'enthalpie de recristallisation ($4,126\text{ J/g}$) démontre que tous les cristallites fondus n'ont pas recristallisés. Nous pouvons supposer que lorsque la résine est soumise à un temps long à l'état fondu, la réaction époxy/polyamide limite la mobilité des cristallites fondus les empêchant ainsi de retrouver un état cristallin. La figure 2.34 confirme cette hypothèse, puisque aucune température de fusion n'est observée sur le balayage résiduel d'un isotherme long au dessus de la température de fusion. Dans ce cas précis, le réseau de la résine affiche une densité de réticulation importante et les polyamides semi cristallins fondus ont réagi avec les époxy.

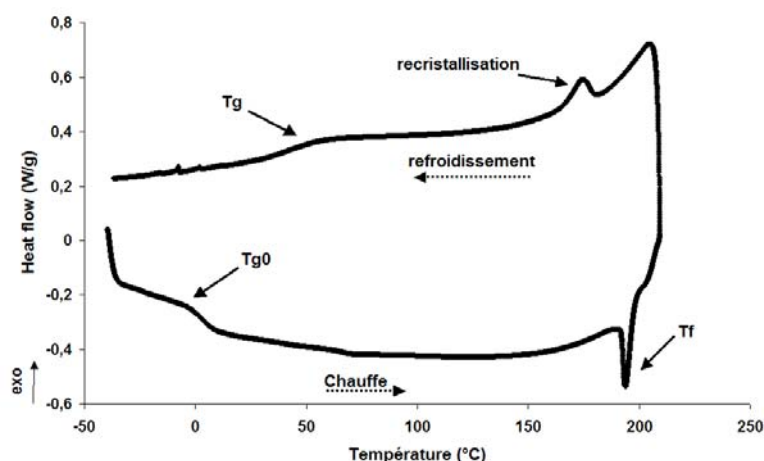


FIGURE 2.37 – Mise en évidence de la recristallisation des cristallites de thermoplastique

Mais qu'en est-il du phénomène de recristallisation dans un réseau hautement réticulé ? Pour cela nous faisons subir à un échantillon de résine un isotherme de 4h à 180°C afin d'atteindre un degré d'avancement de 90% environ. Dès la fin de cette étape, notée (A) sur la figure 2.38, s'en suit une montée rapide à 225°C (étape (B)), soit largement au dessus de la fusion. Sans surprise, un pic de fusion est observé au cours de la montée en température et l'enthalpie de fusion est mesurée pour une valeur de $18,16\text{ J/g}$. Cette valeur concorde avec les observations d'une augmentation de la cristallinité durant les recuits au voisinage de la température de fusion. Il s'en suit une rampe de refroidissement à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à -40°C (étape (C)) puis un balayage résiduel à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 300°C où nous observons successivement une recristallisation puis une refusion des cristallites.

L'enthalpie de recristallisation est bien moins importante que celle de la fusion de l'étape (B) ($4,95\text{ J/g}$), ceci étant probablement dû à la réaction entre les cristallites fondus et les fonctions époxy vacantes, ainsi qu'à la vitesse de refroidissement peut être trop élevée pour permettre

une recristallisation importante. L'enthalpie de fusion du balayage résiduel de l'étape (D) est mesurée à 5,61 J/g, soit une valeur légèrement plus élevée que celle de la recristallisation. Il est possible que la phase de refroidissement et le début de la phase de remontée en température aient engendré une densification de la phase recristallisée.

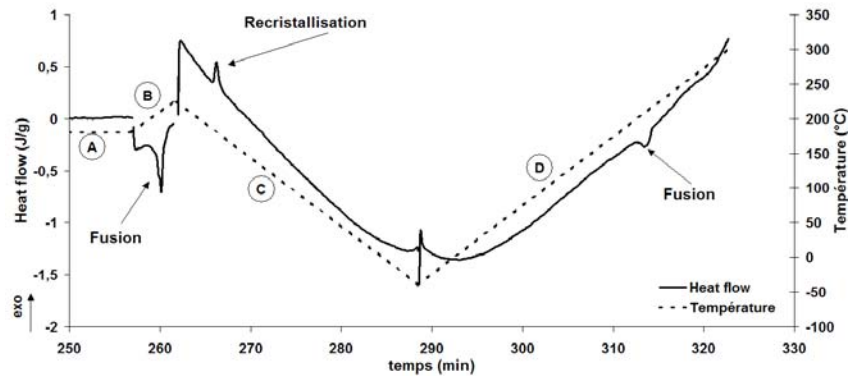


FIGURE 2.38 – Mise en évidence de la recristallisation des cristallites de thermoplastique

En somme, ces observations montrent que l'avancée de la réticulation du réseau n'a pas d'influence sur les phénomènes de fusion et de recristallisation des polyamides, puisque quel que soit l'état du réseau la recristallisation est possible. Celle-ci reste cependant dépendante de la réaction époxy/polyamides fondus qui ne recristalliseront plus dès lors que la réaction aura eu lieu.

2.6 Conclusions

Si la constitution de la résine M21 n'est pas connue dans sa totalité, sa caractérisation révèle un comportement complexe. La réaction auto-catalytique de réticulation est modélisée à l'aide du modèle de Kamal et Sourour, et en tenant compte de la dispersion des résultats des campagnes expérimentales une approche intéressante de l'estimation du degré de cuisson est proposée. Pourtant, quelques zones d'ombre subsistent par rapport à l'état de diffusion du système qui ne nécessite a priori pas de facteur de modélisation supplémentaire. En couplant cette modélisation à une caractérisation des transitions, les diagrammes Temps Température Transformation offrent une cartographie complète des états de la résine.

Une étude plus précise du système révèle que certaines hypothèses de départ s'avèrent erronées. Si une étude microscopique rapide semble indiquer que la morphologie finale de la résine n'est constituée que de nodules de polyamides dans une matrice époxy, les analyses rhéologiques montrent qu'une séparation de phase du PES est possible aux alentours de 150°C. De plus, ces mêmes nodules de polyamides sont amenés à rentrer en jeu dans la réaction de polymérisation avec les époxy du moment que la température de fusion est franchie. L'analyse globale est rendue difficile par l'estimation de l'enthalpie totale de polymérisation qui devrait donc tenir compte de cette réaction en fonction de la proximité de la température de cuisson et de la température de fusion. Néanmoins, l'enchevêtrement des différents phénomènes et des conditions de modélisation amènent à considérer en connaissance de cause le problème dans sa globalité en conservant la valeur d'enthalpie totale moyenne de 424,5 J/g comme référence cinétique.

Finalement, les diagrammes TTT démontrent que des cycles de cuisson à fortes dynamiques de chauffe sont possibles en tenant compte des transitions induites. Le décalage de la température de fusion devrait également permettre de polymériser à plus haute température en

préservant les particules de polyamide à l'état cristallin et les propriétés mécaniques du composite qu'elles induisent. Le chapitre suivant s'attachera à décrire les effets thermocinétiques des cycles de polymérisation sur des pièces composites avant de s'attarder sur l'optimisation de la cuisson.

Chapitre 3

Modélisation de la cuisson rapide : couplage thermocinétique par éléments finis

Sommaire

3.1	Approche numérique de la cuisson et couplage	78
3.2	Propriétés thermiques du matériau et hypothèses	80
3.2.1	Moyens de mesures	80
3.2.2	Propriétés thermiques des fibres	80
3.2.3	Évolution de la masse volumique	81
3.2.4	Mesure de la chaleur spécifique C_p	82
3.2.5	Mesure de la conductivité thermique λ	85
3.2.6	Flux thermique	87
3.3	Couplage thermocinétique par éléments finis	89
3.3.1	Démarche générale	89
3.3.2	Géométrie et Maillage	90
3.3.3	Hypothèses et conditions initiales	91
3.3.4	Calcul des caractéristiques matériau	91
3.3.5	Résolution thermocinétique	92
3.4	Validation du modèle	93
3.5	Sensibilités	94
3.5.1	Sensibilité au pas de temps	94
3.5.2	Sensibilité à l'épaisseur	95
3.5.3	Sensibilité liée à la vitesse de chauffe	98
3.5.4	Étude paramétrique	100
3.6	Conclusions	103

Introduction

Le chapitre précédent a montré que les modèles cinétiques et notamment celui de Kamal et Sourour permettaient une modélisation performante de la polymérisation de la résine M21. L'intégration de coefficients de polymérisation prenant en compte la dispersion des résultats s'adapte bien à la problématique de la modélisation d'un procédé composite. Cependant cette étude ne traite que de la résine seule dans des conditions expérimentales de cuisson sur de petits échantillons, lors desquelles le système de chauffe n'est pas pris en compte.

Ce chapitre traite plus spécifiquement de la modélisation de la cuisson du composite appliquée à l'outillage Cage System de Roctool, et tient compte de la présence des fibres. La cinétique est source de chaleur tandis que le contrôle de la thermique régit la cinétique et représente le paramètre clé du contrôle du procédé. Le modèle s'attache donc plus particulièrement à décrire le couplage entre la thermique et la cinétique lors de la cuisson. Le but est en effet d'atteindre en chaque point de l'épaisseur d'une plaque son degré de cuisson et le champ de température afin de permettre une optimisation du contrôle du procédé.

Dans un premier temps, le premier paragraphe s'attache à mettre en évidence les problématiques de couplage pour la simulation de cuisson et présente les différentes solutions qui peuvent être apportées. L'état de l'art réalisé complète les couplages thermocinétiques par les considérations mécaniques qui peuvent être faites. Puis, l'identification des paramètres thermiques qui permettront la résolution de l'équation de la chaleur est abordée. Les différentes techniques utilisées aboutissent aux tendances de conductivité, de chaleur spécifique et de masse volumique du composite. La construction du code de calcul par éléments finis de la simulation thermocinétique est ensuite détaillée et complétée par une validation du modèle avec la comparaison de mesures expérimentales. Enfin, une étude paramétrique fonction des paramètres procédés et des grandeurs thermocinétiques utilisées met en évidence la complexité de la cuisson dans un cas où la dynamique de chauffe est importante.

3.1 Approche numérique de la cuisson et couplage

La construction du réseau thermodurcissable lors de la cuisson constitue un processus fortement exothermique pouvant engendrer une élévation de température à l'origine d'une dégradation du matériau, et d'hétérogénéité en terme de gradient thermique et de degré d'avancement. La maîtrise de la température durant la phase procédé est donc particulièrement importante, tant la réaction chimique de polymérisation est liée à la thermique. De nombreuses études portent sur cette problématique de couplage thermocinétique et de génération de chaleur au cours de la cuisson. Ces méthodes ne sont pas nouvelles et ont largement été utilisées ces 30 dernières années. Les échanges de température sont calculés à l'aide de l'équation de la chaleur (équation 3.1) bâtie sur l'équation de conduction de chaleur de Fourier et sur la loi de conservation de l'énergie sans transfert de masse.

$$\rho_c C_p \frac{\delta T}{\delta t} = \text{div}(\lambda_c(T) \text{grad}T) + \rho_m \Delta H_{tot} V m \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.1)$$

Différents paramètres thermochimiques rentrent en ligne de compte comme la masse volumique du composite ρ_c , la chaleur spécifique C_p , la conductivité λ_c , et l'enthalpie totale de polymérisation H_{tot} . La résolution de cette équation donne une nouvelle température à chaque instant et pilote l'équation de la cinétique de polymérisation. Le terme $\rho_m \Delta H_{tot} V m \frac{d\alpha}{dt}$ prenant en compte l'exothermie de réaction correspond à un terme source dans l'équation

de la chaleur [139]. Le terme cinétique est calculé à l'aide d'un modèle de type Kamal et Sourour comme cela est abordé dans le chapitre précédent. Cette modélisation permet de suivre l'évolution de l'homogénéité en température et de degré d'avancement au sein du matériau soumis à un cycle donné.

Dans la littérature, la majorité des travaux présente une utilisation de paramètres thermo-chimiques C_p et λ constants. C'est le cas de Loos et Springer [92] et Bogetti et Gillespie [93] ou de travaux plus récents comme Li & al [106] ou encore Cheug & al [98]. Si Yi [94] utilise lui aussi des coefficients constants, il émet l'hypothèse que ceux-ci dépendent certainement de l'avancement de la réaction et de la température. Effectivement, au cours de la cuisson la structure du matériau évolue. Par conséquent les différentes propriétés thermophysiques changent aussi en fonction de la température et donc de l'avancement de la réaction de réticulation.

Les mesures thermiques de Bailleul [121, 122, 140] amènent à considérer une variation linéaire fonction de la température. La dépendance liée au degré d'avancement est modélisée par une loi des mélanges entre l'état cuit et l'état non cuit de la résine. Nzihou & al [141] utilisent également une évolution linéaire de la chaleur spécifique en fonction de la température dans le cas de la cuisson de thermodurcissables. Bezhab [142] fait de même en s'intéressant à la modélisation de la cuisson de composites à renforts naturels. La connaissance de ces évolutions, qui sont intrinsèques au matériau et ne dépendent que de la composition chimique de la résine, est indispensable pour l'évaluation des échanges thermiques au sein de la pièce.

En dehors de ce couplage entre la chimie et la thermique, la réaction de réticulation produit un durcissement de la résine. A ce processus, qui peut être vu comme la création d'un nouveau matériau d'un point de vue structural, s'ajoute l'augmentation des propriétés mécaniques de la résine et révèle la composante mécanique de la réaction. De plus, la réaction chimique induit une augmentation de la densité macromoléculaire au passage de l'état liquide à l'état solide. Comme à tout changement de phase, il se produit une variation volumique qui se traduit dans le cas des matrices thermodurcissables par une contraction volumique [143]. Ce retrait chimique, accompagné par le retrait physique dû aux variations de dilatation des matériaux durant la cuisson, semble lié à l'avancement de la réaction et occasionne l'apparition de contraintes internes de cuisson [87, 144]. La cuisson se résume donc à une considération globale des interactions entre les phénomènes chimiques, mécaniques, et bien entendu thermiques.

Le travail de Jugla [145] met en application ces hypothèses en complétant le couplage par un terme de diffusion cinétique. Rappelons le, à la vitrification se produit le passage vers un état de diffusion des espèces réactives, et un ralentissement de la vitesse de polymérisation. L'exploitation de cette simulation réalisée avec le logiciel Abaqus reste néanmoins délicate, car elle nécessite l'utilisation de paramètres peu courants. Rabearison [146, 65] se base sur ces travaux pour modéliser le couplage thermocinétique et mécanique de la cuisson d'une résine époxy à l'aide d'Abaqus. La diffusion est également prise en compte mais à travers le modèle cinétique. L'étude récente de Msallem [111] vise à appliquer ce type de simulation à l'estimation de contraintes internes durant la production de préimprégnés aéronautiques. D'autres approches ont été proposées dans le cas du procédé RTM par Ruiz et Trochu [147] tandis que Ghazali & al [148] posent les bases de la modélisation thermo-chimique pour l'application de la cuisson rapide.

Ainsi, c'est en s'appuyant sur cet état de l'art que le travail suivant s'attache plus particulièrement à la résolution thermocinétique de la cuisson du composite M21T700 dans le cadre de la cuisson rapide.

3.2 Propriétés thermiques du matériau et hypothèses

3.2.1 Moyens de mesures

L'ensemble des mesures de conductivité et de capacité calorifique sont réalisées sur des échantillons de résine non renforcée, en considérant celle-ci comme un matériau isotrope et homogène. Les caractéristiques des fibres sont issues des données du fournisseur puisqu'il n'a pas été possible de caractériser des fibres vierges et non imprégnées de résine dans le cadre de ce travail.

3.2.1.1 La DSC modulée en température

Le flux de chaleur dégagé lors d'un essai dynamique en DSC est directement lié à la chaleur spécifique d'un échantillon comme le montre l'équation 3.2. La chaleur émise Q est liée à la masse, au C_p et à la variation de température. Les variations du C_p sont directement disponibles en DSC modulée, et il est également possible de découpler les effets réversibles et non réversibles du signal global. Pourtant pour l'étude du C_p , la contribution des différents éléments de la résine n'est pas recherchée. Seul le signal total du C_p sera alors considéré.

$$\frac{dQ}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (3.2)$$

3.2.1.2 Le Hot Disc

Cette méthode, développée par le suédois Gustafsson [149, 150], permet d'accéder à quatre caractéristiques thermiques : la conductivité, l'effusivité, la diffusivité et la capacité thermique. La sonde, qui a la forme d'un disque, joue le double rôle de source de chaleur et de capteur de température, d'où la désignation « hot disc » ou « disque chaud ». Le capteur utilisé pour cette étude est représenté par la figure 3.1, et la sonde circulaire est visible à l'extrémité du dispositif. L'élément résistif est constitué d'un film de nickel de $10\mu m$ enrobé d'un film de 25 à $30\mu m$ de kapton comme c'est le cas ici, ou de $100\mu m$ de mica, et complété par un circuit sous forme de double spirale. C'est la variation de résistivité du nickel avec la température qui permet une mesure suffisamment précise de la température de la spirale grâce à une mesure de résistance dans un pont de Wheatstone [151].

D'un point de vue expérimental, le capteur est placé entre deux échantillons du matériau à étudier, les principales contraintes résidant dans les dimensions des particules du matériau qui doivent être largement inférieures au diamètre de la sonde. La résine M21 contient des nodules de thermoplastiques, mais leur taille ne dépasse pas $20\mu m$. La distance entre la sonde et les bords de l'échantillon doit également être supérieure à ce diamètre, qui peut varier entre un demi millimètre et quelques centimètres. Si la conductivité λ et la diffusivité a sont obtenues par mesure, la chaleur spécifique C_p est calculée selon l'équation 3.3.

$$C_p = \frac{\lambda}{\rho_{resine} a} \quad (3.3)$$

3.2.2 Propriétés thermiques des fibres

Les différentes propriétés des fibres sont tirées des fiches fournisseurs et regroupées dans le tableau 3.1. Ces valeurs sont supposées indépendantes de l'évolution de la température ou du

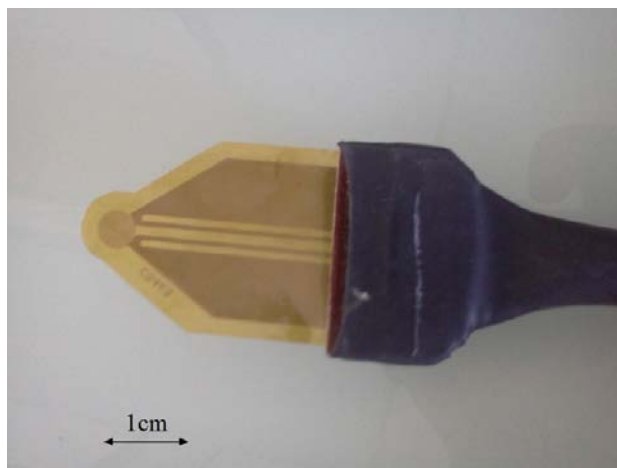


FIGURE 3.1 – La sonde Hot Disc

degré de conversion. A partir du préimprégné il est envisageable de réaliser une dégradation chimique ou thermique de la résine et de ne préserver que les fibres, et donc d'en mesurer les propriétés. Mais le traitement appliqué pourrait altérer les propriétés originelles, et par conséquent les données du fournisseur ont été conservées. La valeur de la masse volumique et de la chaleur spécifique ne change pas selon l'orientation des fibres, mais la conductivité n'est pas la même dans le sens long (fl) ou dans le sens travers (ft) des fibres.

ρ_f ($g.cm^{-3}$)	C_p ($J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$)	λ_{ft} ($W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$)	λ_{fl} ($W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$)
1,8	770	2,4	9,5

TABLE 3.1 – Propriétés des fibres T700 dans le composite

3.2.3 Évolution de la masse volumique

Des mesures de dilatométrie (TMA) et de perte de masse (ATG) sont réalisées sur un échantillon de résine seule suivant un cycle de cuisson de type autoclave et permettent d'accéder aux variations de volume et de masse durant la réticulation. Les résultats montrent qu'à la différence de la fiche constructeur qui attribue à la masse volumique de la matrice la valeur constante de $1,28 g.cm^{-3}$, celle-ci augmente avec la progression du degré de cuisson comme le montre la figure 3.2. Mijovic et Wang [152] décrivent l'évolution de la masse volumique comme une fonction du degré d'avancement.

Plus précisément, cette évolution est la conséquence de la contraction chimique de la résine et de l'évaporation des solvants lors du cycle dont les effets sont les plus importants dans les premiers instants. Pourtant moins de 2% de perte de masse sont constatés. Il est finalement assez délicat de modéliser cette évolution qui débute cependant bien aux alentours de la valeur du fournisseur, mais les valeurs se stabilisent durant la majorité de la cuisson au-delà de $1,33 g.cm^{-3}$. Par conséquent il a été choisi de fixer la masse volumique de la résine à la valeur moyenne de $1,335 g.cm^{-3}$.

La masse volumique du composite est calculée par une loi des mélanges (voir équation 3.4) entre la masse volumique de la résine et celle des fibres (voir tableau 3.1). La fraction volumique de fibres dans le préimprégné M21/T700 est fixée à **56,9%** par le fournisseur.

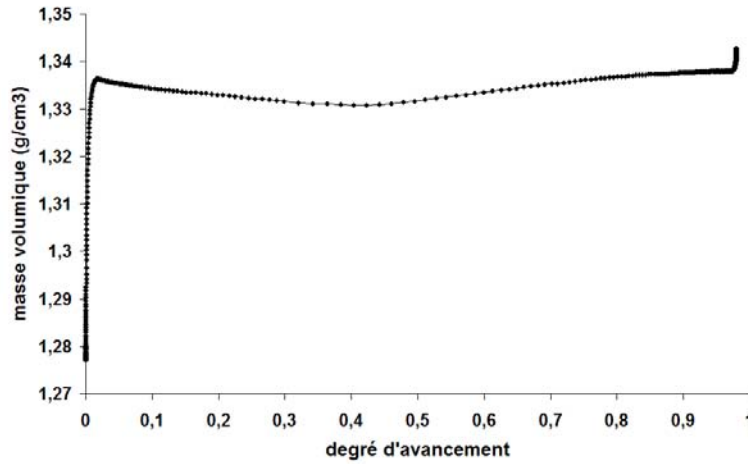


FIGURE 3.2 – Evolution de la masse volumique de la résine en fonction du degré de cuisson

$$\rho_{composite} = V_f \rho_{fibre} + (1 - V_f) \rho_{resine} \quad (3.4)$$

3.2.4 Mesure de la chaleur spécifique Cp

3.2.4.1 Chaleur spécifique de la résine M21 seule

La chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$) correspond à l'énergie nécessaire à apporter à un système pour augmenter la température d'un degré. L'évolution du Cp est modélisé par une loi des mélanges [140, 111, 65] entre un état cru, et donc non réticulé, et un état cuit, supposé réticulé à 100% (voir équation 3.5).

$$Cp = \alpha * Cp_{cuite}(T) + (1 - \alpha)Cp_{cru}(T) \quad (3.5)$$

Pour évaluer le Cp pour la résine crue et cuite, un balayage DSC à $10^{\circ}C/min$ de période 60s et d'amplitude $1^{\circ}C$ est réalisé sur un échantillon non renforcé entre $0^{\circ}C$ et $300^{\circ}C$. Afin de s'affranchir des effets de la polymérisation, seules les données inférieures à $100^{\circ}C$ seront utilisées, soit avant que la polymérisation ne débute comme le montre la figure 3.3.

Aucun pic n'est effectivement observé, mais la tendance des trois essais effectués montre que la chaleur spécifique augmente avec la température. L'évolution générale est traduite par l'équation 3.6 et est tracée en pointillés sur la figure 3.3. Par conséquent plus la température augmente et plus il est difficile d'élever la température de la résine.

$$Cp_{cru} = 6,255 * T(^{\circ}C) + 1466,3 \quad (3.6)$$

Ces balayages sont réitérés sur les mêmes échantillons après le premier balayage entre $0^{\circ}C$ et $300^{\circ}C$ afin de mesurer l'évolution de la chaleur spécifique sur un réseau supposé totalement réticulé (figure 3.4).

Les essais présentent une dispersion moins importante que pour les mesures sur les échantillons non réticulés, et les valeurs augmentent également en fonction de la température (équation 3.7). La Tg_{∞} se trouvant aux alentours de $200^{\circ}C$, aucun saut de Cp franc n'est observé, qui mettrait en évidence la variation relative au passage de l'état caoutchoutique

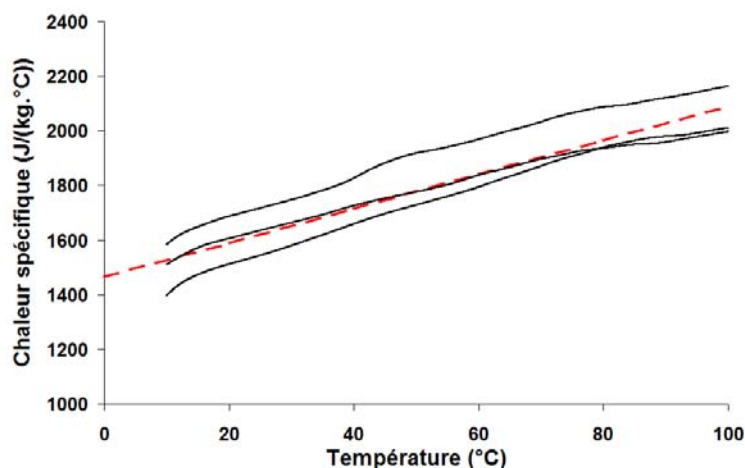


FIGURE 3.3 – Evolution du Cp mesuré par DSC modulée sur de la résine non cuite

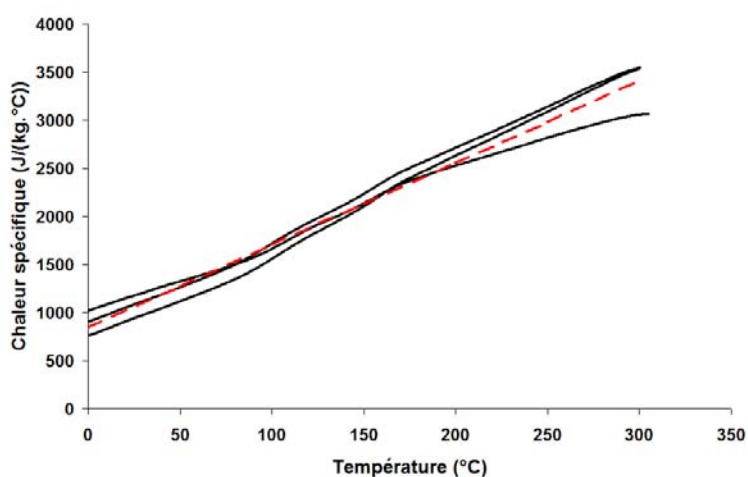


FIGURE 3.4 – Evolution du Cp mesuré par DSC modulée sur de la résine cuite

à l'état vitreux. Rabearison [65] constate néanmoins une absorption de chaleur lors de ce changement d'état, mais dans un système moins complexe.

$$Cp_{cuite} = 8,5414 * T(^{\circ}C) + 850,18 \quad (3.7)$$

Afin de comparer les moyens de mesures, la méthode du Hot Disc est utilisée pour le calcul des valeurs de chaleur spécifique. Le principe détaillé précédemment montre que seules les mesures sur de la résine cuite sont possibles, à moins de condamner le capteur dans de la résine non polymérisée qui piègerait celui-ci lors de la cuisson. Le hot disc n'est utilisé que sur des morceaux de résine réticulés d'épaisseur 5mm et de diamètre 30mm dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 3.2. Chaque point est obtenu après stabilisation de l'étuve en température, bien que la vitesse de chauffe n'ait pas été contrôlée.

Le graphique 3.5 montre une allure linéaire des points dont la tendance est approximée par une droite dont l'équation figure sur ce même graphique.

Ces résultats expérimentaux sont à comparer avec ceux de la littérature sur un matériau identique. Msallem [111] réalise des mesures à l'aide d'un moule expérimental $PVT\alpha$ permettant la mesure simultanée des évolutions de volume, de température et de flux thermique d'un échantillon cylindrique au cours d'un cycle de cuisson tout en appliquant une pression

Température de cuisson (°C)	Cp (J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)
20	1319,24
43	1479,70
60	1562,15
79	1666,83
99	1743,15
149	1887,64

TABLE 3.2 – Valeurs de chaleur spécifique mesurées par hot disc

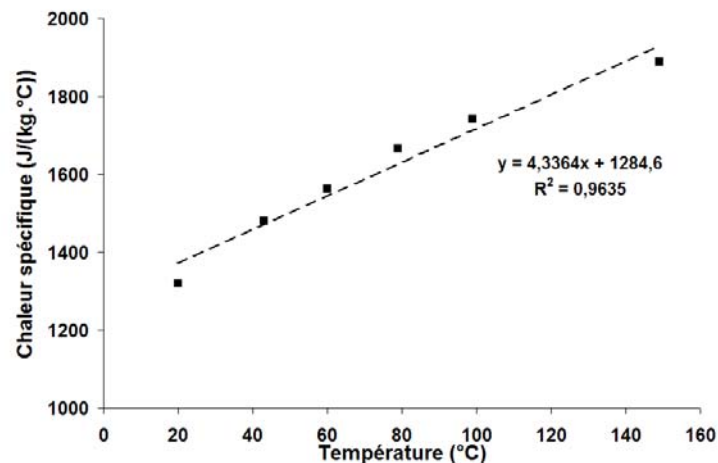


FIGURE 3.5 – Evolution du Cp mesuré par Hot Disc sur de la résine cuite

constante. Les évolutions des états cuits et non cuits sont représentés par les équations 3.8 et 3.9 et tirées de son rapport de thèse.

$$Cp_{cruie}(T) = 6,809 * T(^{\circ}C) + 1200 \quad (3.8)$$

$$Cp_{cuite}(T) = 2,492 * T(^{\circ}C) + 2621,8 \quad (3.9)$$

3.2.4.2 Bilan sur la mesures du Cp de la résine

Finalement l'utilisation de la méthode du Hot Disc apparait limitée en comparaison avec la DSC modulée. Si les résultats sur la résine réticulée sont comparables, la MDSC offre de meilleures possibilités de mesures sur une plus large plage de température pour appréhender une tendance plus générale. De plus, elles restent comparables à celles de la littérature. Par conséquent le manque de mesures sur le réseau non réticulé amène à ne retenir que les tendances issues des mesures de MDSC (soit les équations 3.6 et 3.7) pour la modélisation de l'évolution de la chaleur spécifique de l'ensemble fibre/matrice.

3.2.4.3 Chaleur spécifique du composite

Mijovic [152] et Scott [153] mettent en évidence la dépendance linéaire de la capacité calorifique des résines époxy en fonction du degré de cuisson lors de leurs travaux sur l'évolution

des propriétés thermiques au cours de la cuisson. La tendance de la capacité calorifique du composite est approximée par une loi des mélanges entre celle de la matrice et celle de la fibre pondérée par la fraction volumique de chaque constituant.

$$[\rho C_p]_{composite} = V_f \rho_f C_{p_f} + (1 - V_f) \rho_m C_{p_m} \quad (3.10)$$

En cumulant les résultats précédents, les courbes de modélisation fonction de la température et du degré d'avancement sont tracées sur la figure 3.6. L'exploitation de ces résultats peut ne pas paraître évidente, puisqu'ils sont le fruit d'une loi des mélanges fondée sur des mesures sur des réseaux non réticulés et réticulés. Ils permettent pourtant d'apporter une représentation moyenne du comportement du matériau suffisante pour cette étude. Ainsi pour un degré d'avancement fixé, la chaleur spécifique augmente avec la température. Effectivement à température élevée la variation de la température du corps est plus importante et s'accompagne donc d'un échange énergétique plus important.

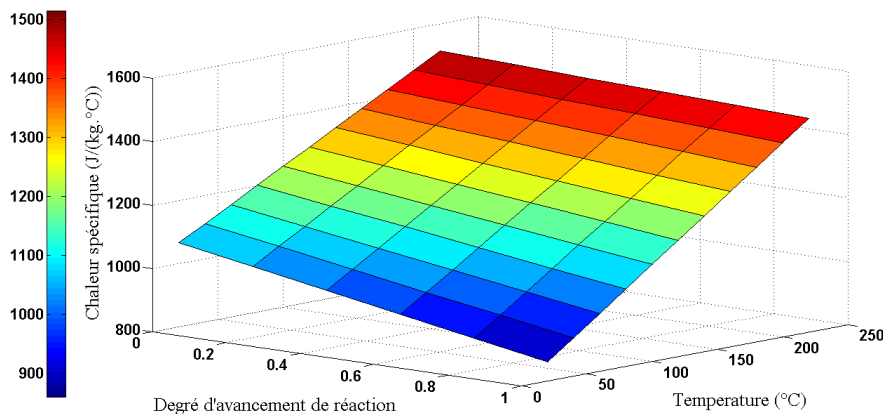


FIGURE 3.6 – Evolution du Cp du composite en fonction de la température et du degré d'avancement

De plus, la polymérisation de la matrice induit une diminution de la chaleur spécifique, bien que cela s'atténue fortement pour des températures élevées. Cette évolution s'explique par les changements de mobilité moléculaire lors de la réticulation. Pour un réseau proche de 100% la mobilité est donc minimale et il faut alors moins d'énergie pour élever la température du système tant la cohésion moléculaire est importante.

3.2.5 Mesure de la conductivité thermique λ

3.2.5.1 Conductivité de la résine M21

La conductivité thermique d'un matériau, qui s'exprime en $W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$, représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par unité de temps sous un gradient de température d'un degré par mètre. L'unité de température SI est le degré Kelvin, mais comme la conductivité thermique se rapporte à l'élévation de température d'un degré, exprimer cette grandeur en degré Celsius n'a pas d'influence. D'une manière comparable à l'étude de la chaleur spécifique, l'évolution de λ pour un degré d'avancement quelconque est obtenue en appliquant une loi des mélanges (équation 3.11) :

$$\lambda = \alpha * \lambda_{cuite}(T) + (1 - \alpha)\lambda_{crue}(T) \quad (3.11)$$

Comme énoncé auparavant, il est possible d'accéder aux valeurs de conductivité thermique à l'aide de la méthode du hot disc pour un réseau réticulé à l'aide de l'équation 3.3 et des valeurs de Cp obtenues précédemment. Les valeurs de conductivité de la résine seule sont répertoriées dans le tableau 3.3 et tracées sur le graphe 3.7.

Température de cuisson (°C)	$\lambda(W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1})$
20	0,236
43	0,241
60	0,244
79	0,247
99	0,249
149	0,252

TABLE 3.3 – Valeurs de conductivité thermique mesurées par hot disc

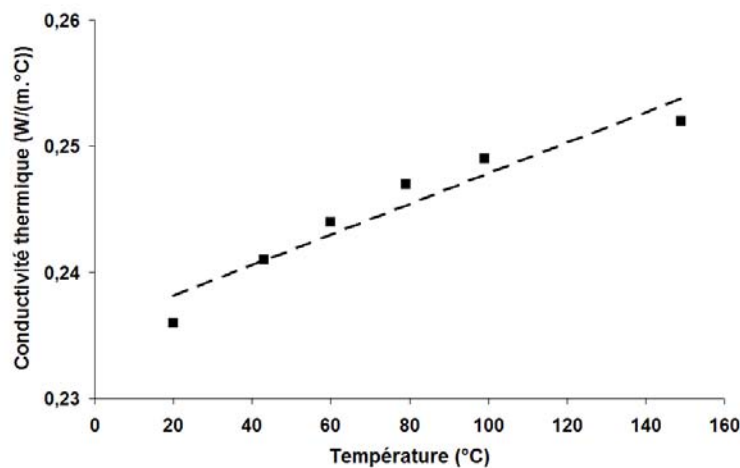


FIGURE 3.7 – Mesure de la conductivité par Hot Disc

La tendance de ces valeurs est modélisée par l'équation linéaire 3.12 représentée en pointillés sur la figure 3.7.

$$\lambda = 0,0001 * T + 0,2357 \quad (3.12)$$

Sur la même résine, Msallem [111] utilise la méthode de la plaque chaude gardée, qui consiste à mesurer la dissipation de chaleur d'une chauffrette disposée sur un échantillon, et celle de moule $PVT\alpha$ dont le fonctionnement est abordé lors de l'étude du Cp. Les équations 3.13 et 3.14 modélisent les évolutions de la résine crue et cuite respectivement.

$$\lambda_{crue}(T) = -0,0012 * T + 0,256 \quad (3.13)$$

$$\lambda_{cuite}(T) = -0,0008 * T + 0,273 \quad (3.14)$$

3.2.5.2 Bilan sur la mesure de λ de la résine

Comme il n'est pas possible de mesurer la conductivité de la résine crue, l'équation 3.13 est utilisée pour décrire la conductivité de la résine à l'état cru. Dans le cas de la résine cuite, l'équation 3.12 comportent un bon coefficient de corrélation avec les points de mesure de hot disc et sera utilisée dans la partie suivante.

3.2.5.3 Conductivité du composite

La modélisation se complexifie dans le cas du composite, puisqu'il faut tenir compte de la contribution des fibres et de l'orientation de celles ci [154]. Les relations de Springer et Tsai [155], reprises par Kulkarni [156] et Charles [157] sont utilisées pour les propriétés dans le sens longitudinal et transversale des fibres. Dans le sens longitudinal, il a été supposé que les fibres sont toutes parallèles dans la matrice, ce qui permet l'utilisation d'une loi des mélanges (voir équation 3.15). L'équation de conductivité transverse s'avère plus complexe et est représentée par l'équation 3.16 à l'aide des données de conductivité de la résine crue et cuite ainsi que de celles des fibres.

$$\lambda_{fl} = \lambda_f V_f + \lambda_m (1 - V_f) \quad (3.15)$$

$$\lambda_{ft} = \lambda_m \left[\frac{\lambda_f (1 + V_f) + \lambda_m (1 - V_f)}{\lambda_f (1 - V_f) + \lambda_m (1 + V_f)} \right] \quad (3.16)$$

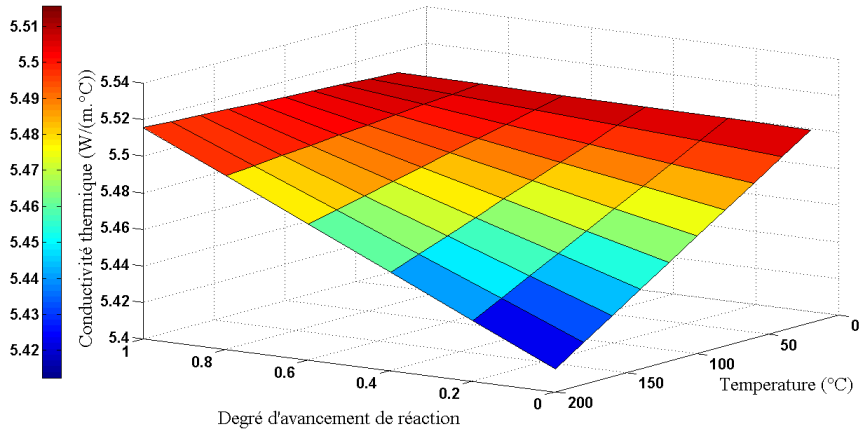
Les résultats sont tracés en fonction de la température et du degré d'avancement sur les figures 3.8a et 3.8b, selon le sens des fibres. La première observation est que la conductivité selon le sens transversal des fibres est très faible en comparaison du sens longitudinal. Logiquement, ceci est à relier aux valeurs de conductivité des fibres qui sont plus élevées dans le sens longitudinal. L'évolution en fonction de la température pour un degré d'avancement fixé reste cependant la même dans les deux cas, et montre une baisse au fur et à mesure que la température augmente. En considérant une température fixe, l'augmentation du degré d'avancement a pour effet d'augmenter la conductivité, probablement à cause de l'exothermie importante de la réaction.

Finalement, ces mesures sont à relier aux évolutions du C_p , puisque plus le réseau est réticulé et plus il est facile de chauffer un volume de résine. La chaleur spécifique est donc moins importante. Logiquement, le transfert de chaleur (et donc la conductivité) est alors plus important.

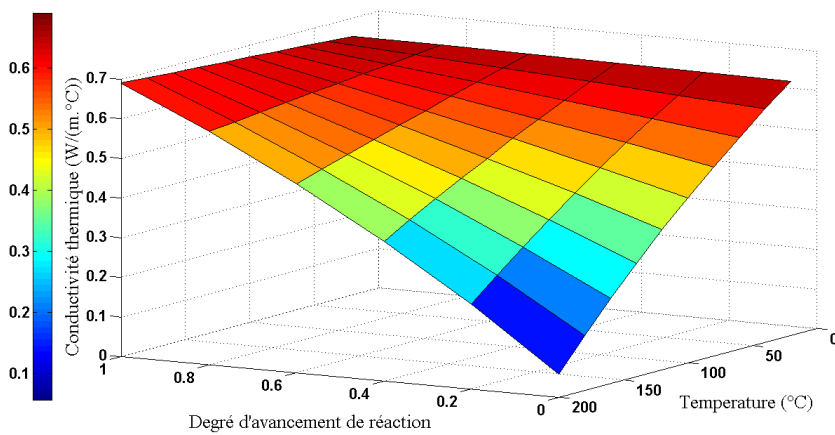
3.2.6 Flux thermique

D'un point de vue théorique, le premier principe de la thermodynamique permet de calculer la variation de l'enthalpie d'une réaction quelconque mais demande une identification des espèces chimiques en jeu lors de la réaction et une résolution mécanistique. La loi de Kirchhoff (équation 3.17) permet de calculer l'enthalpie standard de la réaction à la température T_f en connaissant l'enthalpie standard de réaction à la température T_0 .

$$\Delta_r H^\circ(T_f) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_f} [C_{p_{produits}}(T) - C_{p_{réactifs}}(T)] dT \quad (3.17)$$



(a) Conductivité longitudinale du composite



(b) Conductivité transverse du composite

FIGURE 3.8 – Représentation 3D de la conductivité du composite

Cette loi ne reste cependant vraie que dans la limite où il n’y a pas de changement d’état, ce qui ne s’avère pas être le cas lorsque la vitrification a lieu. La complexité des calculs qui devraient alors être effectués, ainsi que les difficultés de suivi mécanistique de la réaction amènent à considérer une loi plus simple, définie par l’équation 3.18.

$$\Phi(t) = \rho_{resine} H_{tot} Vm \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.18)$$

Seule la résine émet de la chaleur au cours de la réaction, c’est pour cela que la densité de la résine ρ_{resine} est introduite dans l’expression et non pas celle du composite, et pondérée par la fraction volumique de matrice Vm . L’utilisation de l’enthalpie totale H_{tot} est cependant délicate, car il a été démontré au chapitre précédent que lors d’un essai isotherme l’enthalpie de polymérisation de la résine, et donc le degré maximal de polymérisation, est croissante en fonction de la température. Ceci est pris en compte dans divers travaux tels que ceux de Rabearison [65] et de Leroy [158] qui s’attachent à établir une évolution fonction de la température. Ils remplacent ainsi dans l’expression du flux l’enthalpie totale par l’enthalpie maximale pouvant être atteinte pour une température donnée.

Cette tendance est cependant à relier avec la durée de l’essai. Si l’atteinte de la vitrification entraîne le passage à l’état de diffusion, la polymérisation continue cependant d’avancer à

une vitesse plus lente. Pour un temps infini, un état totalement réticulé peut donc être atteint. Comme l'expression du flux est fonction du temps, la valeur constante de 424,5 J/g identifiée dans le chapitre précédent sera par conséquent conservée pour le paramètre H_{tot} .

3.3 Couplage thermocinétique par éléments finis

3.3.1 Démarche générale

Le paragraphe suivant détaille le couplage de la thermique et de la cinétique de la cuisson du préimprégnés M21/T700. Cette discrétisation est basée sur une méthode de calcul par éléments finis axée sur une variation de la température et du temps, pour résoudre les équations d'équilibres thermiques de cuisson chimique. Afin de se placer dans un contexte industriel, cette modélisation est réalisée sur le logiciel de calcul Abaqus 6.7, et à l'aide de sous programmes utilisateurs, appelés plus communément sousroutines de calcul, codés sous Fortran 95 afin d'être implantées dans le code de calcul. L'objectif du programme est d'obtenir une distribution de la température et du degré d'avancement de la réaction du matériau à tout moment du cycle de température externe appliqué. Une modélisation plus complète pourrait être envisagée en incluant les évolutions des contraintes résiduelles de cuisson et de la porosité au cours du cycle, mais celles ci n'ont pas été abordées dans cette étude.

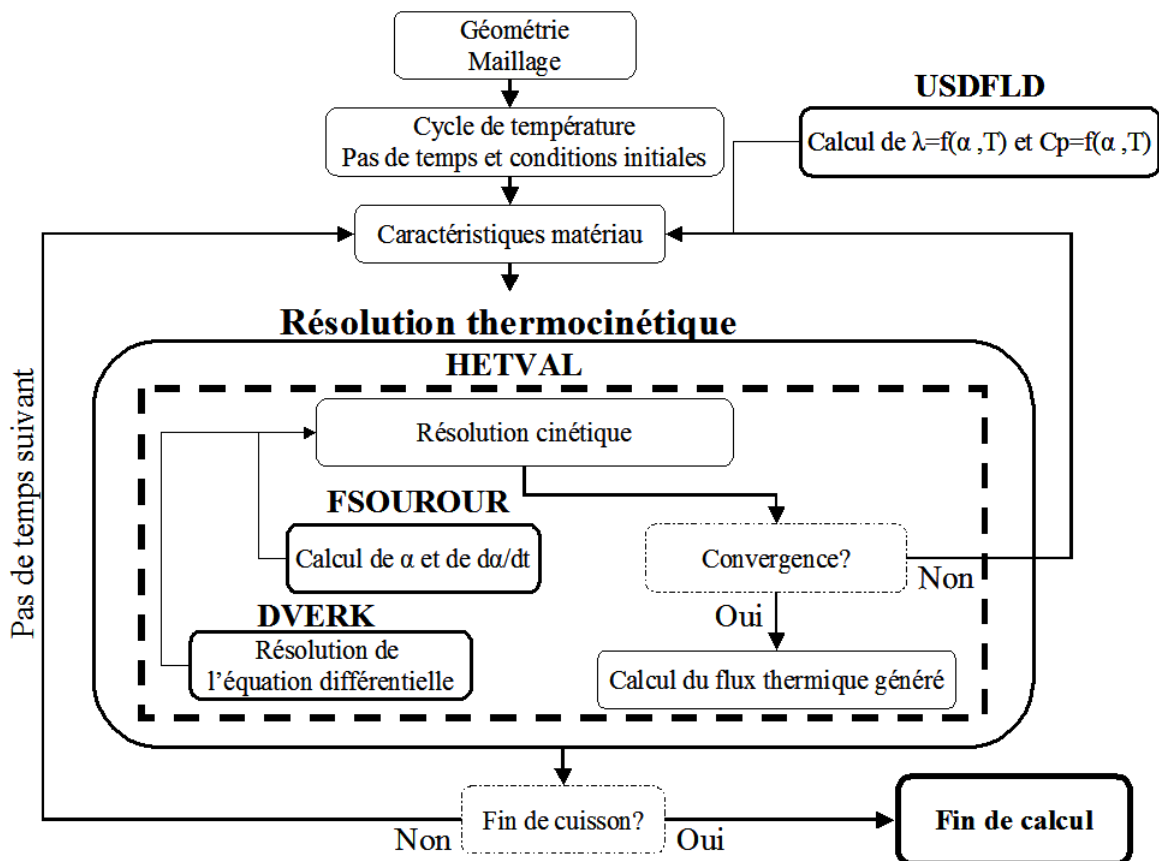


FIGURE 3.9 – Algorithme de la modélisation par éléments finis

Le fichier principal est regroupé dans un fichier texte (fichier .inp) qui fait appel aux différentes sousroutines de calcul. Comme le détaille l'architecture de l'algorithme de calcul

représenté par la figure 3.9, la mise en données implique plusieurs étapes distinctes qui sont détaillées dans la suite du paragraphe :

- Génération de la géométrie et du maillage (nœuds et éléments)
- Définition des propriétés des matériaux (mécaniques, physiques et thermiques) et du cycle de cuisson
- Déclaration des conditions initiales et aux limites
- Étapes de calcul (chargement et définition des résultats)

3.3.2 Géométrie et Maillage

Dans le cadre de la mise en œuvre de stratifiés, la géométrie de la pièce et de celle du moule influencent de manière importante le transfert thermique. Dans le cas de plaques simples, où l'épaisseur du laminé est petite en comparaison avec la largeur et la longueur de la pièce, le problème peut cependant se résoudre à une formulation unidimensionnelle du problème thermique sur l'épaisseur. Afin de se placer dans cette hypothèse, l'étude d'une géométrie simple de la fabrication d'une plaque d'épaisseur faible sera considérée. Comme le système de chauffage se situe à la surface des deux parties du moule, les zones de chauffage sont localisées au contact de la pièce sur la partie haute et sur la partie basse du composite, où la température sera supposée homogène. En négligeant les effets de bords, les calculs sont appliqués dans une zone où les échanges thermiques sont supposés idéaux au centre du moule tel que détaillé sur la figure 3.10a.

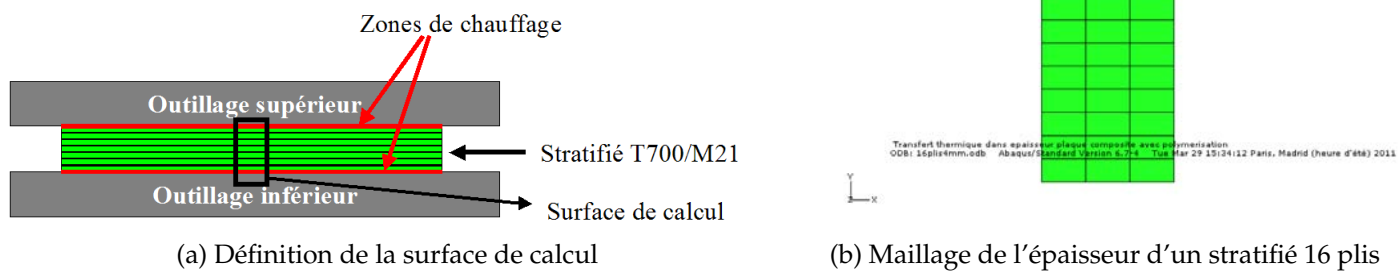


FIGURE 3.10 – Définition de la géométrie d'étude

La pièce est maillée à l'aide d'éléments linéaires à 4 nœuds et 4 points d'intégration (type DC2D4), adapté au chargement thermique appliqué à cette étude. Afin de simplifier les calculs, le préimprégné est considéré homogène et les fibres de carbone ne sont donc pas représentées. De plus, le modèle s'applique à une orientation de plis unidirectionnelle, bien que la simplification des calculs au cas unidimensionnel ne soit pas réellement influencée par l'orientation des fibres. Le nombre d'éléments dans l'épaisseur est fonction du nombre de plis du stratifié.

Ainsi la hauteur de chaque élément est égale à 0,262mm, soit l'épaisseur théorique d'un pli de préimprégné selon Hexcel Composites. Elle sera supposée constante et représentative de l'épaisseur moyenne d'un plis réticulé. La figure 3.10b précise le maillage d'une pièce, et

montre que chaque couche est discrétisée en 3 éléments, ce qui s'avère suffisant compte tenu de l'approche du problème.

Les phénomènes radiatifs et de convection qui se produisent entre la surface du moule et la pièce sont supposés négligés au regard des transferts par conduction, et ne sont donc pas modélisés. En effet, il existe un phénomène d'accommodation entre la surface du moule et celle du stratifié qui possède un effet thermique. Golay et Débordes appliquent la même hypothèse dans leur travaux [139].

3.3.3 Hypothèses et conditions initiales

La température de l'ensemble des nœuds est initialisée à 20°C à chaque début de cycle, tandis que les surfaces de chauffe sont définies comme étant les nœuds des surfaces supérieures et inférieures de la pièce conformément au système de chauffage utilisé. Le degré d'avancement de la résine est supposé nul à l'origine bien que cela ne soit pas strictement vrai. En effet, comme évoqué au chapitre 2, la viscosité importante de la résine et l'avancée minimale de la réticulation lors de la manipulation des rouleaux de préimprégné laissent à penser que celle-ci se situe dans un état de polymérisation légèrement avancé, appelé "B stage".

Le cycle de cuisson est défini par l'appel d'un fichier texte contenant les données temps/température des différentes étapes (montée, palier, descente) du cycle. Dans la plupart des cas les évolutions des températures sont linéaires, mais ce type de définition du cycle offre la possibilité d'inclure des rampes non linéaires par le biais du fichier de données temps/température. La résolution n'est par conséquent ni limitée par le nombre d'étapes, ni par les valeurs de temps ou de températures. Le pas d'intégration Δt est fixé à 10 secondes mais doit être ajusté en fonction des résultats de la modélisation. Une étude paramétrique sur le pas de temps est abordée dans le paragraphe 3.5.1.

L'approximation du champ de température est défini par l'équation 3.19. Les fonctions d'interpolation des températures aux nœuds k sont représentées par N_T^k et la température au nœud k de l'élément j est décrite par le vecteur T_j^k .

$$T_j = \sum_k N_T^k T_j^k \quad (3.19)$$

De cette manière, les caractéristiques du matériau sont calculées et actualisées en chaque nœud pour chaque pas de temps.

3.3.4 Calcul des caractéristiques matériau

La partie précédente a montré que les modélisations des variations de chaleur spécifique et de conductivité thermique sont obtenues par une loi des mélanges. L'intégration de ces équations dans le code de calcul se fait grâce à une interpolation linéaire des valeurs dans la subroutine USDFLD entre un état cru et cuit en fonction de la température. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 3.4 et sont à relier aux paragraphes 3.2.4.3 et 3.2.5.3.

Comme le problème thermocinétique est étudié selon un cas monodimensionnel dans l'épaisseur, les valeurs de conductivités sont celles relatives au sens transversal des fibres. Le choix des températures est important, car les valeurs extrêmes sont préservées si la température excède la plage de température délimitée. Ces valeurs doivent donc d'une part englober les données en température d'un cycle de cuisson, et d'autre part permettre une modélisation adéquate. Ainsi la température maximale des valeurs de conductivité est fixée à 200°C

Etat de réticulation	Cp ($J.kg^{-1}.°C^{-1}$)				λ ($W.m^{-1}.°C^{-1}$)			
	0%		100%		0%		100%	
Température (°C)	20	220	20	220	20	200	20	200
	1065	1515	860,3	1475	0,641	0,057	0,653	0,690

TABLE 3.4 – Données de calcul de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique

Paramètre	Unité	Valeurs
Vf	%	56,9
ρ_m	$g.cm^{-3}$	1,335
ρ_c	$g.cm^{-3}$	1,6
H_{tot}	J/g	424,5
k_1	s^{-1}	$\exp(17,656-12008/T)$
k_2	s^{-1}	$\exp(5,5443-5870,4/T)$
n	-	1,2125
m	-	0,2724
α_{max}	-	1

TABLE 3.5 – Paramètres matériaux d'entrée

car pour des températures supérieures l'extrapolation donne des valeurs de conductivité négatives.

Le reste des données d'entrée du matériau sont regroupées dans le tableau 3.5. Les valeurs des paramètres cinétiques k_1 , k_2 , m et n sont celles correspondant à la modélisation globale identifiés au chapitre 2, permettant ainsi une modélisation moyenne de la polymérisation en tenant compte de la dispersion des comportements du matériau. Les évolutions des paramètres k_1 et k_2 sont calculées selon les variations de température imposées lors de la déclaration du cycle de température et du pas de temps.

L'utilisation de la subroutine USDFLD permet la réactualisation de ces données en chaque point d'intégration du maillage. Cette réactualisation est faite après avoir calculé le degré d'avancement α (issu de HETVAL comme cela sera abordé dans le paragraphe suivant) et nécessite la définition de deux variables dénommées FIELD1 et FIELD2 correspondant respectivement à α et T.

3.3.5 Résolution thermocinétique

Le résolution thermocinétique du problème passe par un couplage de la modélisation cinétique de la résine avec la résolution de l'équation de la chaleur, comme détaillé sur la figure 3.9. La subroutine FSOUROUR est construite pour le calcul du degré de la vitesse de réticulation selon le modèle de Sourour et Kamal (équation 3.20). Le modèle est restreint au modèle de Kamal et Sourour en attribuant la valeur de 1 à α_{max} . Conformément à l'étude réalisée au chapitre 2, aucun facteur de diffusion ne vient compléter cette équation.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 * \alpha)^m (1 - \alpha)^n \quad (3.20)$$

Le modèle cinétique qui se présente sous la forme d'une équation différentielle non linéaire à coefficients non constants est résolue numériquement à l'aide de la méthode de Runge

Kutta d'ordre 5-6 codée par la subroutine DVERK [159]. A la différence de la fonction Matlab ODE45 utilisée au chapitre 2, cette méthode comporte un ordre plus important.

La partie thermique est résolue par le sous programme utilisateur HETVAL. Ce sous programme permet de calculer la chaleur produite par la réaction en chaque point d'intégration à l'aide des valeurs de réticulation calculée lors de la résolution cinétique. L'ensemble des valeurs calculées sont regroupées dans le tableau STATEV en attribuant aux grandeurs les variables SDV1, SDV2 et SDV3 correspondantes (tableau 3.6).

Rabearison [65] et Ghazali & al [148] utilisent une résolution similaire sous Abaqus mais effectuent la résolution cinétique à travers USDFLD. Ceci n'a pas réellement d'influence sur la résolution puisque les données de cuisson et de température sont reliées et sont actualisées à chaque pas de temps pour chaque nœud.

Variable	Variable interne Abaqus	Tableau de valeur
α	SDV1	STATEV(1)
$\frac{d\alpha}{dt}$	SDV2	STATEV(2)
Φ	SDV3	STATEV(3)

TABLE 3.6 – Liste des variables internes Abaqus et leurs grandeurs associées

3.4 Validation du modèle

Afin de valider la méthode de résolution, la modélisation est comparée avec les valeurs de températures mesurées au cours de la fabrication de plaques unidirectionnelles de différentes épaisseurs. Les empilements de plis sont instrumentés avec des thermocouples de type K de diamètre 0.1mm afin d'en limiter l'influence sur le comportement du matériau durant la cuisson. Il devient alors aisé de comparer les champs de température mesurés avec les valeurs thermiques modélisées aux nœuds d'intégration correspondants.

Des plaques d'épaisseur 2mm (8plis) et 6mm (24plis) sont cuites par autoclave à l'IUT de Génie Mécanique et Productique de Toulouse selon un cycle de fabrication standard, soit une rampe de 2°C/min suivie d'un isotherme de 2 heures à 180°C et d'une rampe de refroidissement à 2°C/min. Les préimprégnés étant moulés sous vide et disposés sur une plaque métallique, seule la partie supérieure est en contact avec l'ambiance du four contrôlée par la machine. Pour plus de précision, des thermocouples sont disposés au contact des faces supérieure et inférieure du préimprégné, et ces données sont utilisées pour définir le cycle de cuisson lors de la modélisation. Cette méthode permet de s'affranchir des conditions de mise sous vide et du procédé de mise en œuvre.

Si ces épaisseurs de plaques restent globalement assez faibles, les différences de températures selon l'épaisseur sont peu importantes et seules les températures à mi épaisseur sont comparées avec la modélisation. Une plaque de 12mm, soit 48 plis, est mise en œuvre sous vide dans une étuve afin d'accentuer le gradient thermique dans l'épaisseur durant la cuisson. Si cette méthode de mise en œuvre est différente de celle utilisée pour les autres plaques, les conditions de mise sous vide restent les mêmes, et ceci permet d'étudier l'éventuel impact du procédé sur les résultats de modélisation. La conduite de la vitesse de chauffe étant également moins précise que sur une autoclave, un écart est observé par rapport au cycle de cuisson classique programmé sur la machine.

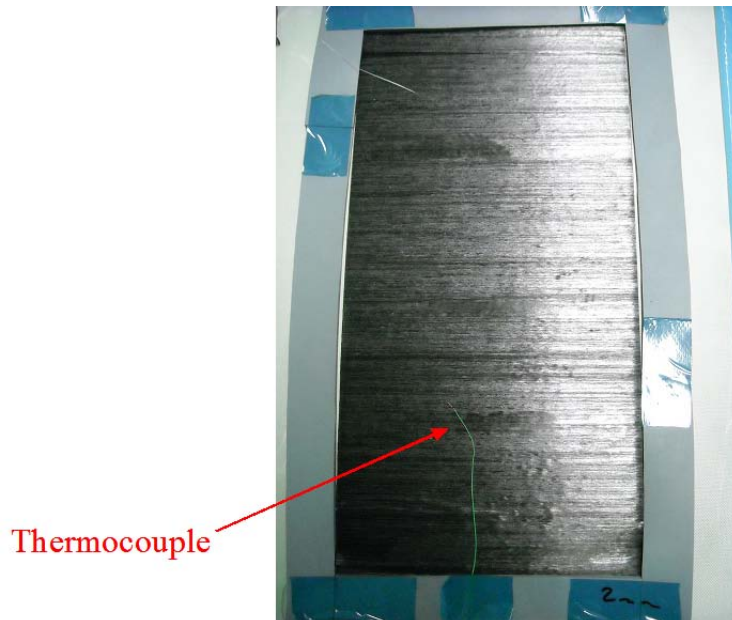


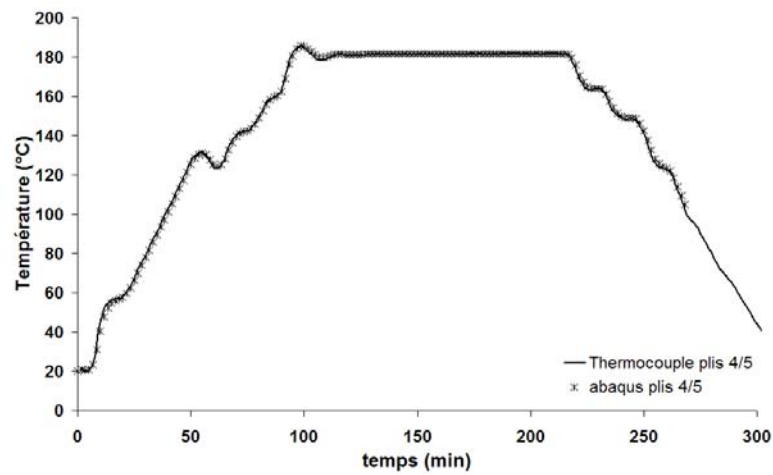
FIGURE 3.11 – Les thermocouples des faces inférieures et supérieures sont des conditions d’entrées de températures

La comparaison des résultats des pièces de faibles épaisseurs représentés sur les figures 3.12a et 3.12b montrent une bonne corrélation des données à mi épaisseur (soit respectivement 1mm et 3mm). L’évolution de la température au centre et au quart d’épaisseur de la plaque épaisse, détaillée en zoom sur la figure 3.12c, est aussi correctement modélisée. En somme, ces comparaisons valident autant l’algorithme de résolution que les choix des paramètres thermocinétiques du modèle, et ceci pour des épaisseurs et des méthodes de mise en œuvre différentes. Si la loi de Kamal et Sourour est efficace sur de la résine seule, elle est aussi performante sur le préimprégné, signe que l’identification des tendances des grandeurs thermocinétiques est adaptée.

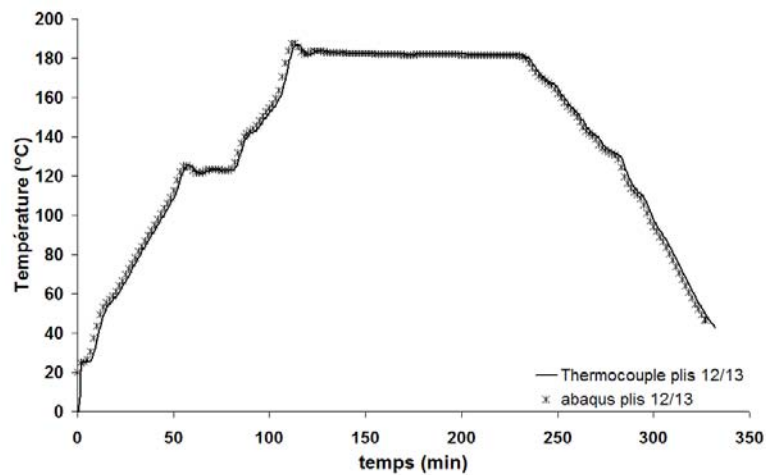
3.5 Sensibilités

3.5.1 Sensibilité au pas de temps

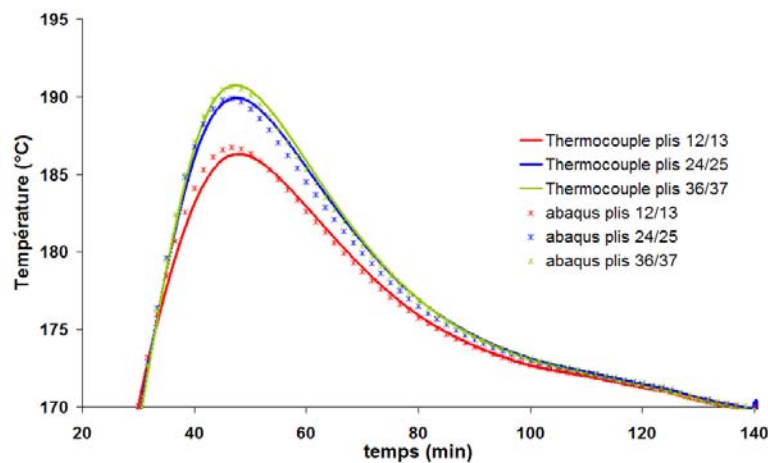
Dans ses travaux Yi [94] met en évidence la forte influence du pas de temps sur l’exotherme du cycle de cuisson simulé. Une étude similaire est réalisée sur le calcul du degré d’avancement dans l’épaisseur d’une plaque de 48 plis soit 12mm d’épaisseur environ afin d’accentuer les phénomènes thermiques. Les pas de 1s, 10s et 100s sont appliqués au modèle pour un cycle de cuisson rapide avec des rampes à 10°C/min et deux isothermes consécutifs de 30 min à 180°C et 210°C. L’application d’un tel cycle vise à mettre plus facilement en évidence les différences exothermiques que sur un cycle lent où le pas de temps aurait moins d’impact. Les variations de température et de degré d’avancement sont tracées sur la figure 3.13 pour chaque pas de temps. Toutes les courbes sont superposées à la fois pour la température et pour le degré d’avancement, ce qui met en évidence la fiabilité et la robustesse de la méthode de résolution et d’intégration du modèle cinétique. Le choix du pas de temps ne semble donc pas avoir d’influence sur la résolution thermocinétique, à l’exception du temps de calcul et de la résolution qui s’avèrent logiquement être beaucoup plus élevés pour un pas de temps faible. Si la résolution cinétique dynamique unidimensionnelle abordée au chapitre 2 consistait à représenter une rampe de température par un escalier d’une seconde à chaque degré, cette comparaison montre qu’un pas de temps plus élevé peut aussi être appliqué.



(a) Modélisation à mi épaisseur d'une pièce de 2mm



(b) Modélisation à mi épaisseur d'une pièce de 6mm



(c) Modélisation d'une pièce de 12mm

FIGURE 3.12 – Validation de la méthode de simulation

3.5.2 Sensibilité à l'épaisseur

L'un des paramètres influant sur le flux de chaleur généré par la pièce est la quantité de résine, soit l'épaisseur du laminé [92, 85]. Un mauvais contrôle de la température peut

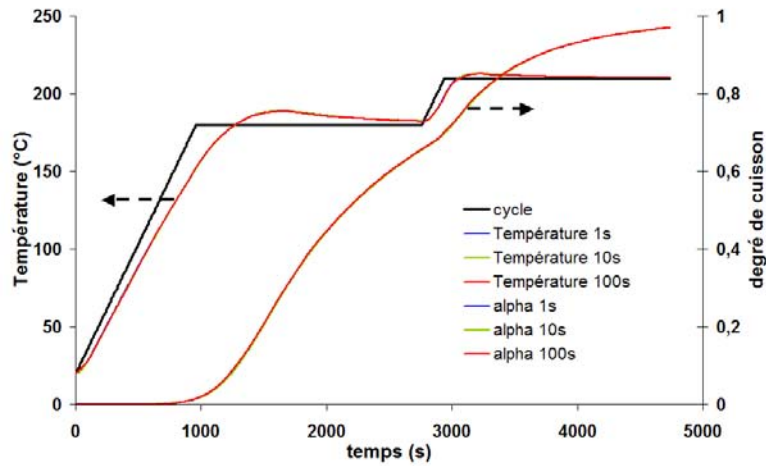


FIGURE 3.13 – Étude de sensibilité du modèle fonction du pas de temps à mi-épaisseur sur une plaque de 48 plis (12mm)

induire un exotherme et une dégradation potentielle du matériau, ainsi qu'un gradient de propriétés issu du gradient thermique dans la pièce. Pour étudier l'impact de l'épaisseur sur les profils de température, des simulations de plaques de 4, 6, 12 et 40 mm sont réalisées pour un cycle autoclave standard, qui combine des rampes de température à 2,5°C/min avec un isotherme de 120min à 180°C. Les profils de températures à mi épaisseur pour chaque plaque sont comparés sur la figure 3.14. Ils montrent que plus la plaque est épaisse et plus la température d'overshoot est importante. Si le dépassement de la température du cycle reste faible pour les épaisseurs de 4 et de 6mm, les plaques de 12 et de 40mm subissent des pics de température importants à 187 et 217°C respectivement (tableau 3.7).

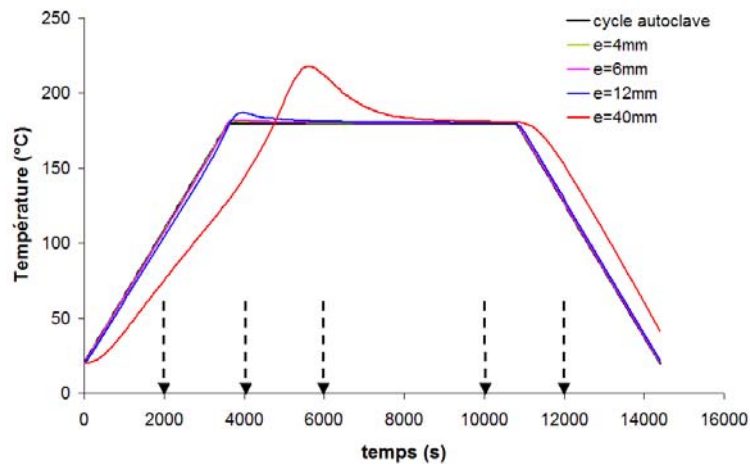


FIGURE 3.14 – Impact de l'épaisseur sur la température d'overshoot à mi épaisseur suivant un cycle autoclave classique

Plus l'épaisseur est importante et plus la quantité de matière à chauffer est importante. La comparaison des temps auxquels l'overshoot d'une épaisseur donnée atteint son maximum (tableau 3.7) montre que logiquement l'inertie est plus importante pour des pièces épaisses et qu'elles sont donc plus difficiles à chauffer. Ces effets, liés aux propriétés de conductivités thermiques du composite M21T700, seront étudiées plus en détails à travers l'impact de la vitesse de chauffe.

Pour mieux contrôler la température de l'ensemble de l'épaisseur, il faut pouvoir évaluer les

épaisseur (mm)	4	6	12	40
$T_{overshoot}(^{\circ}\text{C})$	180,8	181,7	186,7	217,5
$t_{overshoot}(\text{s})$	3700	3700	4000	5600

TABLE 3.7 – Exothermies simulées pour différentes épaisseur de plaques

différences de températures entre la surface et le centre de la pièce. Les flèches de la figure 3.14 indiquent les temps auxquels des relevés ont été faits sur l'épaisseur pour quantifier les gradients thermiques. Ceux ci sont ajustés aux alentours des overshoots pour les différentes épaisseurs et tracés sur la figure 3.15.

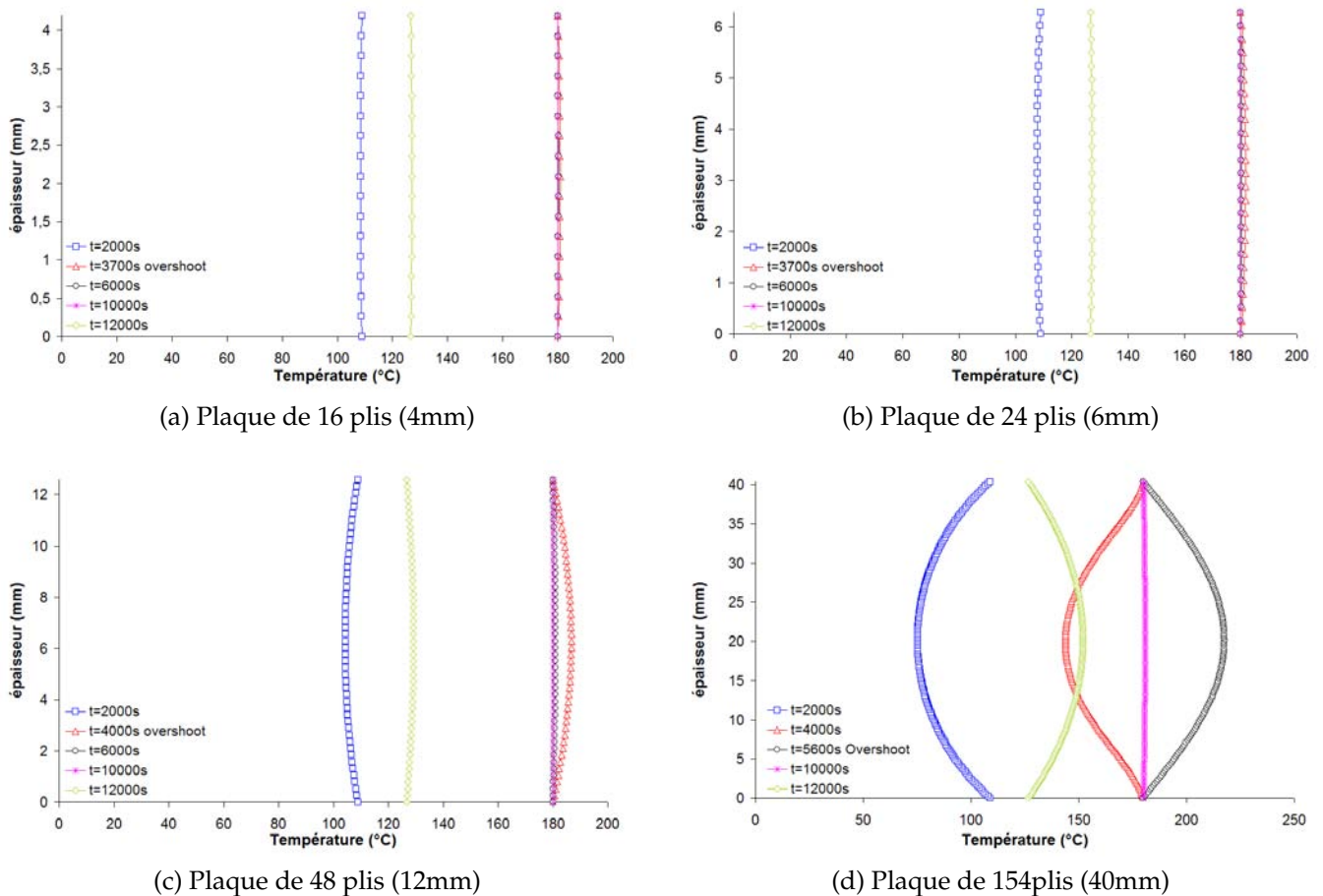


FIGURE 3.15 – Distribution de température dans l'épaisseur des plaques lors d'une cuisson selon un cycle autoclave classique

Les profils de température sont homogènes pour les faibles épaisseurs mais tendent vers de grandes différences au fur et à mesure que le nombre de plis augmente. Pour la plaque de 48 plis, des écarts plus visibles sont observés lors de la chauffe, de l'overshoot et du refroidissement mais montre une stabilisation en température plus rapide que pour la plaque de 154 plis où ces tendances sont amplifiées.

L'impact du gradient thermique sur l'évolution du degré d'avancement est représenté sur la figure 3.16. L'évolution est régulière et homogène pour la plaque de 16 plis (figure 3.16a) et de 24 plis (figure 3.16b), où le degré de cuisson en fin de palier et au cours du refroidissement sont confondus ou très proches. Les profils sont plus marqués pour la plaque de 48 plis (figure 3.16c) et s'avèrent être catastrophiques pour l'épaisseur la plus importante. De telles

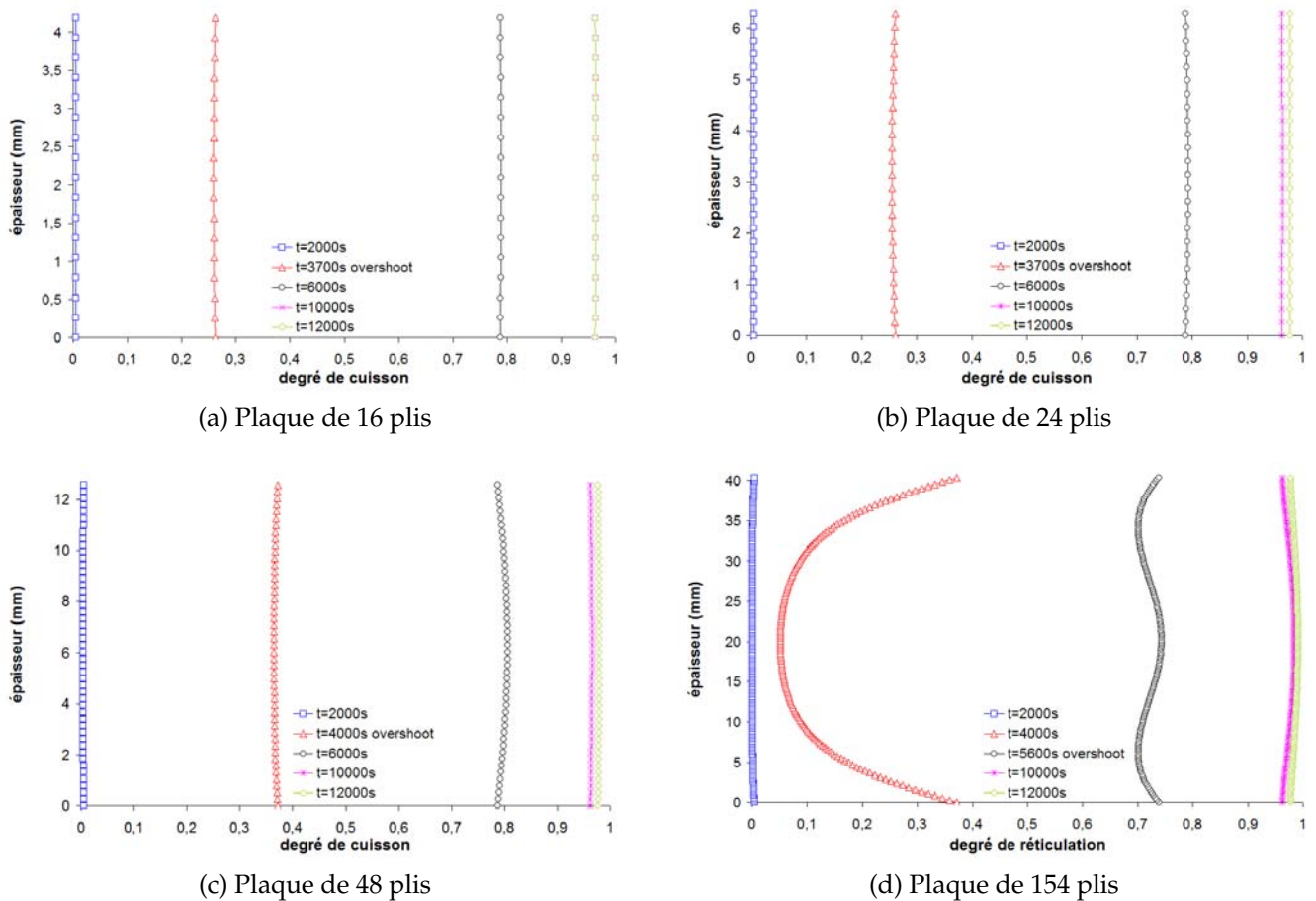


FIGURE 3.16 – Distribution de degré de cuisson en fonction de l'épaisseur de la plaque lors de la cuisson selon un cycle autoclave classique

différences occasionnent l'apparition de contraintes internes importantes conséquemment à l'effet de la contraction chimique.

3.5.3 Sensibilité liée à la vitesse de chauffe

La vitesse de chauffe est un facteur qui augmente l'inertie thermique dans l'épaisseur lors de la cuisson [85, 92]. Des vitesses lentes sont par conséquent préconisées pour des pièces dont l'épaisseur est importante. Les vitesses importantes sont peu présentes dans la littérature sur la mise en forme de préimprégnés, même si Loos et Springer [92] utilisent des vitesses de chauffe proches de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$. L'autoclave est en effet assez limitée au niveau des puissances de chauffe et ne permet généralement pas de réaliser des essais à des vitesses supérieures à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Afin d'étudier l'impact de la vitesse sur la température de la pièce, des cuissons dynamiques sont simulées pour une épaisseur fixe de 12 mm. Chaque cycle comprend une vitesse variant entre 2, 10, 50 et $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ suivie d'un palier de 2 heures à 180°C et d'une rampe de refroidissement dont la vitesse correspond à celle de la vitesse de chauffe. Les courbes de températures à mi épaisseur sont relevées et comparées sur la figure 3.17.

La comparaison des exothermes montre que l'amplitude augmente sensiblement avec la vitesse (voir tableau 3.8) tout en restant faible. Si pour $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ cette température dépasse de 9°C environ la température d'isotherme, cela ne représente qu'une élévation de quelques

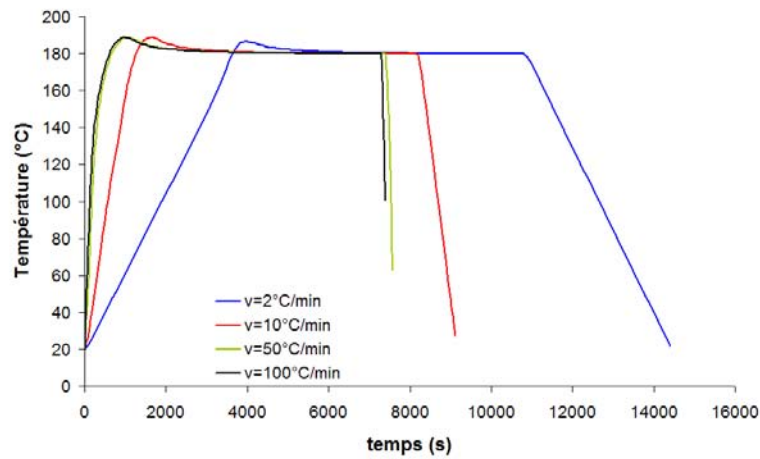


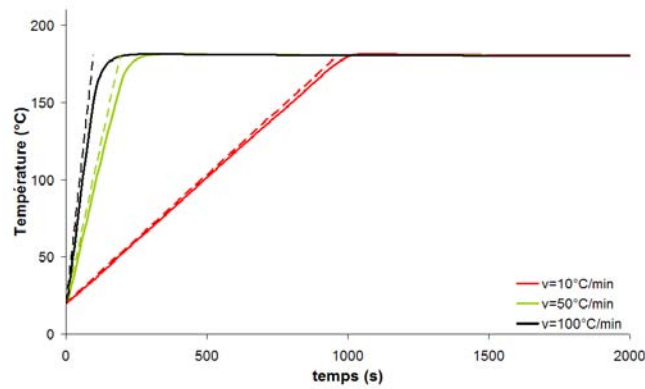
FIGURE 3.17 – Impact de la vitesse de chauffe sur la température d’overshoot à mi épaisseur d’une plaque de 12mm

degrés par rapport à la vitesse de référence, soit $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Logiquement cette amplitude est à relier à l’épaisseur de la plaque, qui sera donc plus élevée pour un nombre de plis plus important où l’inertie thermique est plus lente et la quantité de résine conséquente.

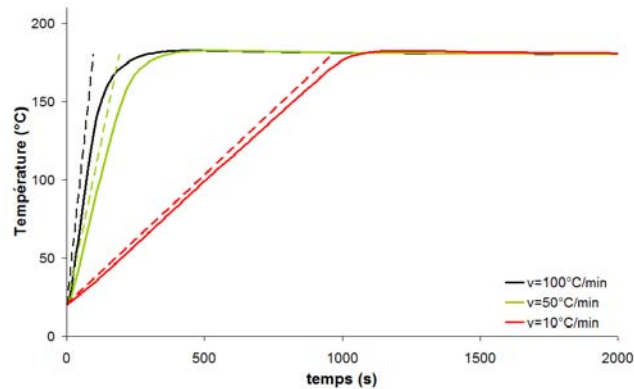
Vitesse de chauffe ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	2,5	10	50	100
$T_{overshoot}$ ($^{\circ}\text{C}$)	186,7	188,7	188,8	188,9

TABLE 3.8 – Exothermies simulées pour différentes vitesses de chauffe

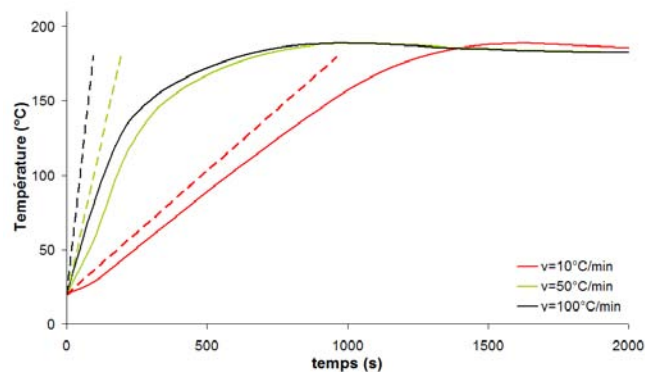
Outre l’exotherme, c’est aussi la réponse du composite à la mise en température qui est importante. La courbe de la figure 3.17 correspondant à la vitesse de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ est confondue avec celle de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ce qui illustre une stabilisation moins efficace pour des vitesses élevées. Les propriétés thermique du matériau, liées à l’épaisseur de la pièce limitent donc la vitesse de mise en température du composite à mi épaisseur. Une étude complémentaire est réalisée en faisant varier le nombre de plis et en simulant des vitesses de chauffe supérieures à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu’à un isotherme de 180°C . Les résultats, regroupés sur la figure 3.18, montrent que de très forts taux de chauffe ne peuvent être appliqués efficacement à des pièces épaisses. Plus le nombre de plis augmente et plus la faible conductivité du matériau induit un profil de température courbe présentant un retard important. Ces résultats sont complétés par la figure 3.14 où la pièce de 40mm ne peut suivre une rampe de chauffe réglée à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les propriétés thermiques du matériau M21T700 obligent par conséquent l’expérimentateur à considérer une vitesse de mise en température maximale dépendant de l’épaisseur, indépendamment de tout problème technologique.



(a) Epaisseur 4mm



(b) Epaisseur 6mm



(c) Epaisseur 12mm

FIGURE 3.18 – Influence de la vitesse de chauffe sur la vitesse de mise en température de la pièce à mi-épaisseur

3.5.4 Étude paramétrique

Si les paramètres du modèle cinétique utilisé tiennent compte de la dispersion des résultats, un choix important concernant l'enthalpie totale a également été fait au cours de l'étude cinétique du système en sélectionnant l'enthalpie moyenne (paragraphe...). L'identification des valeurs thermochimiques est réalisée sur la base de mesures effectuées au laboratoire et tirées de la bibliographie, en tenant compte de leur dépendance vis à vis de la température et du degré d'avancement α . Ainsi, ces différents choix amènent à considérer l'impact d'une modification des propriétés physiques d'entrée sur le calcul des profils de température et

du degré d'avancement. Yi & al [160], en utilisant différentes séries de valeurs thermiques de la littérature, montrent que le choix des paramètres influe grandement sur le calcul de la température et du degré d'avancement.

Une étude paramétrique est donc réalisée sur l'enthalpie totale H_{tot} , la masse volumique de la matrice ρ_m , la chaleur spécifique C_p et la conductivité λ . Afin d'en accentuer les effets, les simulations sont effectuées sur une plaque de 40mm selon le cycle de cuisson recommandé par Hexcel Composites pour de telles épaisseurs, soit des rampes de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ suivies d'un isotherme de 180 min à 150°C et de 120 min à 180°C . La figure 3.19 rend compte des simulations pour des perturbations de plus ou moins 20%. L'ampleur de la perturbation est estimée en fonction des incertitudes de mesures des paramètres. En effet, l'erreur liée à l'enthalpie atteint 12% en comparant les valeurs de $H_{tot_{DSC}}$, choisie pour représenter l'enthalpie totale de polymérisation, et $H_{tot_{MDSC}}$. Si le fournisseur prévoit une masse volumique de la résine M21 à $1,28\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, la valeur de $1,335\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ représente une augmentation de 5%. En comparaison avec l'utilisation de valeurs constantes moyennes, la chaleur spécifique et la conductivité varient également de manière importante (tableau 3.4) suivant l'avancée de la réaction et la température. Une perturbation de 20% permet donc d'englober ces incertitudes de mesures. Une comparaison est effectuée avec les valeurs de « référence » identifiées et utilisées précédemment. D'après les résultats de l'étude de l'influence du pas de temps, celui ci est réglé à 100s pour cette étude. Le cycle de cuisson est suffisamment long (500 min) pour que la précision des courbes soit suffisante avec ce pas de temps.

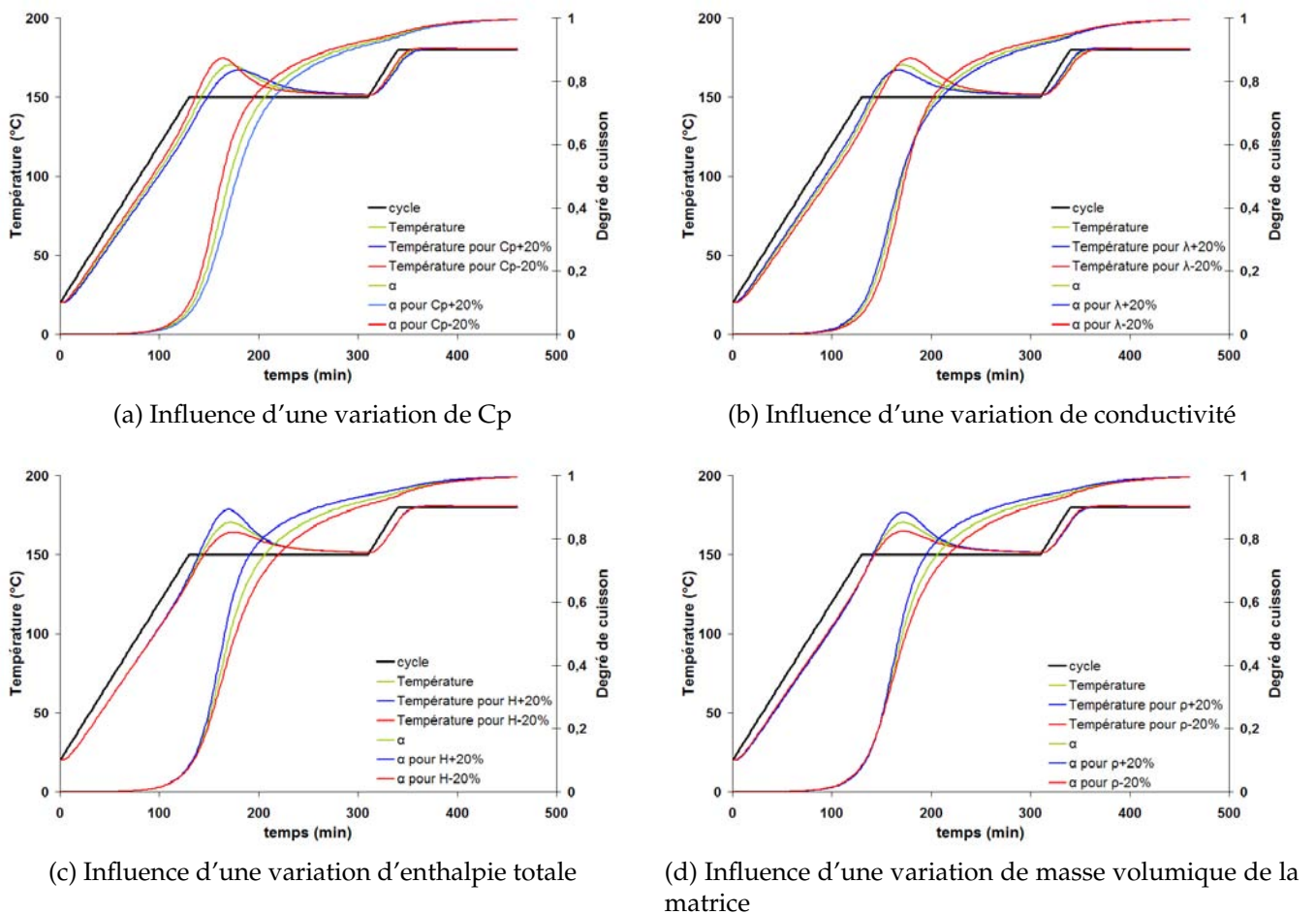


FIGURE 3.19 – Étude paramétrique sur une pièce d'épaisseur 40mm

Les impacts les plus importants sont localisés sur l'exotherme mais l'allure générale de chaque courbe reste cependant la même. Peu de changements sont effectivement observés lors des phases de montée en température, bien que les différences les plus grandes soient constatées sur les variations de C_p et de λ . Une augmentation des valeurs de C_p occasionne un retard et un aplatissement du pic d'overshoot, alors que l'inverse se produit si une perturbation de -20% est appliquée. Si la conductivité est augmentée, le pic apparaît plus tôt mais son amplitude diminue, puisque le matériau conduit mieux la chaleur, et inversement si la conductivité diminue. Comme l'enthalpie totale de polymérisation et la masse volumique rentrent en ligne de compte dans le calcul du flux, une augmentation de leurs valeurs impliquent un exotherme plus important, et réciproquement. Les courbes du degré d'avancement sont fortement influencées alors que les valeurs finales sont toujours comparables pour la durée du cycle étudié.

Ces modifications mettent clairement en évidence la nécessité de prendre en considération les évolutions des paramètres au cours de la cuisson. Si comme cela a été mentionné une grande partie des travaux de la littérature utilise des valeurs constantes, la variation des grandeurs entre un état non cuit et réticulé sur la gamme de température d'essais peut induire des erreurs importantes. La valeur de l'enthalpie totale est constante, mais l'évolution de la masse volumique supposé constante ici, devra cependant être considérée comme fonction de T et de α dans les travaux futurs. En effet, une variation de 6°C est ainsi constatée pour les erreurs de +/-20% lors de l'exotherme, et occasionne un écart de 8% par rapport à la courbe de référence du degré d'avancement à 175 min.

En complément, l'impact du taux volumique de fibres est également mesuré de la même manière sur la figure 3.20. A la différence des autres paramètres, il ne dépend pas intrinsèquement du matériau, mais plus de la phase de mise en forme. Il est conditionné par la maîtrise de la viscosité et donc par la bonne imprégnation des fibres au cours du procédé. Sa valeur permet le calcul du flux thermique généré lors de la réaction de réticulation, et élève logiquement les valeurs des champs de température lorsque sa valeur diminue, puisque la quantité de résine augmente par conséquent.

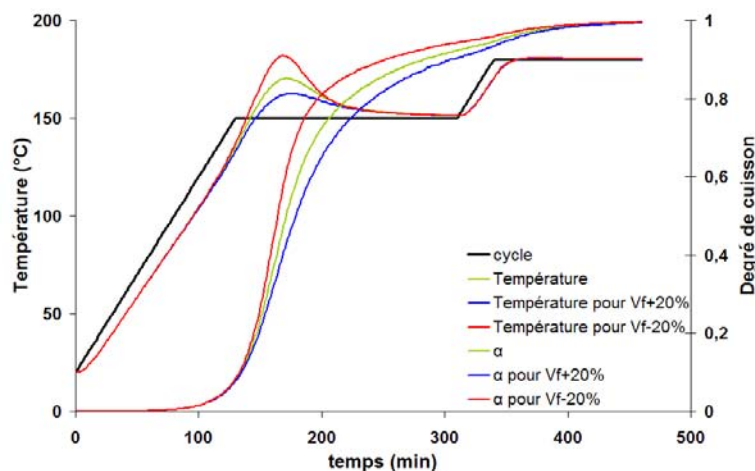


FIGURE 3.20 – Étude paramétrique de la fraction volumique de fibres

Cette étude montre qu'en somme une attention toute particulière doit être prêtée à la détermination des paramètres. Leurs valeurs, leurs évolutions impactent de manière importante le calcul des champs de température et de degré de cuisson à travers la résolution de l'équation de la chaleur.

3.6 Conclusions

Dans ce chapitre, le couplage thermocinétique de la cuisson de composites M21T700 est abordé. La réticulation voit l'apparition d'un nouvel état du matériau et l'étude de la chaleur spécifique et de la conductivité met en évidence un couplage fort avec la thermique et la cinétique à travers leurs évolutions. L'introduction du couplage dans le code de calcul par éléments finis passe donc par une résolution de l'équation de la chaleur et de l'équation cinétique de cuisson en utilisant des évolutions non constantes des paramètres thermiques. D'un point de vue de la résolution, le logiciel Abaqus offre une flexibilité et une fiabilité intéressante par l'introduction de sous-routines de calcul. La confrontation de la méthode de simulation avec la fabrication expérimentale de plaques instrumentées révèle une excellente corrélation des profils de température selon l'épaisseur, indépendamment du procédé utilisé.

Dans l'optique de la modélisation de la cuisson rapide, l'étude paramétrique réalisée révèle l'importance du contrôle du gradient thermique pour la cuisson dynamique de pièces épaisses. Plus l'épaisseur est importante et plus les écarts entre les températures à mi-épaisseur avec la surface de la pièce sont importants, occasionnant des gradients de propriétés et des exothermies inacceptables.

Si l'utilisation du moule de chauffe CageSystem® de Roctool offre la possibilité d'atteindre des vitesses de chauffe dépassant 100°C/min, l'application de telles rampes de chauffe doit être réalisée conjointement avec la considération de l'épaisseur et des propriétés de conductivité thermique du matériau. Celles-ci, en effet, limitent la mise en température de la pièce lors de la rampe de chauffe.

Chapitre 4

Optimisation des cycles de cuisson : application au pilote EDyCO

Sommaire

4.1	Le pilote EDyCO	106
4.1.1	Installation et principe de fonctionnement	106
4.1.2	Instrumentation du moule	108
4.1.3	Pilotage du moule	109
4.2	Optimisation des cycles de cuisson	109
4.2.1	Gestion des paramètres clés	109
4.2.2	Utilisation du programme « Réticulator »	111
4.2.3	Optimisation des cycles de cuisson	113
4.3	Mise en œuvre et pilotage des paramètres procédés	117
4.3.1	Qualité du matériau	117
4.3.2	Mise sous vide	118
4.3.3	Réglage des paramètres procédé	120
4.3.4	Élaboration des plaques d'essais	122
4.4	Propriétés des matériaux mis en œuvre	124
4.4.1	Suivi de la polymérisation	124
4.4.2	Taux de porosités et taux de fibres	130
4.4.3	Effet de la température et du cycle de polymérisation sur la micro- structure des stratifiés [0° ₁₆]	133
4.4.4	Contrôle des propriétés mécaniques : mesures de résistance à la pro- pagation de fissure	136
4.5	Conclusions	143

Introduction

L'étude et la caractérisation du composite M21T700 ont montré dans les chapitres précédents qu'une accélération des cycles de polymérisation était possible. La modélisation couplée de la cinétique et de la thermique permet en effet une représentation efficace du gradient de température dans l'épaisseur des pièces.

L'optimisation des cycles de cuisson à l'aide du pilote de fabrication rapide EDyCO qui comporte le procédé CageSystem de Roctool installé au sein du laboratoire est présentée dans ce chapitre. Ces installations complexes nécessitent un bon contrôle de la puissance électrique pour permettre la maîtrise de la température sur le moule de chauffage par induction.

Des cycles de polymérisation sont proposés, de durées plus courtes que le cycle de référence standard en autoclave recommandé par Hexcel Composites pour une pièce de préimprégné M21/T700 d'une épaisseur inférieure à 15mm. Le point commun entre le cycle de référence et les cycles de polymérisation proposés réside dans la conservation d'un degré d'avancement élevé (>95%). L'objectif, dont les conditions de réalisation seront exposées, est de garantir aux pièces réalisées avec Roctool aux cours de cycles accélérés des propriétés mécaniques identiques à celles affichées par les stratifiés de référence cuits en autoclave selon le cycle standard.

Il est important de souligner que l'Institut Clément Ader dispose pour le cycle de référence de cuisson autoclave d'une base de données assez large établie avec les thèses de Matthieu Mulle [161], Yohann Ledru [102] et Prongtorn Prombut [162], mais aussi avec les très nombreux rapports établis entre 2004 et 2008 dans le cadre du programme DGA-ONERA nommé PEA-AMERICO. Des résultats complémentaires ont également été menés par d'autres partenaires dans le programme AMERICO, dont l'ONERA Châtillon et EADS IW.

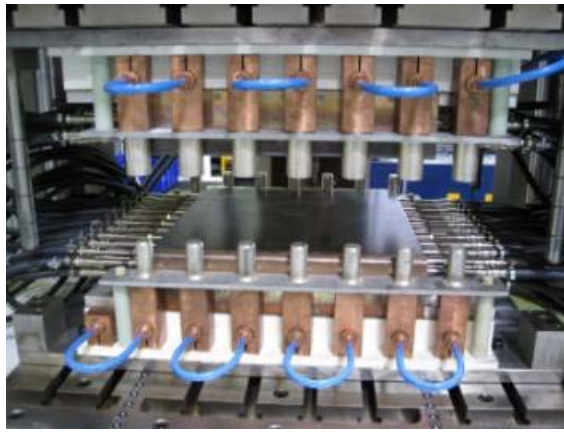
De façon à déterminer rapidement les rampes de température, les isothermes et les durées des cycles, un exécutable Matlab est mis en place permettant l'accès au degré d'avancement et aux digrammes Temps Température Transformation : le Réticulator. Ce logiciel devrait être accessible dans sa version francophone sur le site web de l'Ecole des Mines d'Albi. De cette manière, l'optimisation des cycles de fabrication est réalisée à l'aide des considérations thermocinétiques et des données physico chimiques de polymérisation de la résine M21.

A l'issue de chaque cycle réalisé à l'aide du pilote de cuisson rapide, différentes propriétés physiques et mécaniques seront mesurées et comparées avec des échantillons autoclave de référence. Ainsi, le degré d'avancement sera contrôlé, et des analyses de spectroscopie mécanique permettant de juger de l'homogénéité des réseaux réticulés seront effectuées. Des mesures de taux volumiques de fibres et de porosité, ainsi que des essais de ténacité complèteront ces mesures.

4.1 Le pilote EDyCO

4.1.1 Installation et principe de fonctionnement

L'installation EDyCO, soit *Élaboration Dynamique de Composites Organiques*, mise en place à l'Institut Clément Ader Albi vise à développer la fabrication dynamique de composites à matrice organique par thermocompression. A la différence d'une presse conventionnelle, ce dispositif permet de compresser et de chauffer simultanément le composite lors de sa mise en forme à l'aide d'un système de chauffage par induction électromagnétique développé par Roctool.

(a) Inducteur Cage System[®] de Roctool

(b) Solénoïde

FIGURE 4.1 – Installation du moule de chauffage par induction

Le système de chauffage du moule Cage System[®] de Roctool, qui représente l'équipement central de l'installation, consiste en un moule métallique ferromagnétique encastré dans un solénoïde en deux parties (figure 4.1a). Lorsque la distance entre les deux parties du moule est réduite, les plots de connexion s'emboîtent et assurent la continuité électrique du solénoïde (figure 4.1b), permettant alors le contrôle de la température des surfaces du moule.

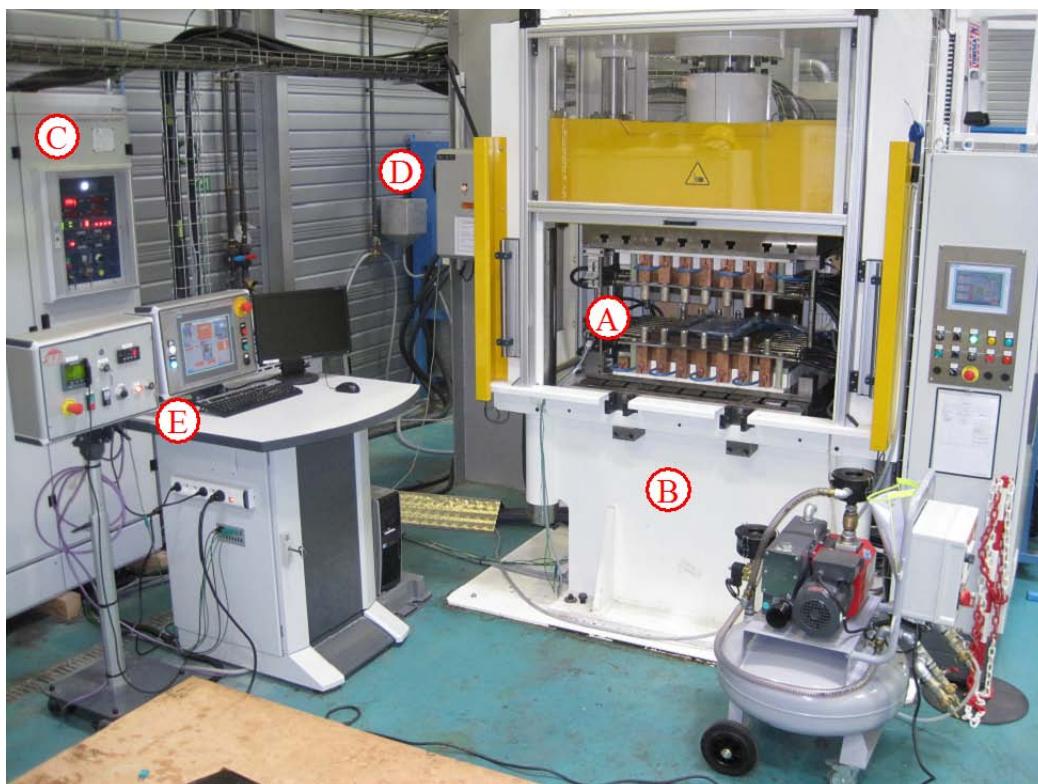


FIGURE 4.2 – Le pilote Edyco

L'intérêt de la technologie développée par Roctool réside dans la capacité à maîtriser les cinétiques de chauffage et de refroidissement. L'utilisation d'un système de chauffage par induction permet en effet de concentrer le chauffage à la surface du moule et de générer ainsi des cinétiques de chauffage importantes. D'autre part, l'absence de système de chauffage intrusif permet de placer les canaux de refroidissement au plus près de la surface de moulage,

ce qui autorise également des cinétiques de refroidissement élevées.

Comme le montre la figure 4.2, les installations sont volumineuses, et demandent une bonne gestion de l'alimentation, de la puissance électrique et du système de refroidissement. La compression est assurée par une presse hydraulique (B) dans laquelle est installée le Cage System® (A).

La chaîne de chauffage comprend, depuis l'armoire électrique générale de l'installation (C), un transformateur, un générateur d'induction, un coffret de condensateurs, et l'inducteur du Cage System. Cette chaîne de chauffage est pilotée par un pupitre de commande comportant un régulateur de température (E). Différents éléments de cette chaîne sont refroidis par un système de refroidissement assurant une circulation d'eau dans les organes électriques. Le refroidissement du moule est quant à lui assuré par un thermorégulateur (D).

Un schéma général détaillé est disponible en annexe F. Ces différents éléments y sont abordés à l'aide des informations tirées du mode d'emploi EDyCO rédigé par Olivier de Almeida [163] au sein du laboratoire.

4.1.2 Instrumentation du moule

Le moule Cage System® comprend une surface moulante de 500*500 mm, dont la géométrie plane limite la fabrication à la production de laminés. Chaque partie de moule est constituée d'un bloc en acier d'une épaisseur de 80 mm dans lequel est logé un capteur de température. Sur le moule supérieur, une sonde de température traverse l'épaisseur et comprend un thermocouple de type K chemisé placé à quelques dixièmes de mm sous la surface moulante. La valeur de température mesurée constitue la référence du pilotage du cycle et permet une régulation de la puissance du générateur en fonction du cycle programmé.

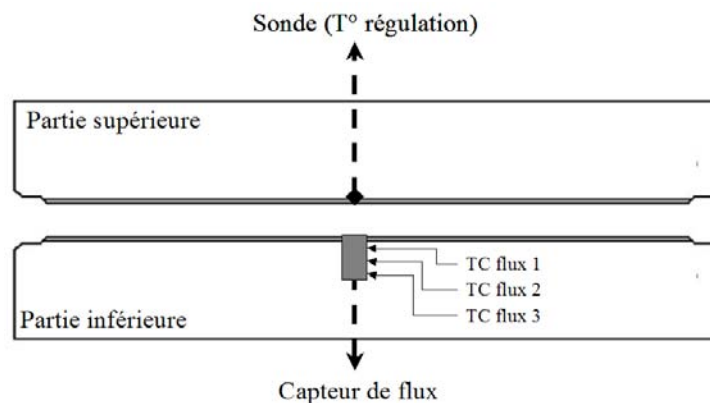


FIGURE 4.3 – Positionnement des capteurs de flux et de la sonde du moule

La partie inférieure du moule héberge également un capteur de température, qui permet de déterminer le flux thermique à la surface du moule. Il se compose d'un plot de 10 mm de diamètre dans lequel les pointes de 3 thermocouples chemisés de 0,25 mm de diamètre sont disposées à la normale du moule à une profondeur de 1, 7 et 15 mm par rapport à la surface moulante.

Ces informations sont regroupées sur la figure 4.3, les thermocouples du capteur de flux sont numérotés de 1 à 3 suivant leur positionnement dans l'épaisseur du moule. En d'autres termes, le thermocouple n°1 est le plus proche de la surface moulante alors que le n°3 est situé au plus profond dans l'épaisseur.

Par la suite, il faudra donc différencier la température de consigne, soit celle que l'on souhaite atteindre, de la température de régulation, donnée par la sonde et grâce à laquelle la régulation de la puissance du générateur est effectuée en comparant avec la température de consigne.

4.1.3 Pilotage du moule

La calibration et la construction des cartographies thermiques du moule suivant le cycle appliqué sont présentées en annexe G. Les résultats montrent dans un premier temps que de fortes rampes de chauffe et de refroidissement peuvent être appliquées avec une faible inertie. **Cependant, un écart de 10°C est constaté entre la température de cycle programmée (température de consigne) lors des paliers isothermes avec celle effectivement mesurée sur les surfaces du moule par les thermocouples, ce qui implique de tenir compte de cet écart lors de la définition des cycles.** De plus, suivant les différentes zones des surfaces moulantes, un important gradient thermique est observé (jusqu'à 60°C d'écart lors d'un isotherme à 400°C), ceci étant principalement dû à la présence des canaux d'eau de régulation dont la température est plus froide que celle du moule. Les cartographies des surfaces supérieures et inférieures sont également indépendantes.

En somme, les importants gradients thermiques constatés laissent craindre un pilotage complexe du système Roctool. L'objectif de cette thèse n'est pourtant pas de reconcevoir le procédé Roctool afin d'obtenir des températures uniformes sur les plateaux de la presse. La suite de ce chapitre se concentrera sur l'optimisation des cycles de cuisson en tenant compte de ces observations.

4.2 Optimisation des cycles de cuisson

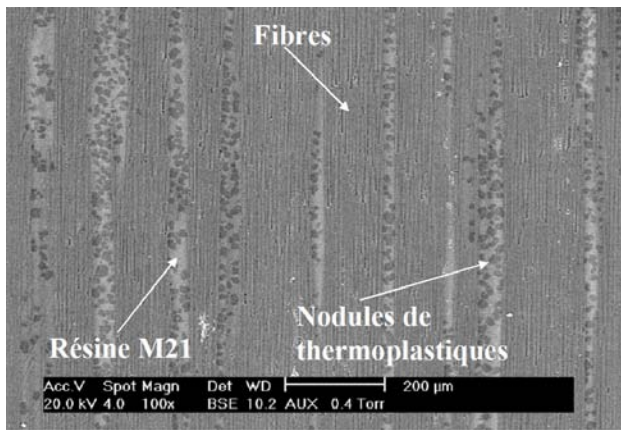
4.2.1 Gestion des paramètres clés

La stratégie d'optimisation des cycles de polymérisation se base sur plusieurs paramètres :

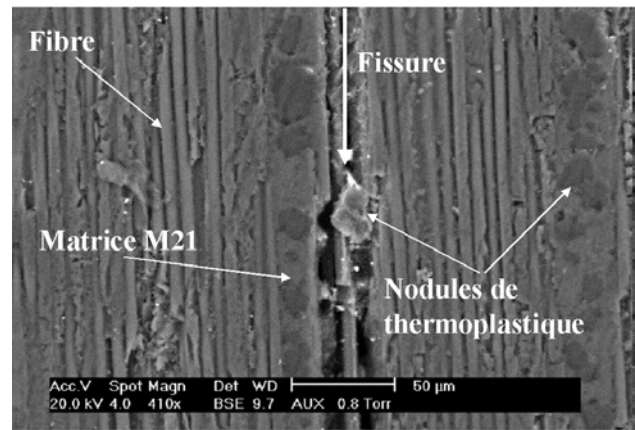
- un temps de cuisson total inférieur à celui d'un cycle autoclave
- un degré d'avancement de réaction comparable à celui obtenu par cycle autoclave
- un gradient de degré d'avancement de réaction faible
- pas de dégradation thermique du matériau lors de la cuisson
- des propriétés mécaniques en terme de ténacité (ou résistance à la propagation de fissure) au moins égales à celles des plaques autoclaves. Cette propriété sera caractérisée par la mesure du taux de restitution d'énergie en mode I (G_{1C}).

A propos de la ténacité du composite M21/T700, la présence d'une épaisseur d'interplis de matrice chargée de particules de thermoplastiques (voir figure 4.4a) permet d'accroître de façon remarquable le G_{1C} (voir paragraphe 1.2.3 du chapitre 1). L'équipe d'I. Partridge [164, 165, 166] a montré que l'épaisseur de la zone de matrice à l'interplis avait également un effet important sur l'augmentation du taux de restitution d'énergie, et ceci pour les matrices thermodurcissables non chargées en particules de thermoplastique. Les observations de la thèse de M. Mulle [161] montrent que la fissure a pourtant tendance à contourner les particules de thermoplastique, en détruisant les liaisons époxy/nodule potentielles. Effectivement, la figure 4.4b met bien en évidence ce phénomène à une interface de plis 0°/0°.

La problématique importante qui en découle est donc de savoir si la potentielle fusion de ces particules consécutives à un cycle de polymérisation qui dépasserait leur température de



(a) Observation des couches de résine à l'interplis



(b) Contournement d'un nodule de thermoplastique lors de la propagation d'une fissure

FIGURE 4.4 – Microscopies du stratifié M21/T700

fusion à 194°C modifierait la ténacité globale du composite. D'où l'importance du contrôle de la morphologie de la résine qui sera exposé au cours de ce chapitre.

Afin de se placer dans un cas simple, et de s'affranchir des problèmes liés aux dimensions trop importantes et aux orientations des plis, **l'épaisseur des plaques est fixée à 4mm (soit 16 plis) de largeur 150mm et de longueur 300mm avec une orientation unidirectionnelle des fibres.** Ces plaques permettront ensuite de découper directement les éprouvettes pour les essais d'ouverture de fissure en mode I et d'analyse mécanique dynamique. Le cycle de cuisson par autoclave de plaques adapté à cette épaisseur est fixé par le fournisseur Hexcel qui préconise un palier isotherme de 120 min à 180°C avec des rampes de chauffe à 2°C/min comme le montre la figure 4.5. La durée totale du cycle atteint ainsi 4h30. Le cycle de pression appliqué atteint 7 bars lors de l'isotherme à 180°C, avec un vide stabilisé à 0,2 bars.

Prepreg Curing Conditions

Typical Autoclave Cure Monolithic Part < 15mm thick

1. Apply full vacuum (1 bar).
2. Apply 7 bar gauge autoclave pressure.
3. Reduce vacuum to a safety value of -0.2 bar when the autoclave pressure reaches ~ 1 bar gauge.
4. Heat-up at 1-3°C/minute (2-8°F/minute) to 180°C ± 5°C (356°F ± 9°F).
5. Hold at 180°C ± 5°C (356°F ± 9°F) for 120 minutes ± 5 minutes.
6. Cool at 2-5°C/minute (4-9°F/minute).
7. Vent autoclave pressure when the component reaches 60°C (140°F) or below.

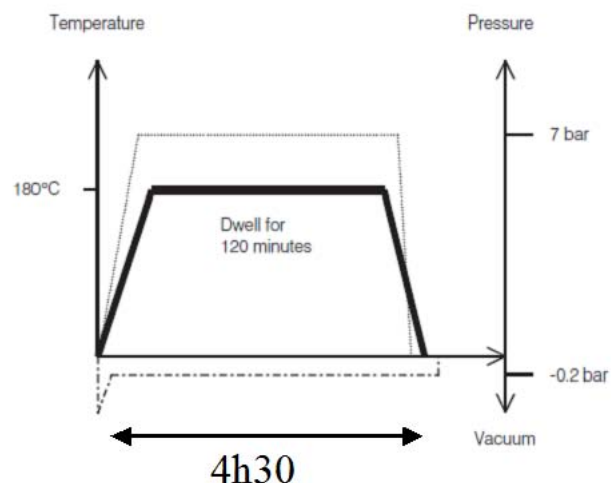


FIGURE 4.5 – Cycle de cuisson autoclave pour une plaque de moins de 15 mm d'épaisseur préconisé par Hexcel Composites pour le préimprégné M21/T700

Le challenge consiste à élaborer un cycle de cuisson rapide grâce aux capacités du pilote EDyCO en alliant la maîtrise des paramètres énumérés ci dessus et les évolutions physico

chimiques de la résine étudiées dans les chapitres précédents. Pour cela, la modélisation de la polymérisation et le code de couplage thermocinétique offrent des outils précieux pour le suivi des transitions thermocinétiques de la résine.

4.2.2 Utilisation du programme « Réticulator »

La modélisation cinétique (voir chapitre 2) est intégrée dans une interface développée sous Matlab afin de permettre le pilotage des cycles de cuisson de manière plus aisée. L'utilisation de ce programme, appelé « Réticulator » en référence à la modélisation de la réticulation de la résine lors de la cuisson, combine le calcul de l'avancée de la réticulation, de la viscosité ainsi que de la vitrification en fonction d'un cycle de température. Les calculs ne sont en effet appliqués que pour de la résine sans fibres à l'aide de l'ensemble des paramètres identifiés lors de la caractérisation de la M21. L'ensemble du fonctionnement du programme

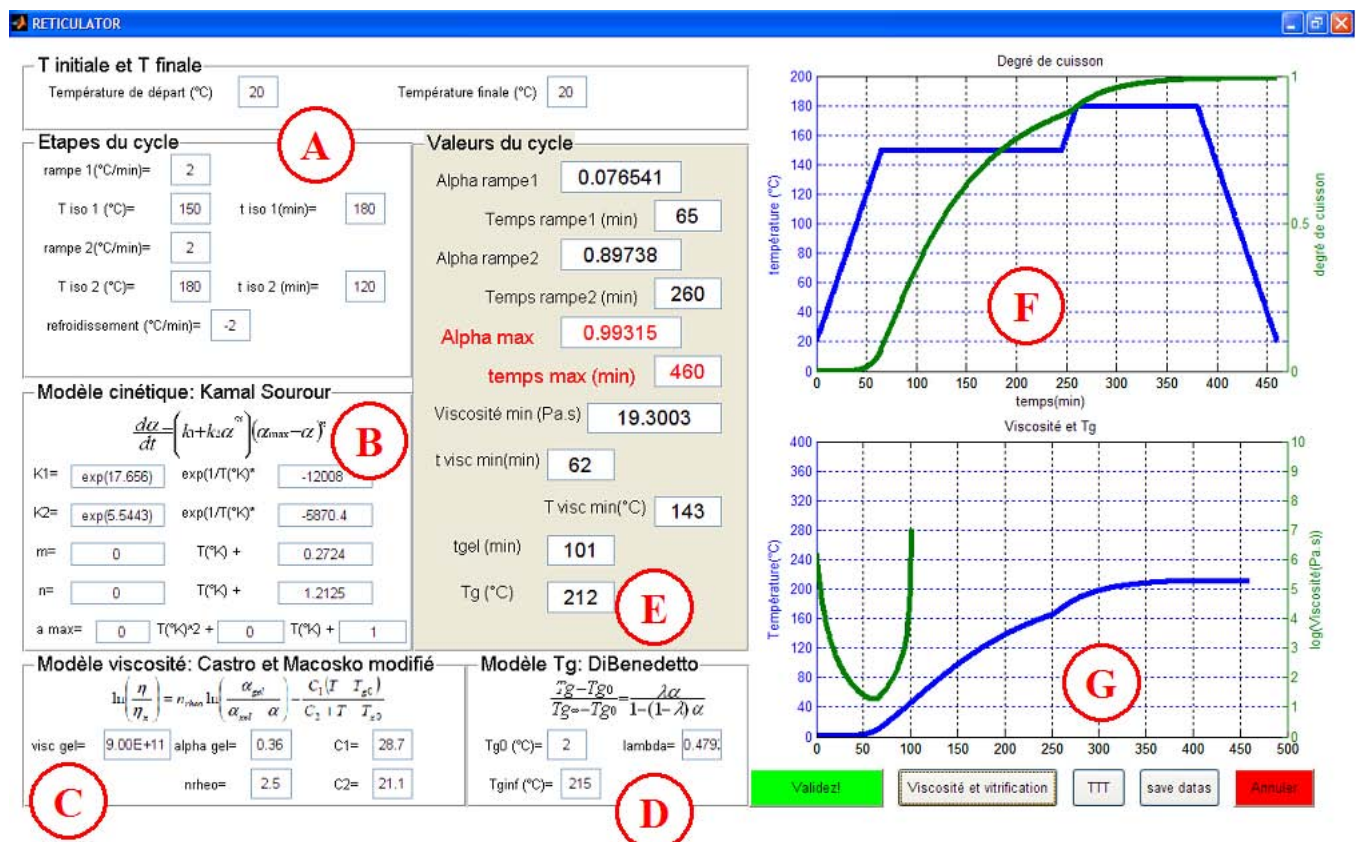


FIGURE 4.6 – Utilisation du Reticulator : présentation générale

est détaillé sur la figure 4.6. La saisie des valeurs temps-température du cycle de cuisson se fait dans l'encadré (A). La programmation permet l'utilisation d'un cycle à un ou deux paliers combiné avec une ou deux rampes de chauffe et une rampe de refroidissement. Compte tenu des résultats de la modélisation cinétique du chapitre 2 qui révèle que le modèle de Kamal et Sourour est le plus adapté à la résine M21, les paramètres du modèle sont rentrés dans l'encadré (B) par leurs équations de dépendance en fonction de la température. Il est également possible de rentrer une équation du degré maximal de cuisson α_{max} , soit sous la forme linéaire soit sous la forme d'un polynôme de degré 2, ou encore avec une valeur constante. L'intégration de la modélisation rhéologique à l'aide du modèle de Castro et Macosko modifié se révèle pertinente pour l'application de la pression lors du procédé. Celle-ci doit être combinée avec les valeurs de gélification et de viscosité minimale afin de prévenir

la formation de porosités et de contraintes internes. Les valeurs des paramètres sont tirées du travail de thèse de Yohan Ledru [115]. Finalement, l'encadré (D) régit la saisie des paramètres de la loi de Di Benedetto pour le calcul de la température de transition vitreuse T_g .

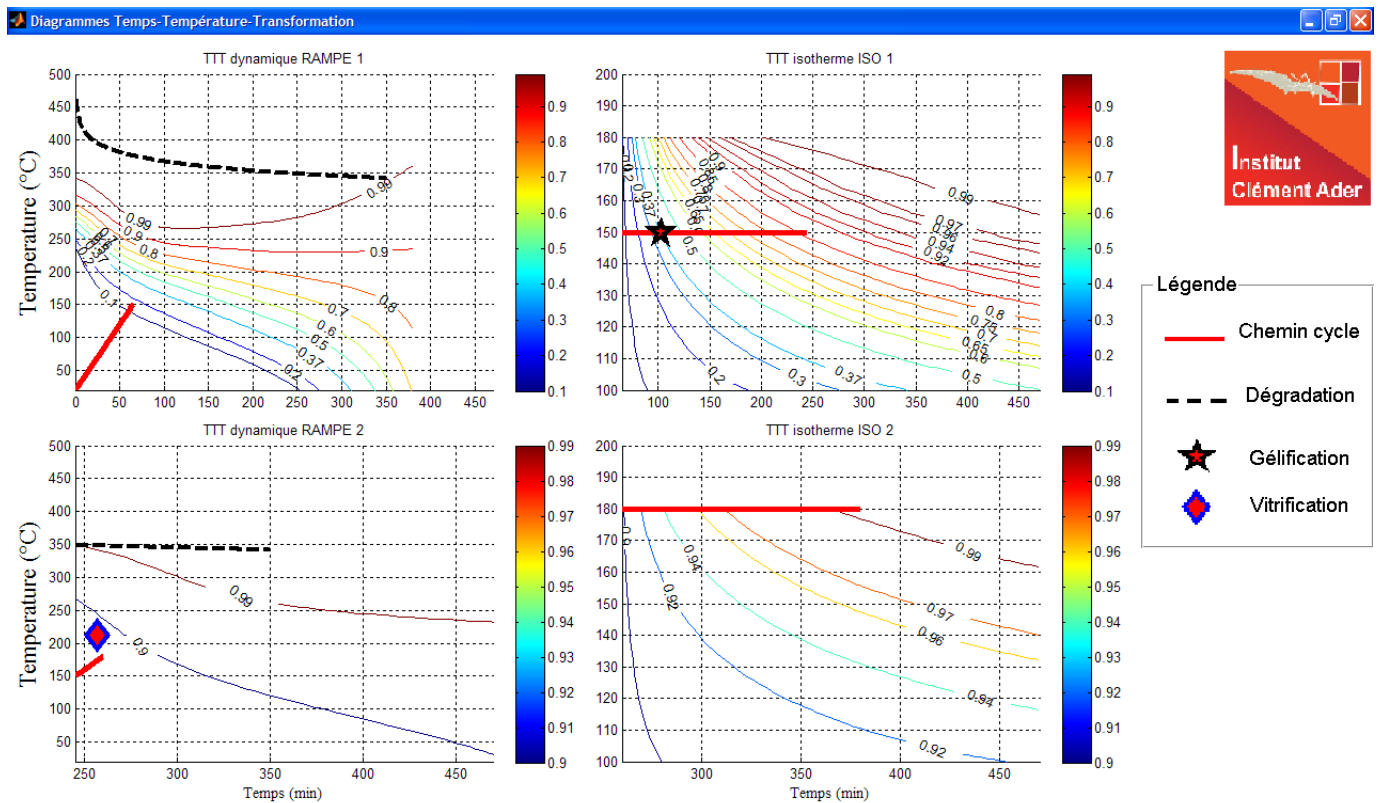


FIGURE 4.7 – Tracé des diagrammes TTT pour chaque étape du cycle de cuisson

Une fois l'ensemble des paramètres saisis, le lancement du programme engendre le calcul des grandeurs de temps, température, viscosité, d'avancement de réaction et de T_g aux instants clés du cycle dans l'encadré (E). Les courbes des évolutions correspondantes sont tracées en (F) et en (G). Le degré d'avancement de la réaction est calculé pour chaque fin de rampe de chauffe, ainsi que le degré d'avancement final et la durée totale du cycle. De même, les valeurs caractéristiques de viscosité minimale et d'avancement de vitrification sont aussi mis en évidence dans l'encadré (E).

Le « Réticulator » offre également la possibilité de tracer les évolutions du degré d'avancement sur les diagrammes Temps Température Transformation correspondants au cycle, comme cela est visible sur la figure 4.7. Dans le cas d'un cycle comprenant deux paliers isothermes, deux diagrammes dynamiques et deux diagrammes isothermes sont tracés, soit un pour chaque étape du cycle. Il a cependant été supposé que la phase de refroidissement n'apportait pas de modifications importantes sur l'avancement de la réaction et ne dispose donc pas de diagramme TTT associé. Les axes des abscisses et des ordonnées de chaque graphique sont coordonnées avec les données de temps et de température des étapes du cycle. Ainsi, l'axe des abscisses du diagramme TTT du premier isotherme débute au temps correspondant à la fin de la première rampe de chauffe.

Le tracé de courbes iso permet un suivi efficace de l'avancée de la réaction, tout en contrôlant la non dégradation de la matrice lors des phases dynamiques. Le passage de l'état de géification et de vitrification (T_g =température de cuisson) est représenté par une icône spécifique. Néanmoins, étant donné qu'aucun modèle de simulation de l'évolution de la température

de fusion des thermoplastiques de la résine M21 fonction de la température n'a pas pu être identifié, ce paramètre n'est pas pris en compte dans cette interface de calcul.

L'utilisation de ce programme est à combiner avec la modélisation par éléments finis décrite au chapitre 3, et permet d'avoir rapidement des données d'avancement maximal et d'état des transitions de la matrice pour un cycle quelconque. Le couplage thermocinétique permet de modéliser le gradient thermique dans l'épaisseur selon les dimensions de la plaque à cuire et les caractéristiques du cycle de cuisson.

4.2.3 Optimisation des cycles de cuisson

4.2.3.1 Construction des cycles

Afin d'accélérer le cycle, le diagramme TTT dynamique montre que, comme attendu, la solution la plus rapide consisterait à réaliser une simple rampe rapide en température jusqu'à atteindre un degré de cuisson élevé pour ensuite redescendre à température ambiante (voir diagramme TTT dynamique rampe 1 sur la figure 4.7). Ce cycle qui ne prendrait effectivement que quelques minutes, ne satisferait pourtant pas les conditions de dégradation de la matrice et de conservation des nodules de thermoplastiques puisqu'aucune vitesse de chauffe ne permet de réticulation suffisamment importante en dessous de la température de fusion de ceux-ci identifiée initialement aux alentours de 200°C.

Le décalage de la température de fusion des polyamides avec le temps de recuit permet en effet d'envisager des cycles de cuisson à haute température au cours desquels les nodules ne seront pas fondus et où il devrait être possible de préserver les propriétés mécaniques du matériau final. Le paragraphe 2.5.4 du chapitre 2 démontre en effet que dès 30min à 180°C, la température de fusion des thermoplastiques augmente à 213°C. Un palier préliminaire de cuisson à 180°C serait donc adéquat pour déplacer la température de fusion des thermoplastiques avant d'effectuer une seconde cuisson lors d'un palier à température plus élevée.

Si les capacités de chauffe du pilote EDyCO sont très importantes, l'étude paramétrique du chapitre 3 a montré l'influence de la vitesse de chauffe et de l'épaisseur de la plaque sur les gradients thermiques dans la pièce et l'apparition des overshoots. Bien que ces observations soient modérées sur les plaques de faibles épaisseurs comme les empilements de 16 plis, l'application d'une vitesse de chauffe à 200°C/min n'est pas adaptée à la fabrication d'une pièce de qualité aéronautique. Le choix d'utiliser des rampes à 10°C/min apporte déjà une augmentation cinq fois plus importante par rapport à la vitesse d'un cycle classique (10°C/min contre 2°C/min), et ne génère pas de perturbations trop importantes compte tenu des résultats de la modélisation. De plus, cette vitesse est largement inférieure aux capacités maximales du pilote, ce qui permet de travailler dans le cadre d'un fonctionnement normal des installations. Le but est ici d'atteindre un degré d'avancement maximal, sans s'attacher à réduire l'apparition des contraintes internes dans la mesure du raisonnable. Ainsi, en considérant que la phase de refroidissement n'influe pas sur l'avancée de la polymérisation, une vitesse de refroidissement importante peut être appliquée. Comme pour la vitesse de chauffage rapide, elle ne doit cependant pas être excessive, et le choix de la fixer à 20°C/min constitue une solution intermédiaire.

L'ensemble des cycles de cuisson réalisés sur le pilote EDyCO est regroupé dans le tableau 4.1.

La configuration 1, qui reproduit les conditions de température du cycle Hexcel (figure 4.5) vise à tester la bonne maîtrise du procédé par rapport aux conditions de cuisson « conventionnelles » en autoclave. Celle-ci ne sera utilisée par la suite que pour vérifier si le degré

Configuration	Rampe 1	Iso 1	Rampe 2	Iso 2	Rampe 3	Durée
	°C/min	T(°C)/tps(min)	°C/min	T(°C)/tps(min)	°C/min	
1	2	180/120			-2	4h30
2	10	180/120			-20	2h30
3	10	210/60			-20	1h30
4	10	180/30	10	200/60	-20	2h
5	10	180/30	10	210/30	-20	1h30

TABLE 4.1 – Configurations de cuisson appliquées sur le pilote EDyCO

d'avancement de réaction est comparable à celui d'une cuisson autoclave. Les configurations 2 et 3 constituent respectivement des cycles de cuisson rapides en dessous et au dessus de la température de fusion initiale des particules de thermoplastiques. Comme il n'y a qu'un seul palier de cuisson, il n'y a pas de recuit des particules et la température de fusion n'augmente pas. En plus de réaliser une économie de temps importante par rapport au cycle autoclave, ces essais constitueront des moyens de comparaison pour des cas où les particules n'ont pas fondu et des cas où elles ont totalement fondu. Enfin, les configurations 4 et 5 comprennent deux paliers de cuisson. Le premier permet d'effectuer une gélification à température modérée et de faire augmenter la température de fusion à une température supérieure à 210°C. Le minimum de viscosité apparaît également lors de ce premier palier et permet de limiter l'apparition et la croissance des porosités en appliquant une pression importante. Le second palier complète la phase de réticulation à une température plus élevée.

4.2.3.2 Diagrammes TTT et modélisation

Le tracé des diagrammes TTT modélisés pour chacune des configurations montre de manière plus explicite le cheminement de la transformation du réseau au cours de la cuisson. Les figures 4.8a, 4.8b, 4.8c, 4.9a et 4.9b regroupent les diagrammes isothermes et dynamiques des différentes étapes de chaque configuration, et permettent de mettre en évidence l'apparition du gel et de la vitrification. L'ensemble des valeurs de ces calculs réalisés sur ces cycles avec le « Réticulator » est détaillé dans le tableau 4.2. La modélisation est réalisée avec une valeur du degré d'avancement maximal de réaction fixée à 1.

Logiquement, comme le temps de gel est lié à l'avancée de la polymérisation, celui ci est plus important pour des rampes de chauffe faibles et pour des températures de paliers moins élevées lors desquels la réaction est plus lente. Dans l'ensemble des cas, la gélification intervient en début du premier palier, mais la faible rampe de montée en température de la cuisson autoclave confère à la résine un temps de séjour important à l'état liquide par rapport aux autres cycles (configurations de cuisson). A l'inverse, la configuration 3 est celle où le temps de gel apparaît le plus vite (voir figure 4.8 et tableau 4.2). C'est aussi le seul cycle où la fusion des polyamides se produit totalement puisque le matériau est exposé à une température de cuisson supérieure à la température de fusion des polyamides sans avoir fait de palier isotherme préalable qui permet d'augmenter l'apparition de cette température de fusion. Il est à craindre qu'une gélification et qu'une réticulation trop rapides n'engendrent une construction du réseau hétérogène. En effet, pour ce cycle rapide où la fusion des thermoplastiques augmente la proportion de fonction amine, la polymérisation engendrée implique majoritairement les fonctions époxy et amines proches, limitant l'effet de la diffusion des fonctions réactives.

Également, la vitrification, soit le moment où la température de transition vitreuse est égale à la température de cuisson apparaît à des durées variables suivant les cycles. Une fois de plus,

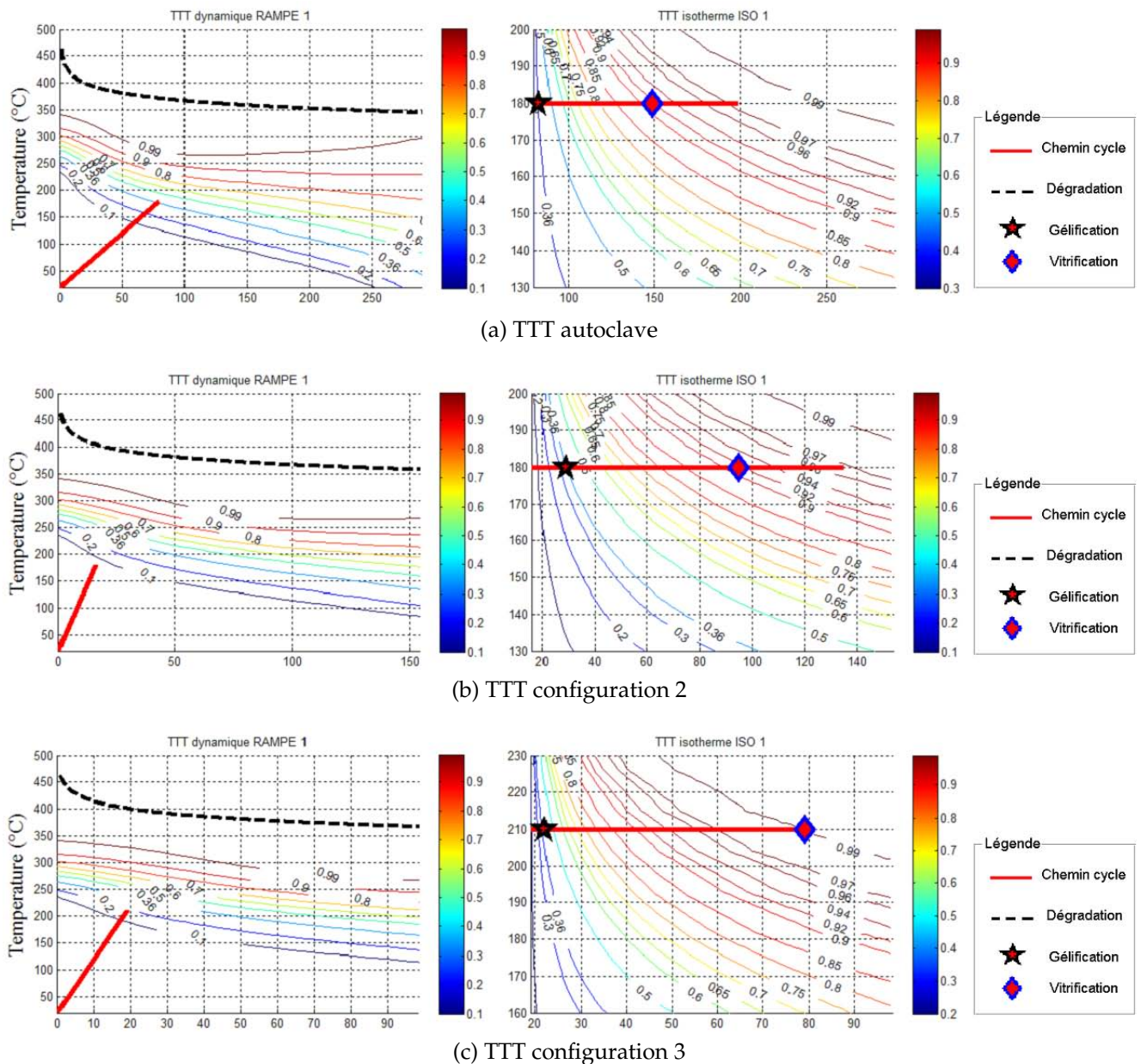
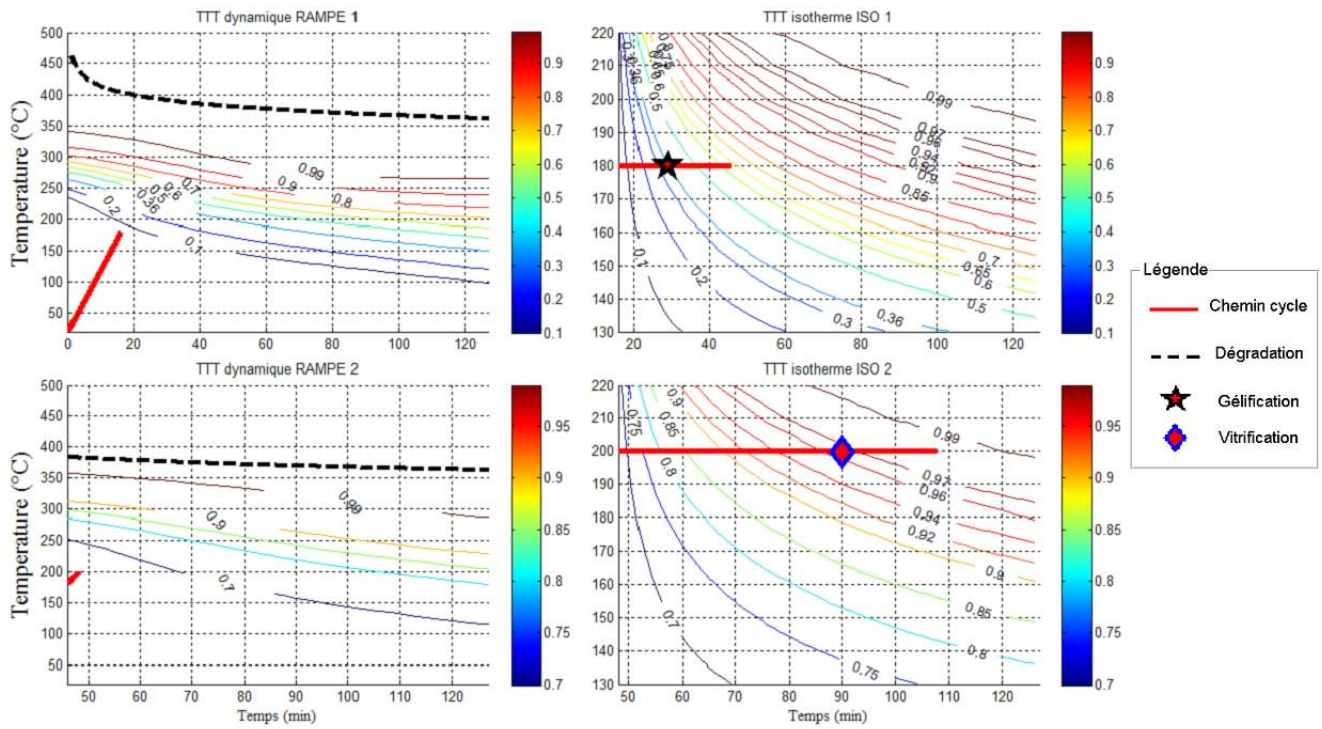


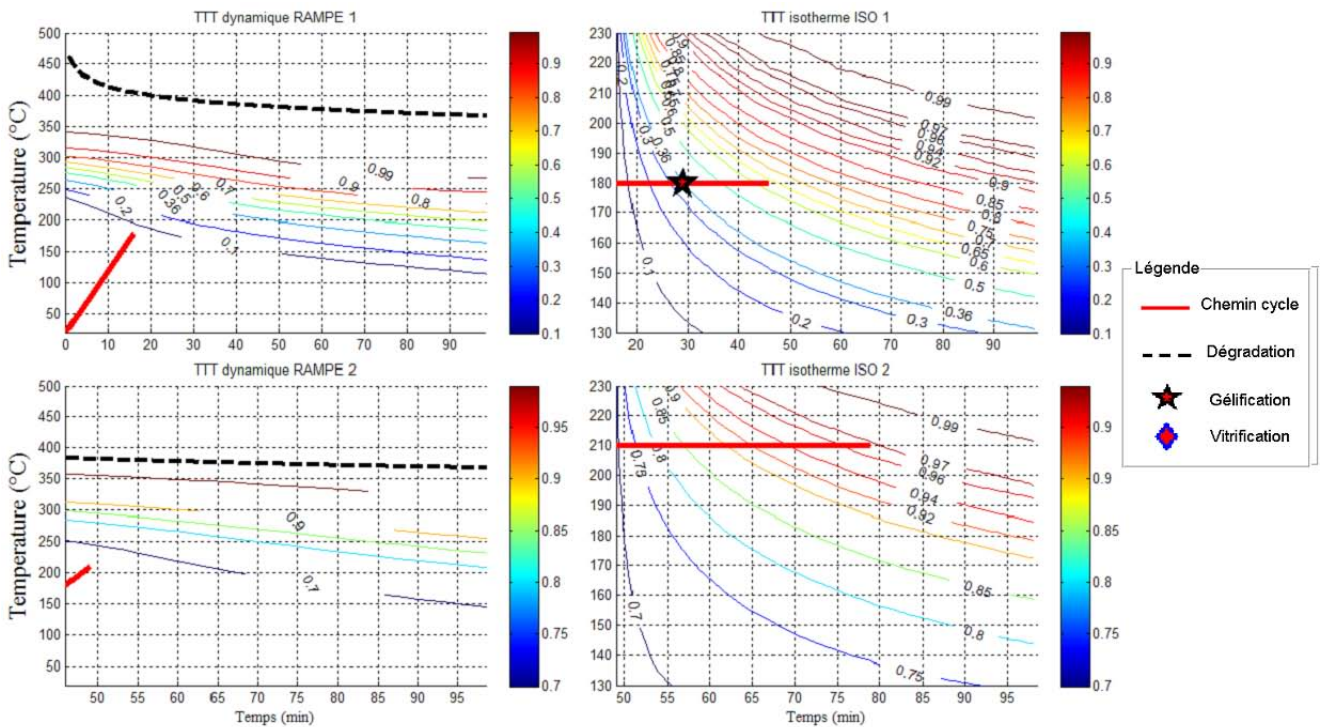
FIGURE 4.8 – Diagrammes TTT des cuissons de configuration autoclave, 2 et 3

c'est durant le cycle le plus long, soit le cycle de référence TTT iso en autoclave, que la vitrification apparaît le plus tardivement. Lors du cycle de configuration 5, la vitrification intervient lors du refroidissement et non au cours d'un palier de cuisson comme cela peut être le cas sur l'ensemble des autres cycles. Il est préférable que la vitrification intervienne le plus tard possible lors du cycle, car comme cela a déjà été évoqué, cet état implique un ralentissement de la cinétique dû à la diffusion des espèces. Ainsi, en préservant le réseau thermodurcissable dans un état non vitrifié et en appliquant une température de cuisson plus importante que la température de palier isotherme, la réticulation du réseau est théoriquement plus rapide.

Malgré ces divergences, le temps de séjour de la résine à l'état gélifié, soit le temps entre le début de la gélification et le début de la vitrification, est comparable, à l'exception de la configuration 5 où le temps de séjour est légèrement plus faible (voir tableau 4.2). Dans cet état, les mouvements des chaînes sont moins importants qu'avant la gélification, mais une certaine mobilité est cependant conservée en comparaison avec l'état vitrifié. Olivier [144] et Ledru [115] montrent que la gélification est un paramètre déterminant dans l'apparition



(a) TTT configuration 4



(b) TTT configuration 5

FIGURE 4.9 – Diagramme TTT des cuissons de configurations 4 et 5

de contraintes résiduelles et dans la croissance des porosités, de part l'augmentation de la viscosité et les variations volumiques de la résine. Comme l'indique le tableau 4.2, pour l'ensemble des cycles le degré d'avancement modélisé avoisine ou dépasse les 97% d'avancement de réaction, et les valeurs de Tg prévues sont supérieures à 200°C. En comparaison avec le cycle autoclave, la modélisation prévoit dans certains cas des degrés d'avancement

Config.	Reticulator				
	α_{total}	Tg (°C)	$t_{vitrif.}$ (min)	t_{gel} (min)	durée séjour phase gel (min)
Autoclave	0.980	206	149	83	66
2	0.968	201	95	29	66
3	0.989	210	79	16	63
4	0.984	208	90	29	61
5	0.969	202	80	29	51

TABLE 4.2 – Modélisation des cycles de cuisson optimisés sur EDyCO pour $\alpha_{max} = 1$

supérieurs à ceux du procédé classique. Il est à noter que c'est la modélisation cinétique du Réticulator qui a été utilisée pour l'estimation de ces degrés d'avancement de réaction, et non la modélisation thermocinétique qui aurait cependant pu permettre de tenir compte des effets thermique de la cuisson. La faible épaisseur des plaques de préimprégnés (4mm) n'engendre cependant qu'une exothermie très faible (voir paragraphe 3.5.2), et les deux types de modélisations donnent ainsi des résultats similaires concernant la prévision du degré d'avancement de la réaction.

Des essais complémentaires sont réalisées en DSC afin de mesurer la polymérisation résiduelle après les différents cycles de cuisson utilisés ici. Après avoir fait subir à l'échantillon le cycle suivant les différentes configurations, un balayage à 10°C/min permet de constater ce qui n'a pas réagit lors du cycle, de calculer le degré de d'avancement total atteint lors de la cuisson (voir tableau 4.3) et de le comparer aux valeurs de la modélisation du tableau 4.2. Le degré total d'avancement est calculé à l'aide de l'enthalpie totale de de réaction identifiée au chapitre 2 dont la valeur est de 424,5 +/- 10,2J/g. Une fois de plus, les mesures d'enthalpies sont rendues difficiles par la présence du pic de fusion quand celui ci apparait. De plus, les valeurs d'enthalpie résiduelles sont faibles, et induisent une incertitude de mesure importante.

Plusieurs rapport de stage (M2R, PFE,...) ont été effectués à l'ICA dont celui de Thorsten Marlaud [167] et confirment l'atteinte d'un tel degré d'avancement à environ 94% dans le cas de cuissons autoclaves.

Configuration	Enthalpie résiduelle (J/g)	α_{total}
Autoclave	28,46	0,933
2	36,37	0,92
3	4,565	0,989
4	20,38	0,952
5	7,97	0,981

TABLE 4.3 – Mesures de DSC sur les différentes configurations des cycles

4.3 Mise en œuvre et pilotage des paramètres procédés

4.3.1 Qualité du matériau

La majeure partie des essais a été faite à l'aide du même lot de préimprégnés. Si les rouleaux sont conservés sous emballage scellé par -18°C, les bobines ont été livrées par SF Composites

dans un état de conservation médiocre comme le montre la figure 4.10. La forme de la bobine et la présence de cloques sur certaines zones du matériau semblent montrer que le préimprégné a été assez mal stocké et conservé avant qu'il ne nous soit livré.

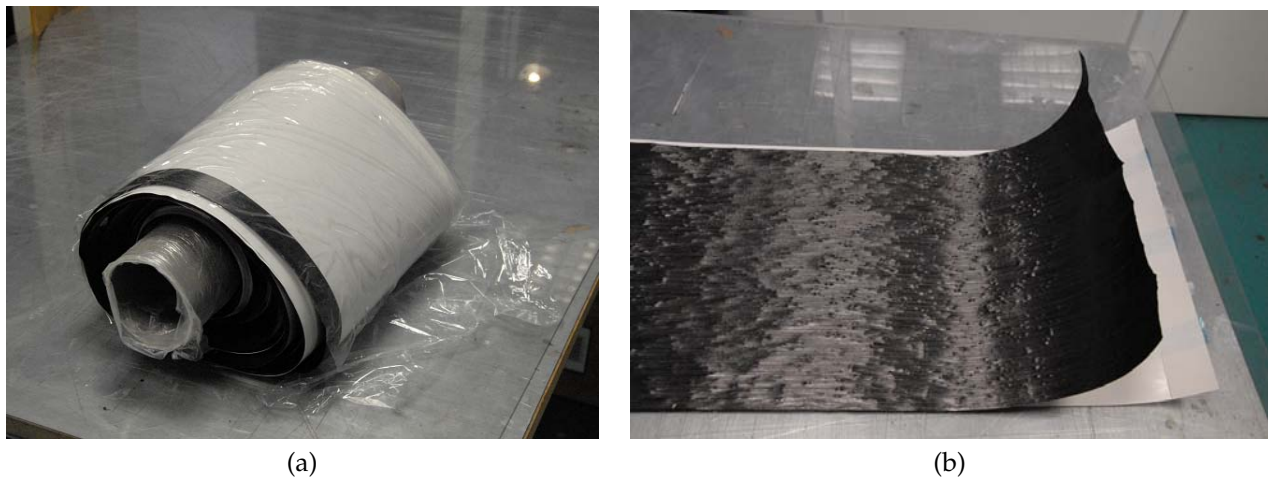


FIGURE 4.10 – Etat des rouleaux de préimprégné au moment de la récupération des bobines

Des balayages DSC à 10°C/min ont été réalisés sur de nombreux échantillons de prepreg afin de constater l'état général des rouleaux en termes d'avancée de réaction. L'enthalpie de polymérisation est calculée à 116,9 J/g sur un échantillon de rouleau, alors que des valeurs similaires avaient été obtenues sur un rouleau en meilleur état. Finalement comme cette étude se focalise sur la réticulation, ces rouleaux ont été conservés pour cette étude. Tout de même, les zones les plus endommagées des rouleaux ont été éliminées.

4.3.2 Mise sous vide

Les travaux de Ledru [102] sur la maîtrise de la porosité lors des cycles de cuisson de préimprégnés en autoclave montrent l'importance de l'application du vide et du marouflage. Le marouflage désigne la préparation du moule de polymérisation à l'aide de matériaux d'environnement dont le rôle est spécifique pour le contrôle du vide et des flux de résine.

Pourtant, le pilote Edyco comporte deux surfaces chauffantes, ce qui ne permet pas d'utiliser exactement le même montage. Dans un souci d'équilibrer les échanges thermiques entre la partie inférieure et la partie supérieure de la pièce, la disposition des matériaux d'environnement doit être symétrique des deux cotés de la plaque composite.

Lors du drappage, les plis découpés sont compactés sous un vide de -900mbars tous les 4 plis durant 10 minutes. Cette opération est essentielle pour éliminer une partie de l'air emprisonné entre les plis [102]. Un cadre de coffrage de 5mm de mosite (membrane silicone) est utilisé pour contenir les écoulements de résine. Malgré l'importance de l'utilisation de plis absorbent, ces derniers n'ont pas pu être utilisés durant la fabrication des plaques. Pour palier à ce problème, deux couches de tissus d'environnement sont disposées de chaque côté de la plaque afin d'augmenter l'absorption de la résine. Vient ensuite le film microperforé qui limite l'écoulement de résine tout en autorisant l'application du vide dans le dispositif. Enfin, le mat de verre drainant absorbe les écoulements de résine et draine le vide de manière uniforme à travers la pièce. Le même empilement de tissus est appliqué sur l'autre face du matériau. La figure 4.11 montre l'empilement des tissus d'environnement sur la face supérieure du préimprégné.

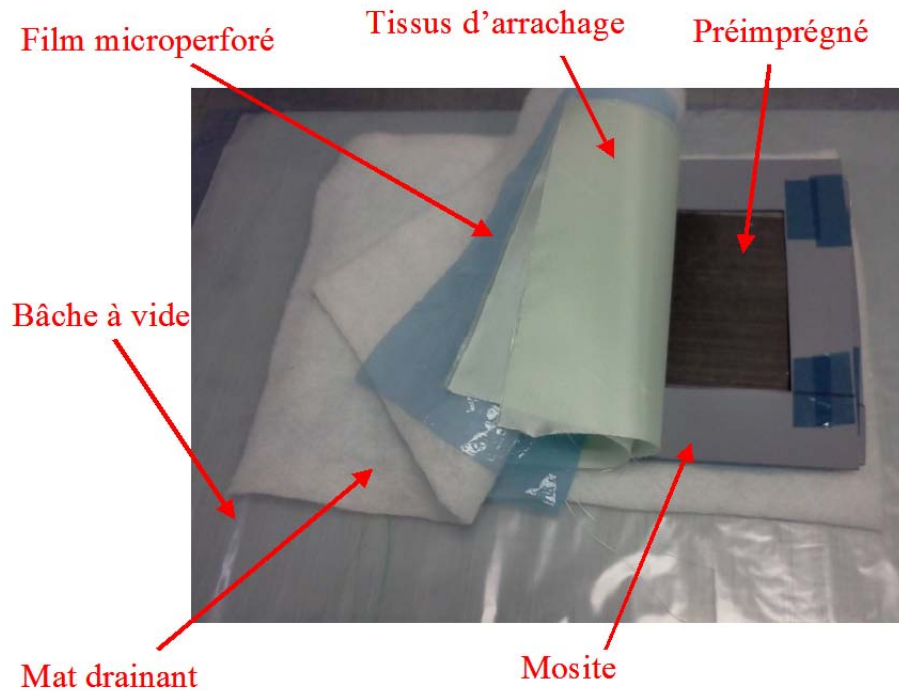


FIGURE 4.11 – Les différents tissus d'environnement utilisés lors de la mise en oeuvre

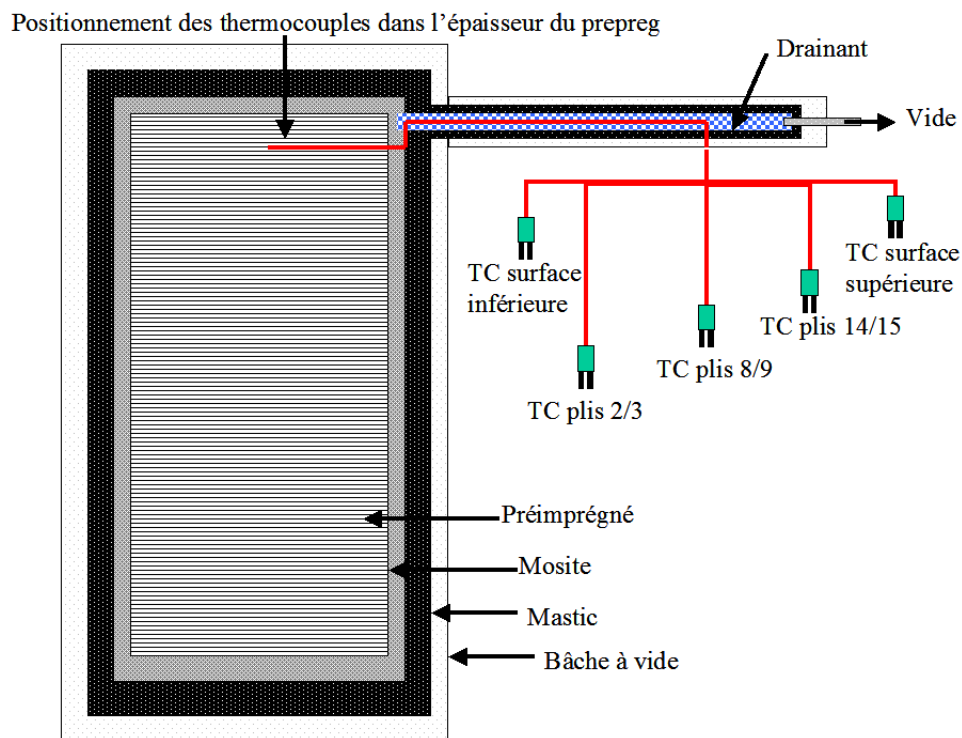


FIGURE 4.12 – Mise sous vide et instrumentation du préimprégné

La mise sous vide du matériau nécessite également une attention toute particulière. Tout d'abord, compte tenu du système de chauffage par induction, il n'est pas possible d'intégrer d'éléments métalliques dans le montage. De plus, l'utilisation de la presse ne permet pas de positionner une prise de vide sur la partie supérieure du montage et la disposition des canaux de refroidissement et de régulation sur les cotés du moule occasionne une gêne importante. Le dispositif utilisé est détaillé sur la figure 4.12. Une partie du dispositif permet

de faire sortir la prise de vide de la presse tout en garantissant une pression normale sur le préimprégné. Le vide peut donc être appliqué en toutes circonstances. Un morceau de tissu drainant empêche le passage de la résine dans le système de vide. Ceci permet également d'introduire des thermocouples dans l'épaisseur de la pièce. Ils sont positionnés directement sur la surface inférieure et supérieure du composite, et également entre les plis 2/3, 8/9 et 14/15 des stratifiés [0°₁₆] afin de récupérer les données de température aux différentes épaisseurs. Le diamètre du fil de thermocouple K est de l'ordre de 0,7mm afin de perturber au minimum la phase de cuisson. Comme les différentes éprouvettes d'essais vont être découpées dans cette plaque, les thermocouples sont localisés au bord de la plaque, bien que compte tenu de la calibration du moule il est possible que la température mesurée à cet endroit particulier ne soit pas exactement la même que celle ressentie par la plaque dans d'autres zones (voir annexe G). La bache à vide est fermée hermétiquement grâce à un mastic haute température (tenue thermique limitée à 220°C).

4.3.2.1 Zone de cuisson des plaques sur le moule

Compte tenu de la construction des cartographies thermiques des surfaces du moule (voir annexe G), la détermination de la zone de cuisson n'est pas aisée. Par zone de cuisson est désignée la position des stratifiés sur le moule. En effet, comme de grandes différences de températures sont constatées aux divers endroits du moule durant un cycle, le mieux est de positionner les stratifiés à cuire dans une zone où les différences de températures sont faibles. En prévision de la découpe des éprouvettes de mesure de ténacité, les plaques fabriquées sont de dimension 150*300 mm, les choix de zone de cuisson restent donc restreints par rapport à la taille de la surface du moule. Ainsi, il a été choisi de positionner les plaques au centre du moule lors du cycle de polymérisation.

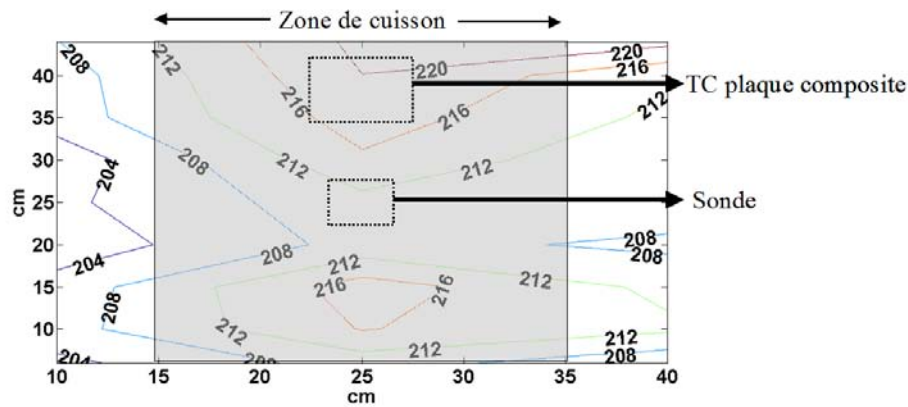
En se rapportant aux résultats du paragraphe G.2 de l'annexe G, les figures 4.13a et 4.13b donnent une idée des différences de températures subies par la plaque lors de sa cuisson, ici après 2min d'isotherme à 200°C. Le positionnement des thermocouples dans l'épaisseur de la plaque se situe dans une zone du moule où la température peut être différente de celle mesurée par la sonde.

4.3.3 Réglage des paramètres procédé

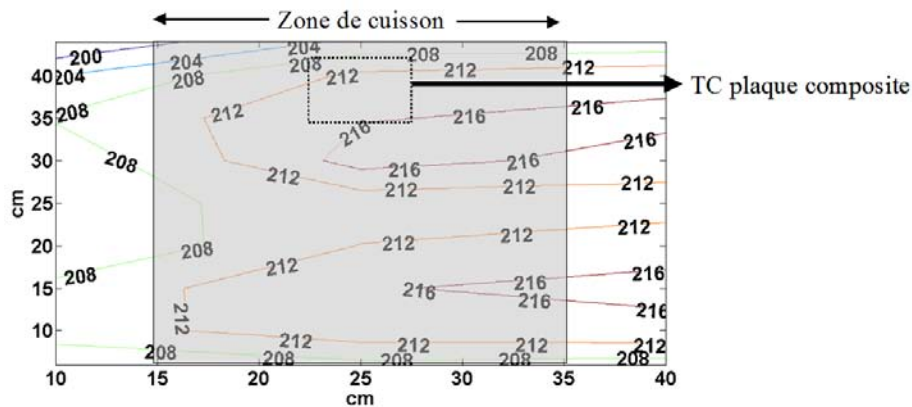
4.3.3.1 Force de fermeture de la presse et vide

L'application de la pression est importante pour garantir un compactage des plis et un taux de porosité acceptable. La presse qui équipe le pilote EDyCO permet d'effectuer des cycles manuels ou de fonctionner de manière automatique avec une programmation selon le déplacement ou la charge appliqué. Néanmoins, c'est une presse dite « simple effet » qui implique que la programmation de cycles de pression ne permet pas de relâcher la charge au cours de la mise en œuvre. L'effet du chauffage sur le matériau a pour effet une dilatation volumique suffisamment importante pour ne pas permettre l'utilisation de mode automatique de la presse. Il faut donc appliquer une force de fermeture manuellement tout au long de la cuisson, en tenant compte des effets de la dilatation du composite à mettre en œuvre. La maîtrise et la reproductibilité de ces cycles est par conséquent faible, mais convient dans le cadre de cette étude où l'accent est mis sur la maîtrise du degré d'avancement de la réaction et de la température.

L'ordre de grandeur de la force de fermeture appliquée est fonction de celle appliquée lors d'un cycle autoclave, c'est à dire 7 bars. En effet, comme le dispositif du pilote EDyCO ne



(a) Partie haute du moule



(b) Partie basse du moule

FIGURE 4.13 – Zones de cuisson des stratifiés sur le moule, et gradients de température sur les parties du moule après 2min à 200°C. Le fond gris représente la position du stratifié sur le moule.

permet pas d'appliquer une pression hydrostatique, il faut convertir cette valeur de pression autoclave en force de fermeture de la presse. L'équation 4.1 permet de calculer cette force compte tenu des dimensions de la plaque à fabriquer.

$$\sigma = F/S \quad (4.1)$$

La mosite qui encadre le préimprégné et qui retient et limite les écoulements de résine est faite de silicone, et est donc difficilement compressible. En tenant compte du cadre de mosite et de la surface du matériau à cuire de 150*300 mm, la force correspondant à une pression de 7 bars est d'environ 40kN. Ainsi, la méthode consiste à positionner la presse au contact de la pièce et à laisser la force augmenter d'elle même du fait de la dilatation du matériau. Lorsque celle ci devient trop importante, la force est abaissée manuellement en tentant de préserver une valeur moyenne comprise entre 30 et 40kN.

Le vide est tiré grâce à une pompe à vide mobile CompositeVac comprenant 2 niveaux de vide. L'application du vide permet d'augmenter la cohésion des fibres et du montage, et d'éliminer les solvants et les porosités qui apparaissent au bord de la pièce. Le niveau de vide est fixé à -900mBar dès le début du cycle.

4.3.3.2 Température de consigne

Le calibrage et l'étude du fonctionnement du moule ont montré que le pilote EDyCO permettait une maîtrise de la puissance de chauffe très efficace (voir annexe G). L'inertie thermique est par conséquent très inférieure à celle d'une autoclave de dimensions équivalentes, et induit une meilleure anticipation des overshoots.

Néanmoins, compte tenu du décalage de 10°C entre la température de consigne et celles réellement mesurées sur le moule (voir figures G.4b et G.4a de l'annexe G), la programmation des cycles s'effectue 10°C en dessous de la température de palier souhaitée, afin de corriger cet écart.

4.3.3.3 Régulation et refroidissement

La régulation en eau est nécessaire au cours des cycles de cuisson car elle isole le moule du reste des installations et limite ainsi la répercussion des échanges thermiques. Ainsi, celle-ci fonctionnera à débit maximum tout au long de la mise en œuvre. Quant au système de refroidissement, il n'est pas utilisé. Les rampes de refroidissement sont gérées avec la modulation de la puissance du générateur.

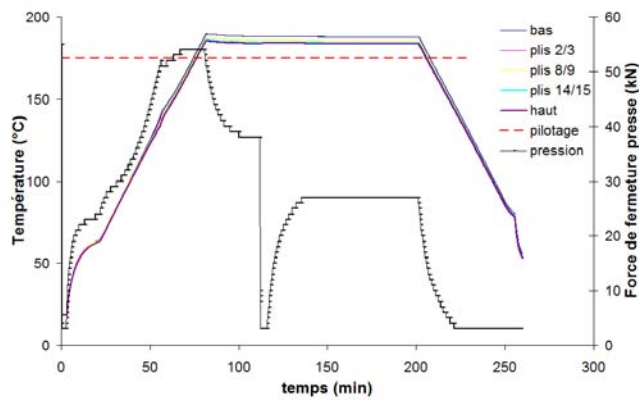
4.3.4 Élaboration des plaques d'essais

Cinq stratifiés [0°₁₆] de dimensions planes initiales 150*300 mm sont mis en œuvre à l'aide du pilote EDyCO. Les graphiques des évolutions de température des thermocouples dans l'épaisseur et de la force appliquée sont tracés sur la figure 4.14. Dans un premier temps les overshoots au début des paliers isothermes sont mesurés à l'aide des thermocouples situés dans l'épaisseur du stratifié et comparés aux valeurs de modélisation par éléments finis couplée thermique et cinétique (voir tableau 4.4). Les valeurs réelles sont en réalité très supérieures à celles estimées, à l'exception du cycle de configuration 2. Ces observations sont à relier aux hypothèses précédentes, et notamment à la figure 4.13, puisqu'un écart important en température est probable entre le centre du moule, où est situé la sonde de température qui contrôle le cycle, et les zones avoisinantes où sont situés les thermocouples dans les plaques. D'autre part, ce n'est pas forcément le thermocouple situé au milieu de la plaque qui donne la valeur la plus élevée de température lors de l'exothermie. Ceci met en évidence les différences de température entre la surface inférieure et la surface supérieure du moule. Le pilotage des cycles est cependant satisfaisant en tenant compte d'un écart de 10°C avec la température d'isotherme visée.

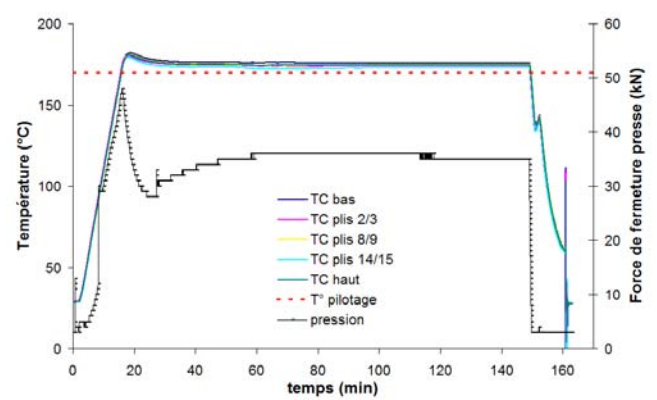
Configuration	T° overshoot mesuré (°C)		T° overshoot modèle EF(°C)	
	Palier 1	Palier 2	Palier 1	Palier 2
1	189,66		180,8	
2	181,88		181,3	
3	221,89		213,2	
4	187,5	205,54	181,3	200,4
5	187,95	216,31	181,3	210,5

TABLE 4.4 – Mesures des overshoots lors des cycles de fabrication et modélisation

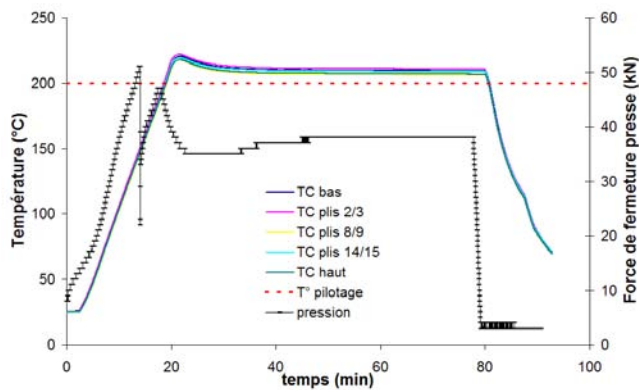
Concernant les cycles de force de fermeture, il est difficile d'obtenir un cycle stable, surtout si deux paliers sont nécessaires. La dilatation du composite intervient de manière importante



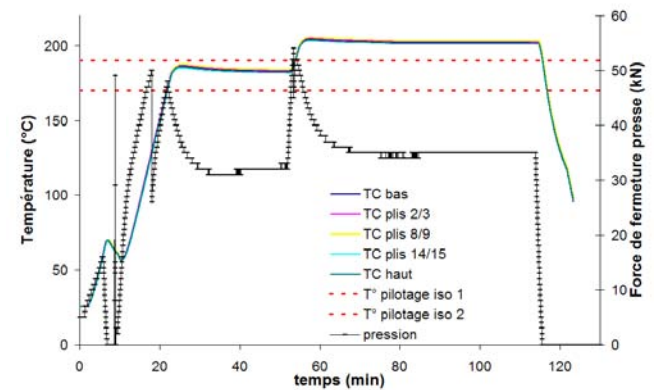
(a) Configuration 1



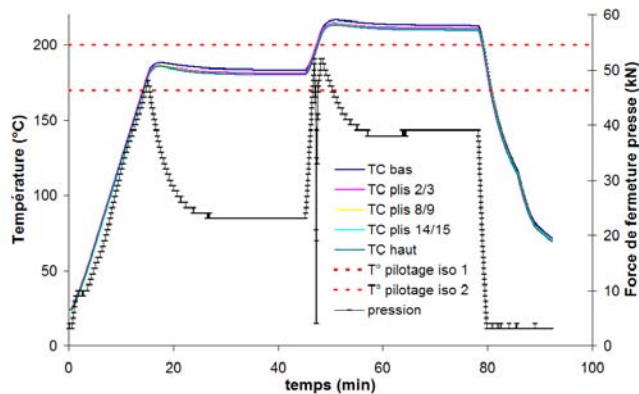
(b) Configuration 2



(c) Configuration 3



(d) Configuration 4



(e) Configuration 5

FIGURE 4.14 – Cycles de fabrication des plaques selon les différentes configurations

durant les étapes de chauffe, et s'atténue dès que la température se stabilise. Des pics de force à 50kN sont atteints lors de ces phases de dilatation importantes, bien que les paliers de force soient globalement maintenus entre 30 et 40kN.

4.4 Propriétés des matériaux mis en œuvre

4.4.1 Suivi de la polymérisation

4.4.1.1 Analyse Mécanique Dynamique

Dans un premier temps, la spectroscopie mécanique a été choisie comme moyen expérimental de comparaison des propriétés des stratifiés $[0^{\circ}_{16}]$. Ceux-ci ont été cuits soit en autoclave selon le cycle Hexcel standard, soit suivant les configurations 1 à 5 à l'aide du pilote EDyCO. L'intérêt de l'analyse mécanique dynamique (DMA) est qu'elle permet d'accéder simplement à la manifestation mécanique de la transition vitreuse de la fraction époxy de la matrice M21. L'analyse du pic de relaxation thermique (noté pic α et donc manifestation de la transition vitreuse) apporte des informations de température avec la température au maximum du pic (notée T_{α}) mais rend compte également compte de l'homogénéité du réseau réticulé pour les polymères thermodurcissables et leur composites [30, 168, 169].

De manière pratique, après chaque cycle de polymérisation, des échantillons de 25*3*4 mm sont prélevés au centre de la plaque du stratifié produit, et loin des bords. Ceux-ci sont ensuite sollicités en flexion double encastrement (dual cantilever) sur une DMA Perkin Elmer 8000. La plage de température s'étend de -100°C à $+350^{\circ}\text{C}$, ce qui devrait permettre de mettre en évidence d'éventuelles relaxations mécaniques secondaires dans les basses températures. Pour tous les essais conduits en DMA, la fréquence de sollicitation est fixée à 1Hz et la rampe de température à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le déplacement total imposé aux échantillons, soit la flèche maximale au centre entre les échantillons, est de 5.10^{-3} mm. Ces paramètres de mesures [170] ont été appliqués selon la norme ASTM D 7028 [171].

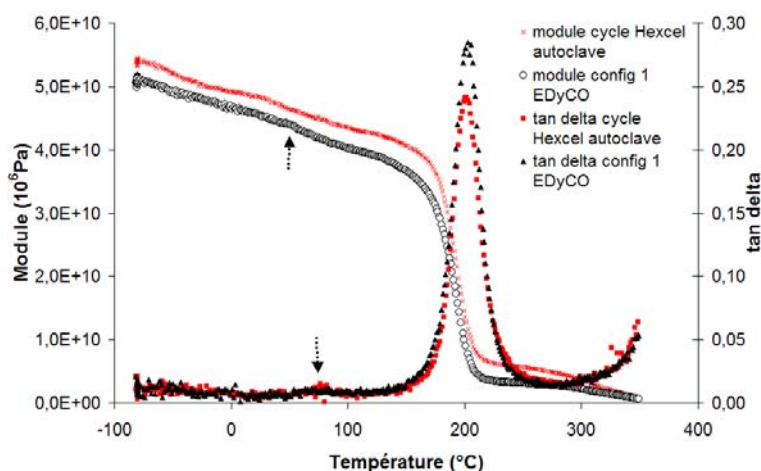


FIGURE 4.15 – Comparaison du degré d'avancement de la réaction pour une plaque fabriquée avec le procédé autoclave et avec le pilote EDyCO selon un cycle Hexcel

La figure 4.15 propose une comparaison de la réponse DMA des échantillons $[0^{\circ}_{16}]$ cuits en autoclave et suivant la configuration 1 avec le pilote EDyCO. Le module de conservation E' et la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$ sont tracés pour ces deux types de cuisson. Un très faible décalage de module E' à -100°C est observé et se maintient jusqu'à la chute de module liée à la transition vitreuse, mais les deux courbes de $\tan \delta$ restent cependant parfaitement superposées sur toute la plage de température d'essai. Seule l'intensité du pic α de relaxation mécanique principale (noté h_{α}) semble légèrement plus faible pour le composite cuit en autoclave. Les flèches pointillées montrent qu'une relaxation de faible amplitude apparaît également, en se manifestant par un pic de $\tan \delta$ à 75°C et un décrochement de module E' à plus

basse température. Il est difficile d'identifier cette transition, mais il est peu probable qu'elle soit liée à une transition secondaire de type β . Les analyses MDSC réalisées au chapitre 2, bien qu'elles ne rendent pas compte de relaxation mécaniques, semblent néanmoins montrer la présence d'une température de transition vitreuse vers 60°C. Cette relaxation mesurée en DMA pourrait donc mettre en évidence la température de transition vitreuse des polyamides présent dans la résine M21.

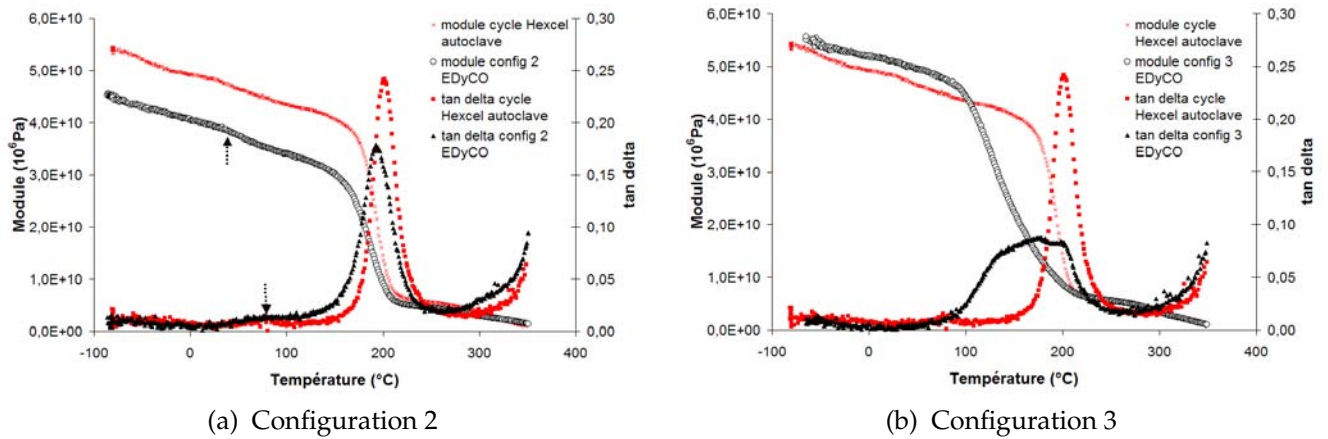


FIGURE 4.16 – Analyse DMA des plaques cuites selon les cycles de configuration 2 et 3

La figure 4.16 montre la comparaison des comportements en DMA des stratifiés cuits suivant les configurations 2 (figure 4.16a) et 3 (figure 4.16b). Comme précédemment, les courbes E' et $\tan\delta$ des deux configurations de cuisson sont comparées à celles obtenues sur des stratifiés obtenus en autoclave. Dans le cas de la configuration 2 qui comprend une rampe de chauffe à 10°C/min, un palier de 120min à 180°C et un refroidissement à l'ambiante à 20°C/min, le module E' est plus faible que celui de l'échantillon autoclave dès -100°C. Les modules E' ne deviennent égaux qu'au plateau caoutchoutique. La comparaison des courbes de $\tan\delta$ montre que pour la cuisson 2 le pic α est d'intensité moindre mais sa largeur à mi-hauteur (notée $L\alpha$) est un peu plus importante que celle enregistrée sur le pic α de l'échantillon autoclave. Les auteurs précédemment cités [30, 168, 169] ont montré que la largeur à mi-hauteur du pic α était représentative de l'homogénéité des réseaux tridimensionnels réticulés. Il semblerait donc que le réseau constitué pendant la cuisson EDyCO de la configuration 2 soit plus hétérogène que celui construit lors d'un cycle standard en autoclave. Comme dans le cas de la figure 4.15, une relaxation de faible ampleur est observée par un pic de $\tan\delta$ à 75°C.

De manière totalement différente, la courbe de $\tan\delta$ de la figure 4.16b montre que la configuration 3 résulte en un composite dont le réseau réticulé de la matrice est extrêmement hétérogène. Effectivement le pic α de relaxation mécanique principale est totalement « écrasé », et cet élargissement du pic α traduit un allongement des chaînes du réseau. Il débute vers 80°C, donc nettement plus bas que pour la cuisson autoclave, et présente son maximum pour $T\alpha=177^\circ\text{C}$. La largeur à mi hauteur $L\alpha$ est de 103°C contre 27°C pour une cuisson autoclave. Enfin, l'intensité du pic α h_α qui correspond à l'amplitude des mouvements des chaînes macromoléculaires est trois fois moins forte que la valeur de h_α du composite autoclave. L'hétérogénéité du réseau est à rapprocher des résultats de modélisation du paragraphe 4.2.3.2, où la construction des diagrammes TTT de chaque cycle montre que lors d'une cuisson de configuration 3, la gélification apparaît 16min après le début du cycle contre 83min pour le cycle autoclave. La réticulation du réseau est donc extrêmement rapide et ne favorise pas la diffusion des espèces réactives lors de la constitution du réseau. A la différence des deux précédentes configurations, il n'est pas possible d'observer de relaxation de faible ampleur

aux alentours de 75°C sur l'évolution de $\tan\delta$ puisque le pic α est très étendu. Comme lors de ce cycle la fusion des polyamides intervient, il est envisageable que la réaction entre les fonctions amides, libérées dans la matrice, et les fonctions époxy disponibles provoque un étalement du pic α jusqu'à la manifestation de la transition vitreuse du polyamide fondu.

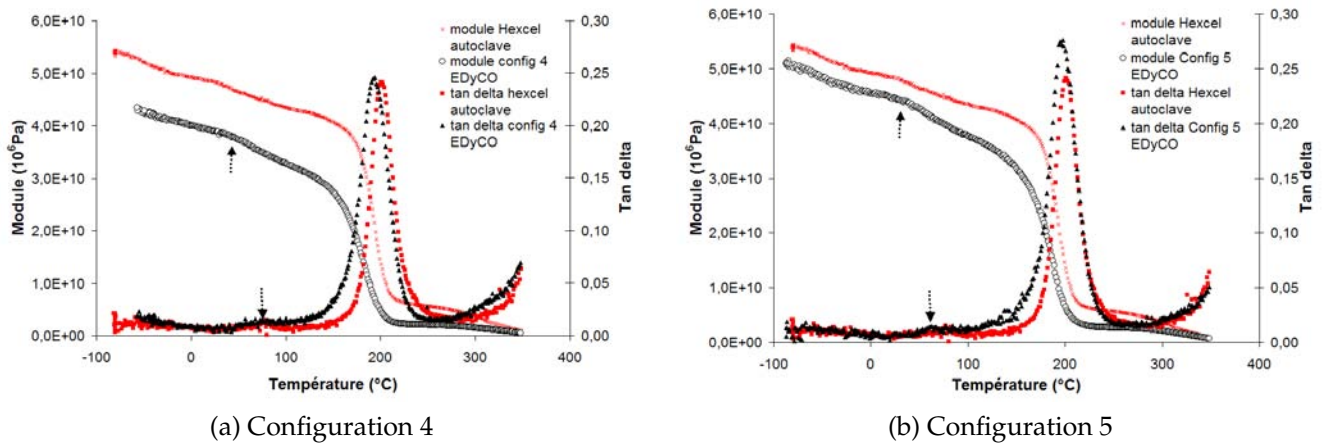


FIGURE 4.17 – Analyse DMA des plaques de configuration 4 et 5

La figure 4.17 montre la comparaison des comportements en DMA des composites cuits suivant les configurations 4 et 5 par rapport à l'autoclave. La figure 4.17a de cuisson de configuration 4 montre que le pic α est un peu plus étalé, avec une valeur de $L\alpha=37^\circ\text{C}$ contre 27°C pour l'autoclave. Donc le réseau est un peu moins homogène. Par contre, la valeur de h_α est du même ordre dans les deux cas, et la valeur de $T\alpha$ est inférieure de 7°C par rapport à l'autoclave.

Pour la cuisson de configuration 5, la figure 4.17b montre que la $T\alpha$ se situe à 197°C contre 201°C pour la cuisson autoclave. Il y a donc une différence de 4°C . L'intensité du pic α h_α est tout à fait comparable à celle présentée dans le cas de l'échantillon autoclave. Il est à noter que le pic α démarre un peu plus tôt et que sa largeur à mi hauteur $L\alpha$ est de 32°C soit un étalement légèrement plus important que le pic α d'un composite autoclave. Ainsi, c'est le réseau le plus homogène des configurations 2, 3, 4 et 5.

Ces deux figures de configuration 4 et 5 font état de la même manifestation de faible amplitude à faible température, tout comme dans le cas de la configuration 1 et 2.

Enfin, sur chacune des figures 4.15, 4.16 et 4.17 quelque soit la configuration, la cuisson à l'aide du pilote EDyCO donne des composites avec des modules de conservation E' toujours inférieurs aux modules autoclave entre -100°C et la transition vitreuse. Seule la configuration 3 échappe à cette observation. Pour pouvoir commenter ces écarts de modules, les informations de taux de fibres et de porosité sont nécessaires, et seront analysées par la suite.

Une synthèse de ces différents résultats ($T\alpha$, valeurs minimales et maximales de $\tan\delta$, $L\alpha$ et h_α) est faite sur le tableau 4.5.

En dernier lieu, il a été évoqué sur les essais de DMA sur la cuisson 3 des écarts entre les prévisions (Tg autoclave - Tg config3) et les mesures ($T\alpha$ autoclave - $T\alpha$ config3). Pour comparer ces observations sur l'ensemble des configurations, les résultats sont regroupés dans le tableau 4.6. Pour une valeur du degré maximal d'avancement de réaction α_{max} constante et égale à 1, la modélisation surestime cependant les valeurs de DMA. Pour un α_{max} non constant, où les valeurs sont calculées en fonction de la température avec l'équation 2.14 exposée au chapitre 2, les résultats sont cependant beaucoup plus éloignés de la réalité.

Configuration	min $\tan\delta$	max $\tan\delta$	$h\alpha$	$T\alpha$ (°C)	$L\alpha$ (°C)
Autoclave	0,0008	0,2414	0,2406	201,5	27,3
1	-0,0041	0,2850	0,2891	202,9	26,8
2	0,0010	0,1792	0,1782	192,5	36
3	-0,0013	0,0879	0,0892	177,7	103
4	0,0036	0,2461	0,2425	194,0	37
5	-0,0024	0,2761	0,2785	197,5	32,4

TABLE 4.5 – Mesure des pics de $\tan\delta$ lors des essais DMA. Valeurs moyennes obtenues sur deux essais distincts pour chaque configuration de fabrication

Si une légère dispersion des résultats peut s'expliquer par un cumul des erreurs de fittage de la modélisation cinétique et de la vitrification, il semblerait que l'utilisation d'une équation des évolutions de α_{max} n'aboutisse pas à la précision escomptée.

	Conf.1	Conf.2	Conf.3	Conf.4	Conf.5
$T\alpha$ DMA (°C)	202,9	192,5	177,7	$\approx 195,2$	≈ 195
Tg modélisée (°C) pour $\alpha_{max} \neq 1$	164	160	210	193	207
Tg modélisée (°C) pour $\alpha_{max} = 1$	206	201	210	208	202

TABLE 4.6 – Mesure des pics de $\tan\delta$ lors des essais DMA

Rappelons-le, l'équation linéaire de l'évolution de α_{max} est construite sur la base d'essais DSC isothermes sur de la résine non réticulée et non chargée. Lors de la modélisation, cette équation attribue au système une valeur maximale d'avancement compte tenu de la température appliquée, sans pour autant tenir compte du degré initial d'avancement. Ainsi en prenant l'exemple de la simulation d'un cycle de cuisson standard (figure 4.5) l'équation du α_{max} ne considère pas l'avancée de réaction qui a eu lieu durant la montée en température lors du calcul de l'avancement au cours du palier isotherme. Au final, ceci induit une erreur vraisemblablement plus importante que celle d'utiliser une valeur constante et égale à 1 du degré maximal d'avancement.

4.4.1.2 Influence du gradient de température du moule sur la réticulation du réseau

Les essais de calibrage sur le moule ont clairement montré des gradients de température à la surface du moule (voir figure 4.13 et annexe G), ce qui est susceptible d'engendrer des hétérogénéités du réseau du composite cuit aux différents endroits de la plaque. Afin de mettre en évidence les effets de la variabilité du procédé Roctool en termes de gradient thermique sur les propriétés des stratifiés, des essais complémentaires de DMA sont réalisés. La figure 4.18 montre les résultats des essais de DMA effectués sur les mêmes plaques que précédemment, respectivement pour les configurations 2, 3, 4 et 5, mais avec des échantillons prélevés au bord des plaques, et non pas au centre comme cela était fait avant. En analysant les mesures du pic α et de la tangente de l'angle de perte regroupées dans le tableau 4.7, l'influence de la zone de prélèvement de l'échantillon est mise en évidence.

Les valeurs de la configuration 2 montrent un réseau plus hétérogène et moins réticulé au bord qu'au centre de la plaque. L'intensité $h\alpha$ du pic α y est inférieure, et la largeur du pic α $L\alpha$ est plus importante de 23°C dans le cas de l'échantillon situé au bord. La diminution de 9°C du pic de température $T\alpha$ montre que les différences entre les deux réseaux au bord et au centre de la plaque [0°₁₆] sont importantes. Ce cycle dont la température de palier est fixée

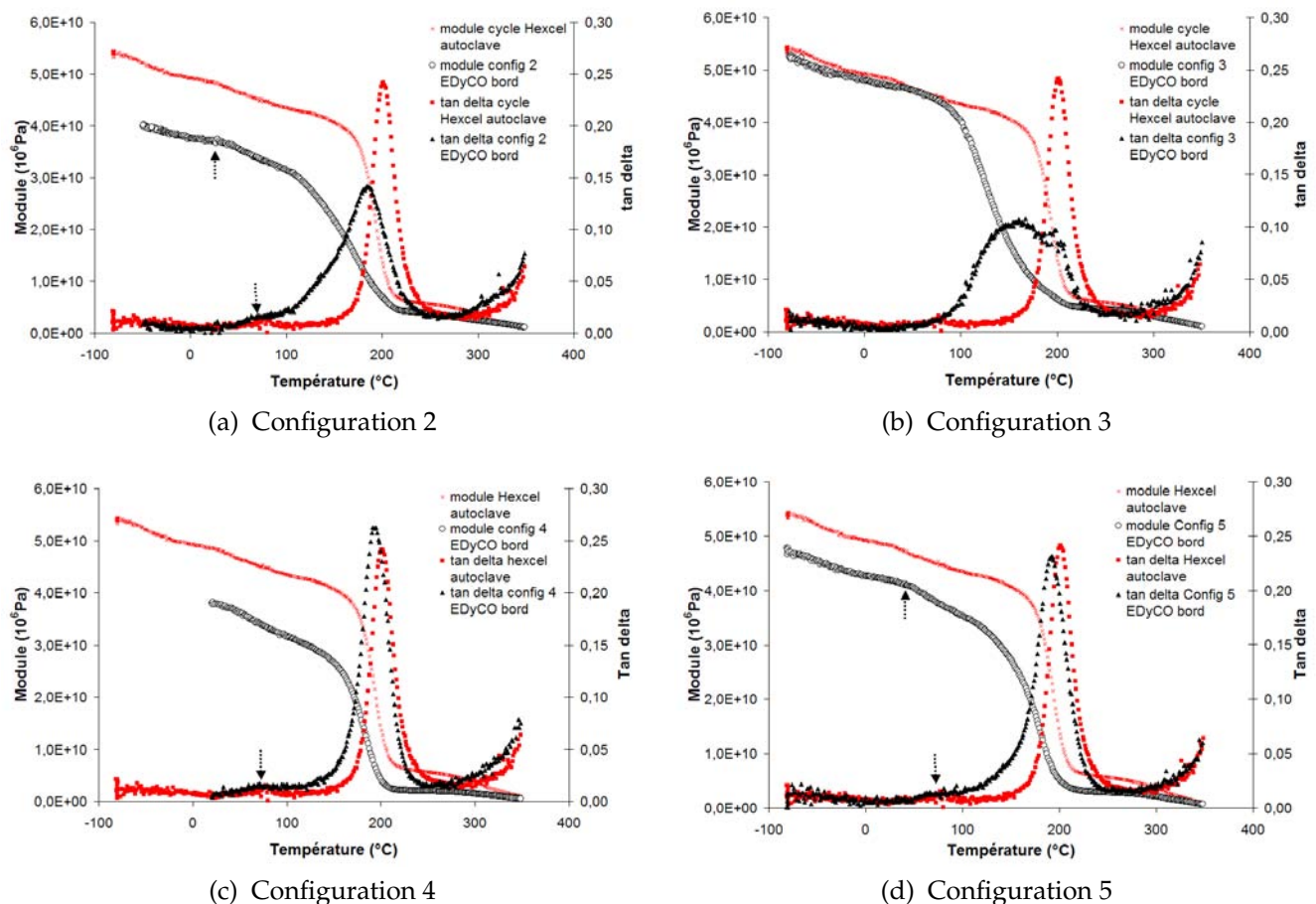


FIGURE 4.18 – Analyse DMA des configurations 2, 3, 4 et 5 pour des échantillons prélevés au bord des plaques

à 180°C, ne comporte pas de palier de recuit comme pour les configurations 4 et 5. Ainsi, l'étalement du pic α et l'atténuation de la relaxation de faible ampleur vers 75°C repérée par les flèches en pointillés sur la figure 4.18a, pourrait valider les hypothèses faites pour les mesures de DMA de la configuration 3. Si l'écart de température s'approche de 194°C sur les bord du moule durant le palier à 180°C, les polyamides commencent à fondre, et en réagissant avec les fonctions époxy disponibles provoquent un étalement du pic α . C'est ce qui a été supposé dans le cas du matériau cuit en configuration 3.

Une différence de 10°C entre les températures T_{α} est également constatée dans le cas de la configuration 3, mais cependant les pic α ne présentent pas de différences fondamentales du point de vue de leur morphologie.

Concernant la configuration 4, un meilleur réseau est obtenu au bord de la plaque, puisque si la valeur de T_{α} est similaire, la largeur du pic est moins importante et l'intensité plus grande que pour l'autre échantillon prélevé au centre du stratifié. Enfin, pour la cuisson de configuration 5, la manifestation mécanique de la transition vitreuse apparaît à la même température, alors que les valeurs d'intensité de pic h_{α} et de largeur de pic L_{α} diminuent dans le cas des échantillons situés au bord des plaques.

4.4.1.3 Conclusions sur le suivi de polymérisation par DMA

En somme, l'une des premières constatations est qu'en dépit des gradients de température sur les surfaces du moule Roctool (annexe G), lorsque le cycle Hexcel est reproduit sur le

Configuration	min $\tan\delta$	max $\tan\delta$	$h\alpha$	$T\alpha$ (°C)	$L\alpha$ (°C)
2 centre	0,0010	0,1792	0,1782	192,5	37
2 bord	-0,0031	0,142	0,1451	183,8	60
3 centre	-0,0013	0,0879	0,0892	177,7	103
3 bord	0,0016	0,1079	0,1063	167,3	100
4 centre	0,0036	0,2461	0,2425	194,0	36
4 bord	0,0037	0,2627	0,259	194	34
5 centre	-0,0024	0,2761	0,2785	197,5	32,4
5 bord	0,0003	0,2316	0,2313	197,5	37

TABLE 4.7 – Comparaison des mesure des pics α et de $\tan\delta$ de DMA au bord et au centre des plaques

pilote EDYCO, le comportement DMA du matériau est très proche de celui de référence cuit en autoclave. Effectivement, il y a très peu de différences à la lecture du tableau 4.5.

Cependant, si le but est de réduire le temps de cycle de polymérisation et de passer de 4h30 à 2h30, c'est la configuration 2 qu'il faudra choisir. En effet, du point de vue de la réticulation du réseau de la matrice M21, le tableau 4.5 montre une diminution de $T\alpha$ de 8°C et un réseau avec une légère perte d'homogénéité puisque la largeur à mi hauteur du pic α vaut 37°C contre 27°C en autoclave.

De toute évidence, la cuisson très rapide de la configuration 3 en 1h30 ne garantit pas une homogénéité du réseau satisfaisante, puisque la valeur de $T\alpha$ atteint 25°C de moins qu'en autoclave. Cet écart est conséquent et beaucoup plus grand que ce qui avait été envisagé par le calcul (tableau 4.2 avec $T_g=206^\circ\text{C}$ pour l'autoclave et 210°C pour la configuration 3). Les origines de cette très grande différence entre les valeurs de T_g prévues dans le tableau 4.2 mesurées par DSC, et les valeurs de $T\alpha$ mesurées sur le stratifié cuit pourraient être liées aux forts gradients de température enregistrés sur le moule et à la fusion des polyamides. Il s'agit ici de comparer les écarts prévus entre autoclave et configuration 3 avec ceux réellement mesurés.

Les configurations 4 et 5 représentent des solutions intéressantes pour réduire très fortement la durée de cycle de polymérisation. La configuration 4 présente une économie de 2h et la configuration 5 ne dure que le tiers de la durée d'un cycle standard. Pour ces deux configurations, les analyses DMA du tableau 4.5 montrent que la $T\alpha$ ne perd que 4 à 7°C par rapport au cycle autoclave, et que les réseaux formés restent homogènes avec de meilleurs résultats pour la configuration 5 sur ce dernier point.

Les essais complémentaires de DMA réalisés au bord des plaques montrent des modifications notables du réseau par rapport aux constatations faites pour les échantillons issus du centre des plaques fabriquées. Les effets sont globalement négatifs sur la réticulation du réseau, et la fusion des nodules constitue une piste d'explication intéressante. L'influence importante des gradients de température aux surfaces du moule sur les résultats de DMA est cependant clairement mise en évidence bien que la taille des échantillons DMA soit faible en comparaison avec la taille des plaques.

Le bilan de cette comparaison du comportement en spectroscopie mécanique des échantillons prélevés au centre et au bord des stratifiés (pour étudier la variabilité engendrée par les gradients thermiques du moule) est que finalement cette variabilité pour une même plaque reste modérée au regard des valeurs de $T\alpha$ où les écarts les plus forts entre centre et bord de la plaque sont de 10°C. Par rapport aux différentes configurations de cuisson, l'hétérogénéité des réseaux est majoritairement due aux choix de vitesse de chauffe, du nombre de paliers

et de leur température, qui conditionnent la vitesse de réaction et la fusion éventuelle des nodules de thermoplastiques du système de la résine M21.

4.4.2 Taux de porosités et taux de fibres

4.4.2.1 Attaque chimique

Les taux volumiques de porosités et de fibres des plaques sont contrôlés à l'aide d'une attaque chimique dans un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène afin d'éliminer totalement la résine M21. Il est possible d'aller plus loin dans la dissolution de la matrice M21 et de séparer le système époxy des thermoplastiques. Toutefois, ce paragraphe ne s'intéresse qu'à l'étude des fractions volumiques de fibres et des porosités. La première étape de séparation des fibres de carbone T700GC de la matrice M21 est donc suffisante.

Cette technique, détaillée par la norme NF EN 2564 et qui s'adapte particulièrement aux composites époxy/fibres de carbone, est plus rigoureuse que les mesures de pyrolyse où l'oxydation des fibres en température rend l'interprétation plus délicate. Les masses des échantillons utilisés dans le cas de l'attaque chimique, soit 1g environ, sont aussi plus représentatives que les faibles quantités de matière nécessaires aux mesures par ATG. Cependant, une incertitude importante peut être induite lors de la mesure du volume des échantillons.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.8, sachant que 5 échantillons sont nécessaires pour chaque série. Néanmoins, seuls trois échantillons ont pu être exploités sur la série de la configuration 2. La configuration dite « autoclave » correspond à des échantillons fabriqués selon le procédé autoclave avec un cycle conventionnel, à différencier de la configuration 1 utilisée avec le pilote EDyCO qui visait simplement contrôler la bonne maîtrise du procédé de cuisson rapide.

Configuration	mesures valides	Vf(%)	Ecart type (%)	Porosités(%)	Ecart type (%)
Autoclave	5	58,50	0,80	3,56	2,20
2	3	61,76	0,11	7,23	0,36
3	5	64,52	1,49	4,80	0,70
4	5	61,73	1,20	5,99	0,76
5	5	64,55	7,36	6,37	2,047

TABLE 4.8 – Taux de porosités par dissolution chimique d'échantillons [0°₁₆] suivant la norme NF EN 2564

Les mesures pratiquées sur les échantillons autoclave sont proches de celles annoncées par la fiche technique du composite, soit un taux volumique de fibres théorique de 56,9%. L'ensemble des autres séries présente un taux volumique de fibres plus élevé avec des écarts types qui peuvent atteindre des valeurs importantes. Ceci est probablement dû à une mauvaise maîtrise des flux de résine et de la pression lors de la mise en forme, bien que ces résultats s'appliquent aux plaques réalisées avec un empilement de tissus d'environnement proche de ceux utilisés en autoclave.

S'il est admis qu'un taux de porosité compris entre 0,5 et 1% n'a pas d'influence sur les propriétés du matériau, la limite aéronautique est fixée à 2% [102, 144]. En effet, même avec les premières générations de composites aéronautiques (du type T300-914 ou T2H132-EH25) la limite de 3% en volume de porosités reste celle au delà de laquelle les premiers effets nocifs des porosités des propriétés des composites sont enregistrés (résistance au cisaillement

interlaminaire ou à la compression) [91, 172, 173]. Ainsi aucune des pièces fabriquées ne rentre dans ces critères, avec des taux qui dépassent les 7% pour certaines plaques.

Les résultats peuvent être expliqués aussi bien par la qualité du matériau que par les conditions de mise en œuvre. La mauvaise qualité du préimprégné est effectivement à mettre en cause, puisque les cloques à la surface de certaines zones attestent d'une reprise en eau importante lors de la conservation. La vapeur d'eau est l'un des principaux gaz rentrant en ligne de compte dans la formation des porosités. Les causes thermodynamiques de l'apparition de la porosité, soit la nucléation et la croissance des pores ainsi que la diffusion des gaz en fonction de la température et de la pression, sont largement abordées dans la littérature [102, 144]. En toute logique, la mauvaise maîtrise de la pression et du marouflage ainsi que les gradients thermiques importants sur les surfaces du moule ne constituent pas des conditions optimales de contrôle de ce paramètre.

Les taux de porosités importants pour la série autoclave, dont le cycle de cuisson et le marouflage sont réalisés selon les recommandations du fournisseur, semblent pourtant mettre l'accent sur la mauvaise qualité du préimprégné. En effet, le composite M21/T700 a été utilisé durant la thèse de Yohann Ledru [102] et des mesures de taux volumiques de fibres et de porosités par attaque chimique ont été effectuées sur les échantillons cuits en autoclave suivant le cycle de référence. Le taux volumique de porosités moyen atteint $0,4 \pm 0,2\%$ pour un taux volumique de fibres de $59,6 \pm 0,5\%$. Le taux de fibres est donc voisin des mesures qui ont été faites ici pour les échantillons cuits par autoclave selon le cycle Hexcel, mais la présence de porosités est nettement plus importante dans notre lot de préimprégné ($3,56 \pm 2,20\%$). Les travaux de Olivier & al [173] sur la détection des porosités et leurs impacts sur les propriétés mécaniques sont également réalisés sur le composite M21/T700 en faisant varier la pression appliquée durant le cycle autoclave. Pour un cycle standard et une pression de 7 bars identique à celle utilisée dans notre cas, le taux volumique de porosité détecté atteint 1,7%. Bien que plus élevés que dans le cadre de la thèse de Yohann Ledru, ces résultats restent une fois de plus inférieurs à ceux obtenus ici pour des conditions de fabrication similaires.

Une campagne d'essais alliant une modélisation de la porosité en fonction du cycle de cuisson et l'utilisation de préimprégnés de meilleure qualité aurait pu permettre d'optimiser les taux volumiques de porosité dans le cadre du procédé Roctool. Toutefois cet aspect n'a pas pu être traité dans le cadre de ces travaux de thèse, et pourrait constituer une perspective intéressante.

4.4.2.2 Détermination du taux de porosité par analyse d'image

Une étude microscopique sur l'épaisseur complète les mesures de dissolution chimique et permet de se rendre compte de la morphologie et de la répartition des porosités. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) sur des échantillons provenant du centre des plaques qui sont ensuite enrobés à froid. Les échantillons enrobés sont ensuite polis jusqu'au grade de $1\mu\text{m}$. Ces mesures sont réalisées dans le sens longitudinal et dans le sens travers des fibres pour un grossissement de 50 selon l'épaisseur, et sont regroupées dans le tableau 4.9. Les valeurs des taux de porosités sont des valeurs surfaciques, à la différence de celles qui sont obtenues par analyse chimique qui représentent des taux volumiques. Les résultats de ces deux types de mesures ne sont donc pas comparables, bien que la microscopie permette de mieux rendre compte de l'état général de la porosité.

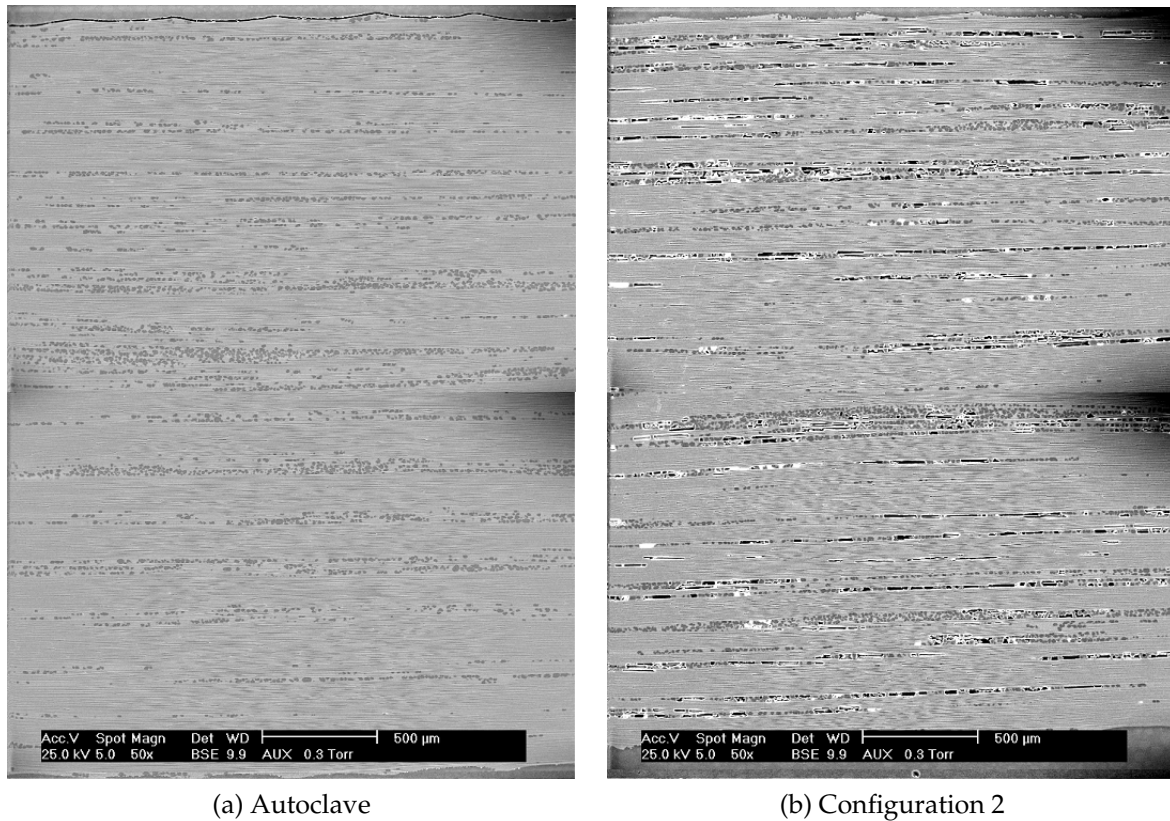
Si aucune porosité n'est détectée par analyse d'image pour les stratifiés cuits suivant le cycle Hexcel en autoclave, il apparaît que ceux qui ont été produits dans les configurations 2 et 4 affichent les taux les plus élevés (autour de 2,5%). Quant aux stratifiés produits suivant

les configurations 3 et 5, ils comportent des taux de porosités faibles. Il est à noter que dans l'ensemble, les taux selon le sens travers et longitudinal sont du même ordre de grandeur.

Configuration	Grossissement	Sens des fibres	Taux de porosité moyen (%)	Ecart type (%)
Autoclave	50	long	0	
		travers	0	
2	50	long	2,70	0,54
		travers	2,27	0,13
3	50	long	0,09	0,12
		travers	0,18	0,02
4	50	long	2,12	0,43
		travers	2,25	0,03
5	50	long	0,99	0,52
		travers	1,35	0,36

TABLE 4.9 – Taux de porosité par analyse d'image

Les microscopies des épaisseurs des plaques cuites selon les différents cycles de chauffe et procédés sont représentées sur les figures 4.19, 4.20 et 4.21. L'analyse de ces images montre que les stratifiés produits selon les configurations 2, 4 et 5 ont effectivement un faciès révélant un nombre non négligeable de défauts. La répartition des porosités est homogène et les tailles de celles ci sont importantes. Il est possible que l'étape de polissage affecte quelque peu l'étendue des porosités, mais les microscopies pratiquées sur les échantillons fabriqués dans la configuration 3 et en autoclave ne semblent cependant pas avoir été affectés. En comparant ces observations avec les mesures de taux volumiques obtenus par attaque chimique, il est probable que l'ensemble des échantillons comporte également des microporosités qui ne sont pas détectées par analyse d'image.



(a) Autoclave

(b) Configuration 2

FIGURE 4.19 – Analyse microscopique de l'épaisseur des plaques cuites en autoclave et selon la configuration 2

4.4.3 Effet de la température et du cycle de polymérisation sur la microstructure des stratifiés $[0^{\circ}_{16}]$

Les images précédentes laissent entrevoir une modification de la microstructure de la résine suivant le cycle utilisé. De plus, les observations faites au chapitre 2 à l'aide de la DSC montrent que la température de fusion évolue en fonction du recuit appliqué à la résine. Si ceci est exploité en utilisant un palier de 30 minutes à 180°C pour conserver les thermoplastiques sous leur forme cristalline, les forts gradients thermiques de la surface du moule (voir annexe G) introduisent une perturbation importante dans le contrôle de la microstructure de la matrice M21 dans le composite. L'observation microscopique de la matrice après les différents cycles de cuisson permet d'affiner ces informations sur les plaques composites. Concernant les stratifiés cuits en autoclave, les nodules thermoplastiques sont bien définis sur la figure 4.22a, et présents de manière homogène dans les plis de résine. Ces observations se retrouvent dans l'observation de la plaque cuite à l'aide de la configuration 2 dont la température appliquée au cours du cycle est similaire (soit 2h à 180°C). Les images des stratifiés cuits suivant les configurations 4 et 5, qui comprennent un premier palier de 30 min à 180°C, mettent en évidence un changement de microstructure sur les figures 4.22c et 4.22d respectivement. La matrice, où les nodules sont toujours clairement identifiables, montrent que chaque nodule est entouré d'une zone sombre qui laisse supposer un début de fusion des thermoplastiques. Le phénomène est effectivement plus marqué pour le matériau cuit suivant la configuration 5 où la température du second palier de cuisson à 210°C est plus importante que celle du second palier de la configuration 4. La microscopie 4.22e représente le cas extrême du composite cuit suivant un cycle où la cuisson s'effectue directement à 210°C et où les mesures de DSC prévoient une fusion des thermoplastiques (configuration 3). Cette

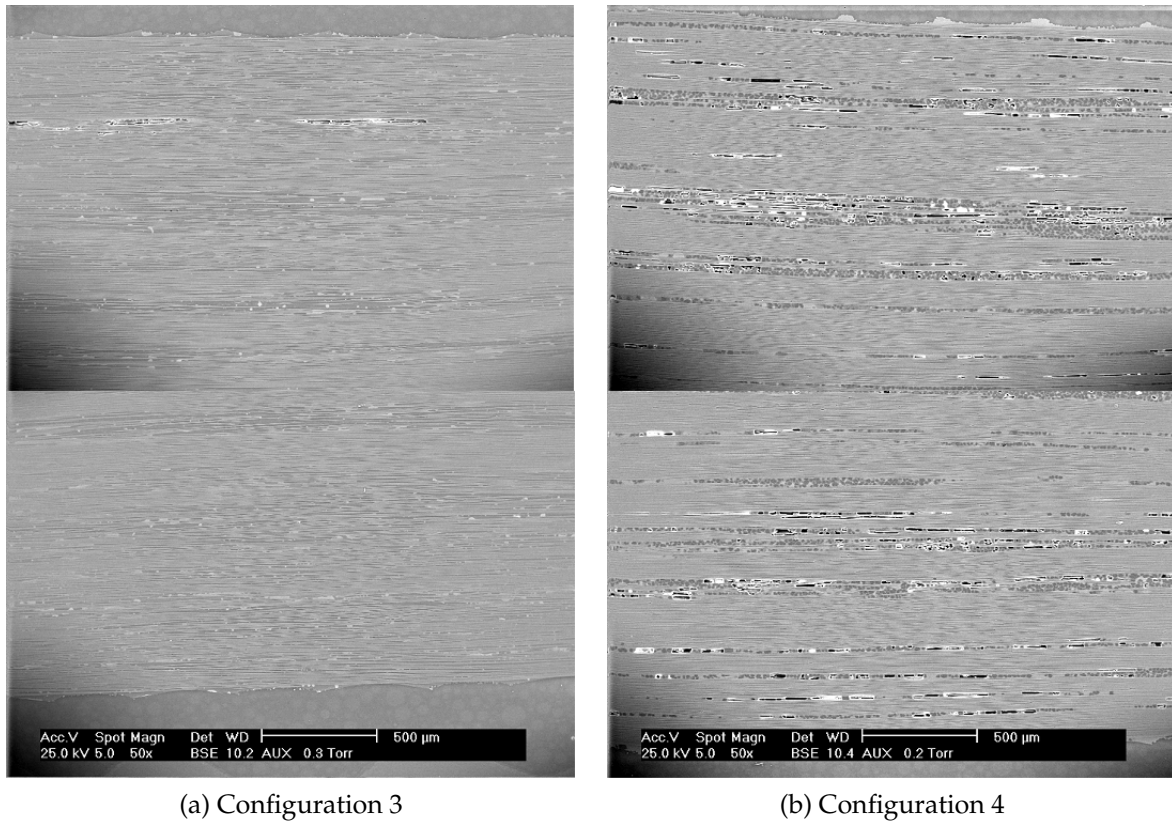


FIGURE 4.20 – Analyse microscopique de l'épaisseur des plaques fabriquées selon les configurations 3 et 4

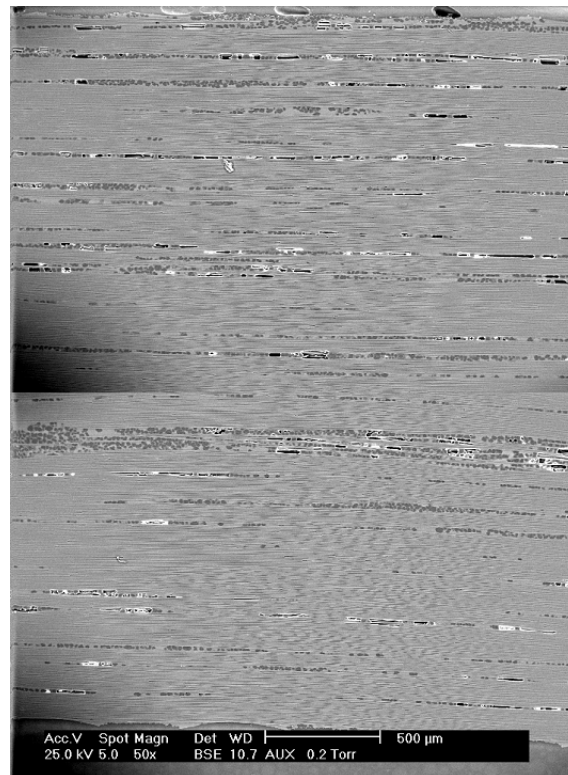


FIGURE 4.21 – Analyse microscopique de l'épaisseur d'une plaque de configuration 5

image est très différente des précédentes. Les fibres ne sont plus organisées par paquets, mais semblent dissociées dans une matrice qui comporte clairement deux phases. Une phase

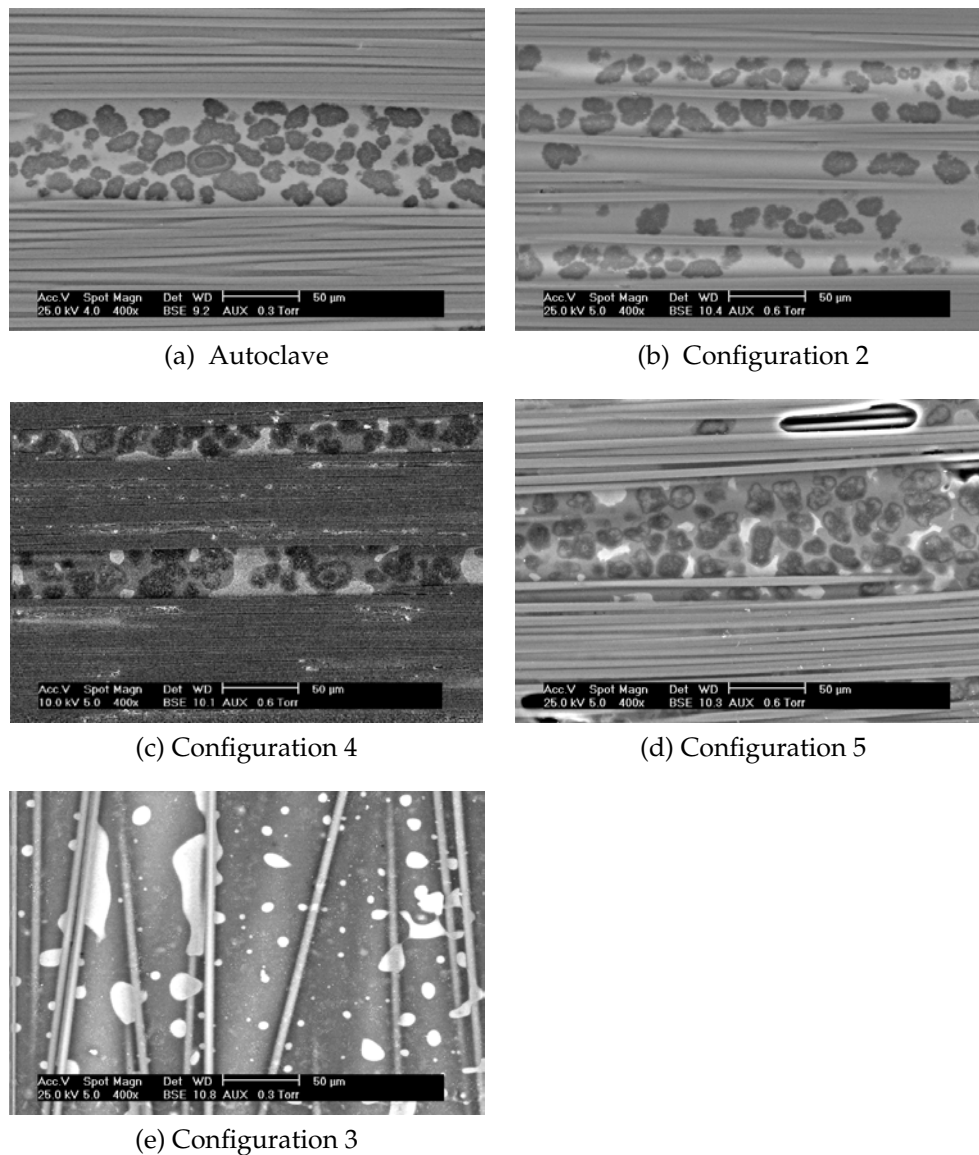


FIGURE 4.22 – Analyse microscopique de la microstructure de la résine fonction de la température de cuisson (grossissement x400)

blanche, qui n'apparaît pas sur les autres images, est minoritaire dans une phase sombre où aucun nodule n'est plus visible. La fusion des polyamides a donc bien eu lieu, ce qui confirme la nécessité et l'efficacité d'effectuer un premier palier à 180°C pour conserver ces nodules. En effet le matériau cuit suivant la configuration 5 (rampes à 10°C/min, isotherme de 30min à 180°C puis isotherme de 30min à 210°C) qui peut être observé sur la figure 4.22d montre bien, en dépit du passage à 210°C, la présence de particules thermoplastiques. Ces mêmes particules sont totalement absentes de la micrographie de la figure 4.22e du composite cuit suivant la configuration 3 qui conduit le matériau directement à 210°C depuis l'ambiante à une vitesse de chauffe de 10°C/min.

Ces images sont à comparer avec les mesures dynamiques de microscopie présentée en annexe E sur de la résine non chargée. Si un changement de structure apparaît de façon claire en fonction de la vitesse de chauffe, ce type de phénomène n'est pas identifié de manière précise.

Un zoom sur certaines images faites sur les matériaux fabriqués suivant les cycles de configuration 4 et 5 montrent ces phénomènes plus en détails sur les figures 4.23a et 4.23b. L'une

des premières observations est la structure des nodules, qui paraît différente de celle de la fraction thermodurcissable avec beaucoup plus de relief. Ceci concorde avec leur nature cristalline qui induit un enchevêtrement de chaînes, et qui contraste avec la zone sombre qui trahit leur fusion sur la figure 4.23b. Étrangement, la figure 4.23a montre qu'en plus de la fusion localisée autour des nodules, la phase thermodurcissable plus claire est clairsemée par de petites taches sombres. De nombreuses recherches dont celles Bucknall et Partridge [47] ont montré l'apparition de séparation de phases dans les mélanges époxy/PES. Les observations précédentes pourraient ainsi se ramener à ces travaux, aboutissant *in fine* à une microstructure comme celle observée sur la figure 4.22e.

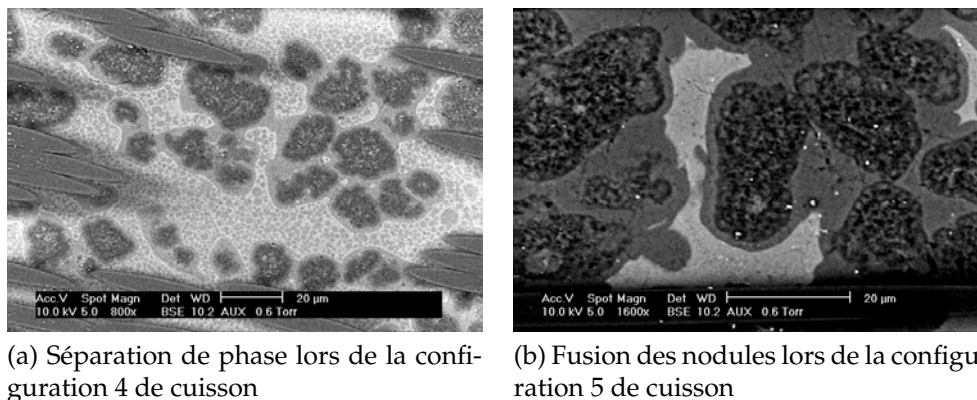


FIGURE 4.23 – Fusion des nodules lors des cycles de cuisson

En somme, il est donc possible de contrôler la fusion des nodules, bien que certaines observations restent encore à étayer. La tenue à la propagation de fissure relative à ce type de microstructure reste à étudier.

4.4.4 Contrôle des propriétés mécaniques : mesures de résistance à la propagation de fissure

4.4.4.1 Dispositif

Comme abordé dans le chapitre 1 et au paragraphe 4.2.1, la présence de nodules de thermoplastique dans une matrice thermodurcissable permet d'améliorer les propriétés mécaniques de ténacité et notamment de résistance à la propagation de fissure. Ainsi, des essais d'ouverture de fissure en mode I sont réalisés afin de vérifier si le taux de restitution d'énergie (G_{1C}) est modifié par la fusion complète des particules de thermoplastique (figure 4.22e configuration 3) ou encore par les fusions superficielles de ces mêmes particules (figure 4.23b configuration 5) ou les séparations de phase (4.23a configuration 4).

Le dispositif d'essai est mis en place selon les normes ASTM D 5528-01 et AFNOR NF ISO 15024 [174, 175] et nécessite la réalisation d'éprouvettes rectangulaires de 20*4*150 mm dont les fibres sont orientées de manière unidirectionnelle dans le sens de la longueur [0°_{16}]. L'entame de fissure est réalisée en introduisant un film téfloné à mi épaisseur sur 60 mm durant le drapage des plis. Des charnières métalliques sont collées à 10 mm du bord de l'éprouvette et à 50 mm du front de fissure, comme détaillé sur la figure 4.24.

Le dispositif de mesure est mis en place au sein de l'Institut Clément Ader (Ecole des Mines d'Albi Carmaux) et est détaillé sur la figure 4.25. L'utilisation d'une caméra CCD de marque AVT Marlin (résolution 1,4 mégapixels) permet d'accéder aux données de propagation de

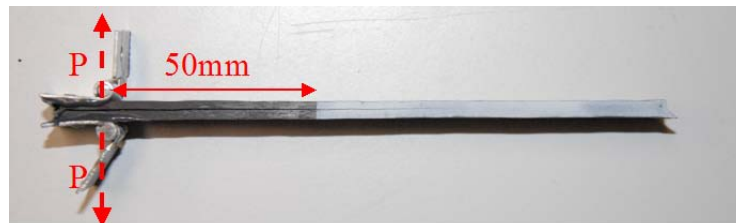


FIGURE 4.24 – Préparation des éprouvettes de mode I

fissure à la seconde près, en coordonnant celles-ci avec les mesures charge-déplacement de la machine de traction. Pour cela, les faces latérales de l'éprouvette sont peintes en blanc pour améliorer le contraste et faciliter la détection du front de fissure.

Concernant la conduite des essais plusieurs méthodes s'avèrent possibles. La norme ASTM D 5528-01 recommande une préfissuration de l'éprouvette puis un déchargement avant de mesurer les valeurs du taux de restitution d'énergie lors d'un rechargement. La norme AFNOR NF ISO 15024 recommande plutôt un déchargement après chaque mesure du G_{1C} . Le travail de thèse de Prongtorn Prombut [162] qui traite de l'étude du délaminage de composites multidirectionnels met en avant la nécessité de réaliser une préfissuration de l'éprouvette. Ceci permet de s'affranchir des effets des inserts dans les calculs et de supprimer les amas de résine qui se forment lors de la cuisson à l'endroit où le film de téflon est introduit. La méthode expérimentale sera donc calée sur celle de la norme ASTM D 5528-01. Une vitesse de traverse de 2 mm/min est appliquée lors des essais.

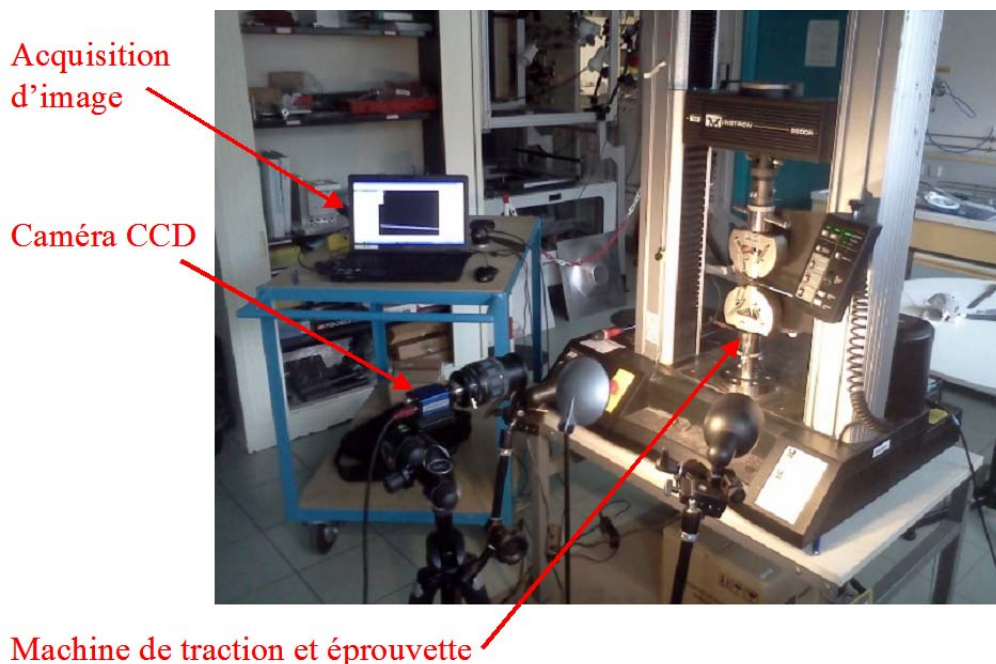


FIGURE 4.25 – Dispositif de mesure de l'énergie dissipée en propagation de fissure

4.4.4.2 Calcul et résultats

Différentes méthodes de calcul sont mises en avant dans le travail de Prombut [162]. Dans le cas présent, les valeurs du taux de restitution d'énergie G_{1C} sont obtenues à l'aide de l'équation 4.2 de la méthode de la théorie des poutres modifiée en exploitant les courbes charge déplacement (voir figure 4.26). Le facteur Δ représente l'abscisse à l'origine de l'approximation linéaire de la courbe de la racine cubique de la complaisance, $C^{1/3}$, en fonction

de l'ouverture de fissure a . La complaisance est le rapport entre le déplacement δ et la charge appliquée P , alors que la largeur des éprouvettes est représentée par la lettre b . Comme énoncé précédemment, les mesures de la propagation de la tête de fissure sont obtenues par analyse optique numérique des images obtenues à l'aide de la caméra CCD.

$$G_{1C} = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)} \quad (4.2)$$

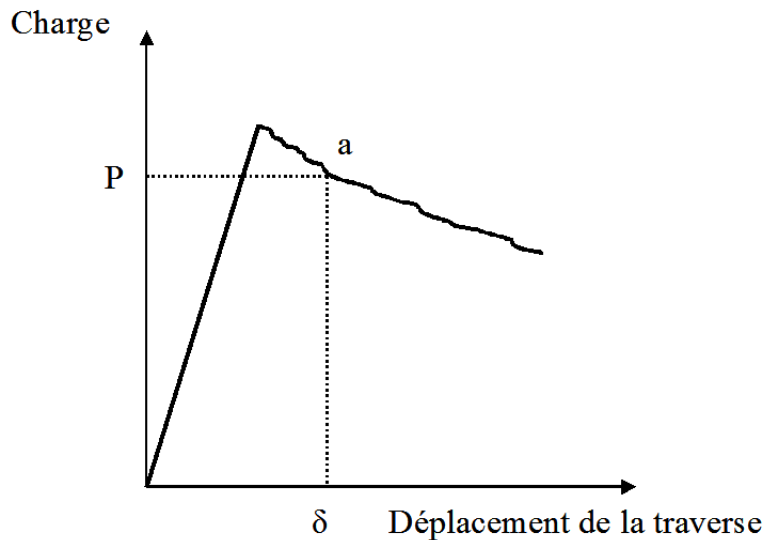
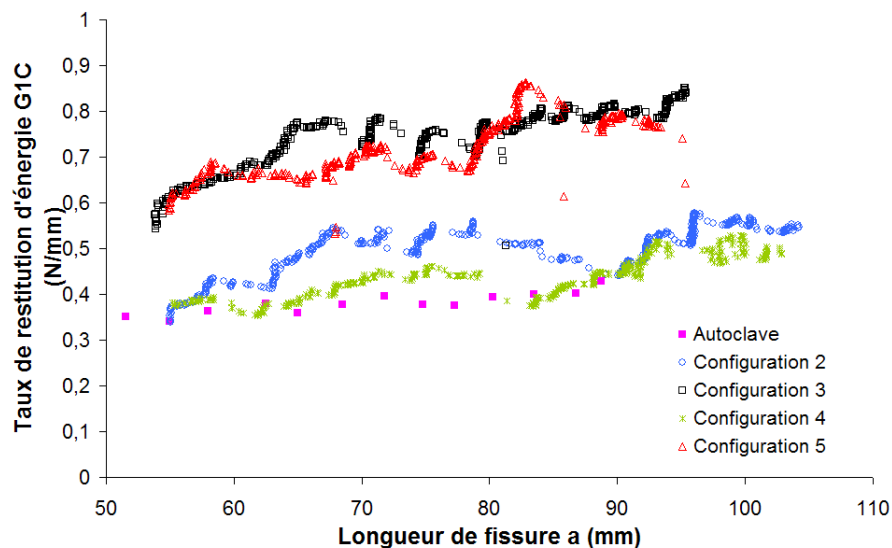


FIGURE 4.26 – Courbe charge déplacement d'un essai de mode I

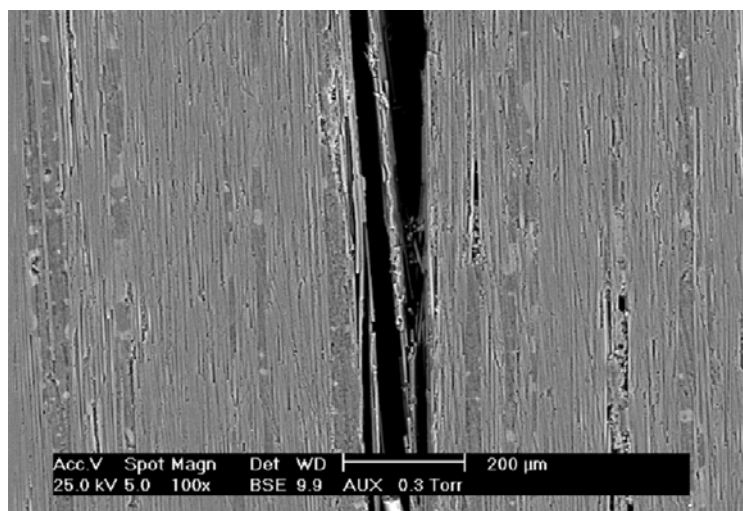
Ces mesures sont réalisées sur 5 éprouvettes pour les cycles de configuration 2, 3, 4 et 5 ainsi que pour des échantillons fabriqués par autoclave selon un cycle standard bien que deux éprouvettes de la configuration 4 n'aient pu être exploitées. Une seule courbe de chaque série est tracée sur la figure 4.27a. Il est à noter que les essais concernant la configuration autoclave n'ont pas pu être réalisés à l'aide de la caméra, et comportent donc moins de points expérimentaux. La remarque générale concernant chaque courbe est que dans tous les cas les valeurs du taux de restitution d'énergie augmentent avec la longueur de propagation de fissure. Ce phénomène est souvent associé à la présence de pontage des fibres [162] qui a pour effet d'augmenter la ténacité durant le délaminage (voir figure 4.27b). En effet, la présence de fissures au dessus ou en dessous du plan de délaminage facilite la création de ponts de fibres reliant les deux surfaces délaminées. Après une certaine distance de propagation, une sorte d'état d'équilibre du pontage se met en place dans lequel certains ponts de fibres se rompent pendant que d'autres se forment.

Pour s'affranchir de ces effets qui donnent à l'éprouvette une rigidité supplémentaire non prise en compte par l'équation de calcul du taux de restitution d'énergie, les valeurs moyennes de G_{1C} sont relevées après 10 mm de délaminage, soit après une longueur de fissure 60 mm à partir des inserts et comparées aux valeurs moyennes totales [162]. Ces résultats, qui sont regroupés dans le tableau 4.10, permettent également de se placer dans une situation plus sécuritaire dans le cas de dimensionnements industriels.

Il y a finalement peu de différences entre la valeur moyenne et la valeur initiale dans le cas des stratifiés cuits en l'autoclave, et cette valeur reste proche de celles obtenues lors du PEA AMERICO présentées dans la thèse de Matthieu Mulle [161] qui atteignent 0,349 N/mm. Néanmoins, Prongtorn Prombut [162] présente des résultats un peu plus élevés sur des plaques similaires de M21T700 avec des valeurs proches de 0,617 N/mm à 60 mm de délaminage. Il est vrai que ces plaques ont été polymérisées à l'aide de presses chauffante selon un cycle légèrement différent du cycle standard autoclave utilisé ici.



(a) Evolution du G_{1C} en fonction de l'ouverture de fissure pour une éprouvette de chaque série



(b) Exemple de pontage de fibre sur une éprouvette cuite selon la configuration 4

FIGURE 4.27 – Influence du pontage des fibres sur les courbes expérimentales

Étonnamment, les valeurs les plus importantes des taux de restitution d'énergie sont observées dans les cas où la température de cuisson dépasse la température de fusion ou s'en approche, c'est à dire pour les composites cuits suivant les configurations 3 et 5. Si les nodules de thermoplastiques servent à augmenter la ténacité du composite cuit, il semblerait logique que leur fusion qui est effective lors des cuissons 3 et 5 fasse chuter les valeurs de G_{1C} . De plus, pour tous les cas de cycles (configuration 2 à 5) les valeurs de propagation de fissure sont voisines ou supérieures à celle de la référence (autoclave).

Cependant pour tenter de comprendre pourquoi dans toutes les configurations de cuisson sur le pilote EDyCO les matériaux présentent des valeurs de G_{1C} égales ou supérieures à celle des stratifiés cuits en autoclave, il ne suffit pas d'observer l'état des nodules thermoplastiques. En effet, nous avons vu aussi que la fraction volumique des fibres évoluait par rapport à la cuisson cycle Hexcel autoclave pour les stratifiés cuits suivant les configurations 2 à 5 (Vf augmente de 58,7% en autoclave à 64,5% pour les configurations 3 et 5). Le taux de porosité est aussi à considérer car les configurations de cuisson sur pilote EDyCO génèrent des taux

Configuration	G_{1C} moyen (N/mm)		G_{1C} a=60mm (N/mm)	
	Moyenne	Écart type	Moyenne	Écart type
Autoclave	0,366	0,018	0,363	0,018
2	0,445	0,067	0,399	0,060
3	0,749	0,049	0,704	0,112
4	0,443	0,004	0,373	0,014
5	0,624	0,070	0,550	0,109

TABLE 4.10 – Valeurs moyennes de G_{1C} pour chaque configuration de cycle

de porosités supérieurs à ceux obtenus sur les stratifiés $[0^{\circ}_{16}]$ produits en autoclave sous les 7 bars du cycle Hexcel. En se référant aux valeurs de ces taux de porosité déterminés par analyse d'image (tableau 4.9), les stratifiés cuits suivant les configurations 3 et 5 montrent les valeurs les plus élevées de G_{1C} (0,749 et 0,624 N/mm) mais ne sont finalement pas très poreux ($V_p=0,18\%$ sur la configuration 3 et $1,3\%$ sur la configuration 5 dans le sens travers des fibres).

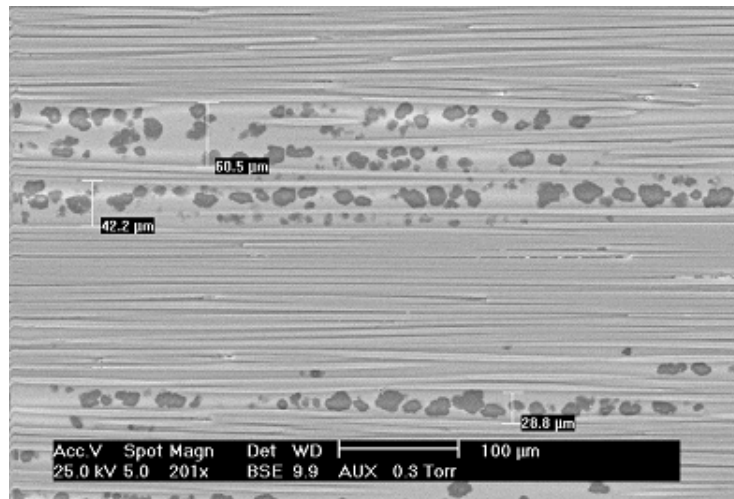
Afin de passer en revue les différentes sources possibles de modification des valeurs des taux de G_{1C} , les travaux de Partridge & al. [164, 165, 166] ont été examinés. Ils montrent que l'épaisseur de la couche de résine entre deux plis consécutifs influe grandement sur les propriétés de rupture en mode I et en mode II, ainsi qu'en fatigue [176]. En ajoutant des couches de résine supplémentaires entre les plis, les essais montrent effectivement une augmentation de 70% en mode I et 200% en mode II sur des composites où les couches de résine varient entre 50 et 200 μm d'épaisseur. D'ordinaire, la rupture interlaminaire se produit à cause de la rupture de la matrice et de l'interface fibre/matrice. En augmentant la couche de résine, cela permet de prolonger le chemin de la fissure à l'intérieur de la couche de résine, bien que l'effet de pontage des fibres soit diminué. La zone plastique en tête de fissure est alors plus importante si l'on admet que celle-ci est limitée par les fibres à l'interplis, et elle est alors mieux contenue par le mélange thermodurcissable/thermoplastique.

Dans les travaux des références [164, 165, 166, 176], l'accent n'est pas mis sur la microstructure des zones de matrices interplis comme cela est effectué dans ce travail de thèse. Toutefois, l'influence des configurations de cuisson sur le pilote EDyCO sur la modification des épaisseurs des zones interplis est étudiée. En particulier, de nouvelles images micrographiques des stratifiés ont été faites pour mesurer avec précision les zones interplis afin de constater si dans le cas des configurations 3 et 5 où la fusion intervient ou intervient partiellement, les épaisseurs sont modifiées. Ces images sont représentées par les figures 4.28 et 4.29.

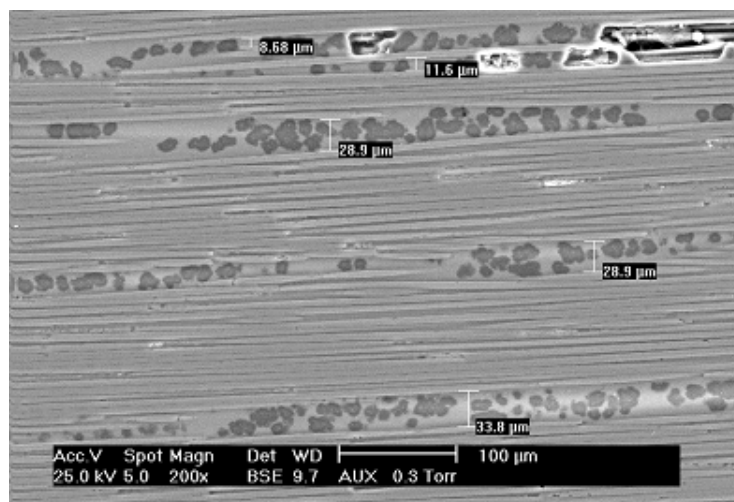
Configuration	Épaisseur moyenne d'interplis μm	Ecart type μm
Autoclave	43,8	15,9
2	22,3	11,4
3	11,1	3,1
4	28,6	8,3
5	26,4	8,7

TABLE 4.11 – Épaisseurs moyennes des zones interplis de résine

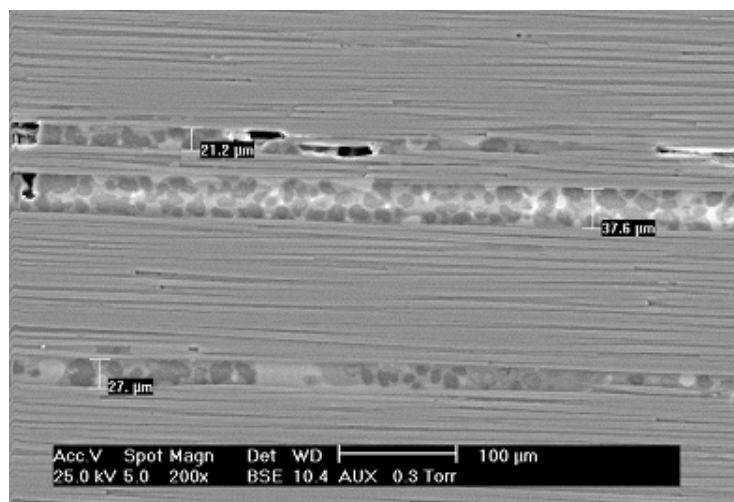
Pour chaque plaque, l'épaisseur de l'interplis est mesurée et regroupée dans le tableau 4.11. Néanmoins, en tenant compte des valeurs croissantes de taux de restitution d'énergie, ces épaisseurs ne semblent pas varier de manière significative, à l'exception de l'image 4.29b de la configuration 3 où au contraire ces épaisseurs semblent diminuer. Plus précisément,



(a) Autoclave



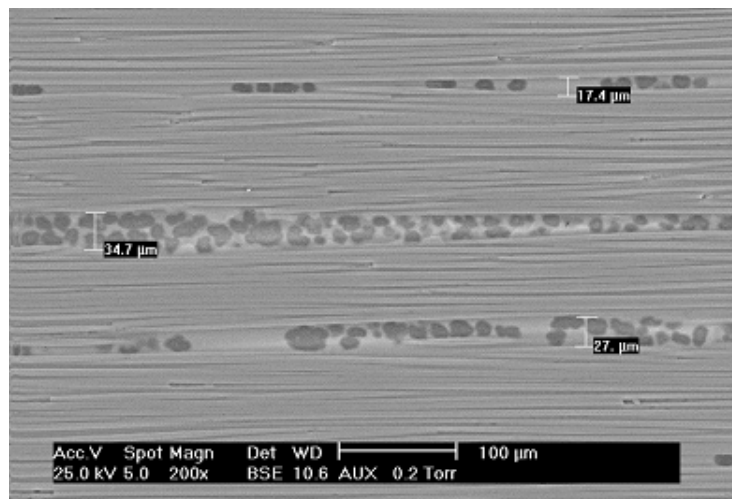
(b) Configuration 2



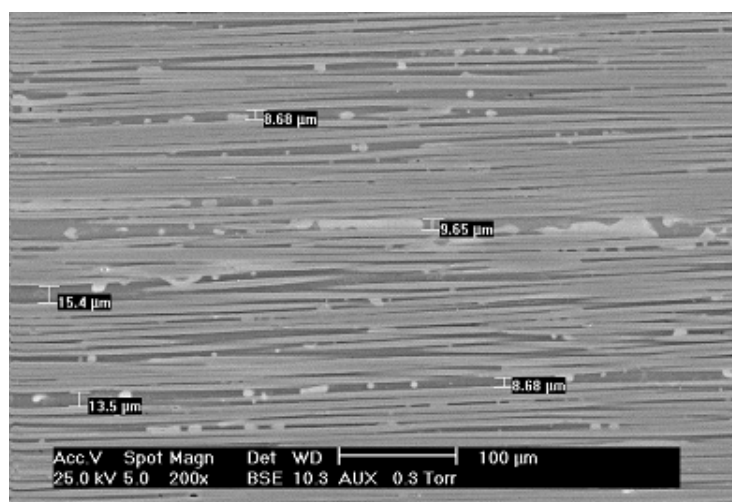
(c) Configuration 4

FIGURE 4.28 – Analyse microscopique des couches de résine dans le composite

la résine semble se disperser entre les fibres qui sont organisées par faisceaux. Ceci est également clairement visible sur la figure 4.22e. D'ailleurs les épaisseurs des interplis des stratifiés cuits suivant la configuration 5 restent à peu près identiques aux autres (autoclave



(a) Configuration 5



(b) Configuration 3

FIGURE 4.29 – Analyse microscopique des couches de résine des configuration 5 et 3

et configurations 2 et 4).

La configuration de cuisson 3 sur le pilote Edyco est donc la seule pour laquelle la fusion complète des particules thermoplastiques se traduit par une très nette diminution d'épaisseur des zones interplis. En effet, tant qu'ils ne sont pas exposés à une température proche de leur température de fusion, les nodules de thermoplastique ont un module de compressibilité très élevé et donc se déforment peu sous les pressions de cuisson (autoclave ou presse) d'où des épaisseurs à peu près constantes. Dès qu'ils ont fondu, la pression de fabrication comprime nettement plus aisément l'empilement de plis, d'où des zones d'interplis inexistantes ou très minces. De plus, l'étude rhéologique du chapitre 2 (paragraphe 2.4.3) a montré une baisse de viscosité du système M21 lors de la fusion des particules thermoplastiques. Ceci faciliterait donc bien l'écoulement du système M21 complet (soit époxy et thermoplastiques fondus) entre les fibres de renfort, causant la quasi-disparition des zones interplis.

Comment peut on justifier que pour les cuissons en configurations 3 et 5, et en particulier 3 où la zone interplis disparaît, le G_{1C} reste plus élevé que tous ceux enregistrés dans cette thèse ?

Pour les stratifiés cuits en configuration 5, il est probable, comme le montre la figure 4.23a, que consécutivement à leur fusion partielle (superficielle), les nodules de thermoplastiques

semblent être « noyés » dans une nouvelle phase constituée soit uniquement de thermoplastiques soit d'un mélange thermodurcissable/thermoplastiques fondus. De toute évidence il faudrait vérifier les propriétés de cette « nouvelle » matrice M21 après fusion partielle des nodules de thermoplastique et en l'absence de renfort.

Dans le cas des stratifiés cuits en configuration 3, la figure 4.22e ne met plus en évidence de particules solides de thermoplastique dans la matrice. C'est à nouveau une nouvelle matrice. Il conviendrait également d'en déterminer ses propriétés non renforcées. Un autre fait important pour ces mêmes stratifiés (configuration 3) est l'apparente ondulation (nettement plus marquée que sur les autres fabrications) des fibres de renfort en l'absence de particules de thermoplastiques solides. Elle pourrait être à l'origine d'un surcroît de pontage de fibres et d'une augmentation apparente de G_{1C} .

4.5 Conclusions

En conclusion, ce chapitre traite de la fabrication de plaques composite M21T700 à l'aide du pilote EDyCO installé au sein du laboratoire de L'ICA Albi. Ce dispositif complexe induit une inertie thermique faible au cours de l'application de rampes de chauffe très importantes. Le système de chauffage par induction couplé au réseau de refroidissement par canaux d'eau permet une maîtrise de la température efficace en comparaison avec le procédé autoclave utilisé pour la mise en œuvre de préimprégnés aéronautiques. Malgré cela, d'importants écarts de température sont constatés sur les surfaces du moule lors de la montée en température qui, ajoutés à une mauvaise gestion de la pression, impliquent un pilotage des cycles de cuisson délicat.

L'utilisation combinée de la modélisation cinétique et du couplage thermocinétique par éléments finis autorise un pilotage plus aisé des cycles de cuisson en s'appuyant également sur les diagrammes Temps Température Transformation. Ainsi, la construction de cycles rapides à deux paliers de cuisson constitue une solution intéressante et permet d'intégrer les problématiques de conservation des nodules thermoplastiques à température élevée, s'écartant de ce fait des spécifications de cycle de cuisson du fournisseur du matériau.

Le contrôle des propriétés des plaques fabriquées selon ces cycles optimisées mettent en évidence des modifications du réseau de la matrice comportant pourtant de hauts degrés d'avancement de réaction, montrant ainsi qu'une réticulation rapide est possible. Si l'étude microscopique révèle des taux de porosités importants dus à la mauvaise qualité du préimprégné, celle ci montre également l'efficacité de paliers de recuit dans l'optique de la conservation des nodules de thermoplastiques. Les mesures mécaniques de propagations de fissures en mode I sont en effet encourageantes, bien que les résultats soient en réalité la conséquence d'un réarrangement fibre/matrice et que des confirmations des origines évoquées pour les élévations de G_{1C} soient à notre avis nécessaires.

Également, la fusion des particules de thermoplastiques provoquent la formation de nouvelles morphologies dont l'étude des propriétés serait nécessaire.

Malgré la présence de gradients de températures forts lors de la cuisson, qui engendrent de manière certaine des gradients de propriétés importants, l'ensemble de cette étude montre ainsi que des cycles de fabrication d'une durée de moins de 2h sont probants. Ceux ci permettent d'atteindre des conditions d'avancement de réaction et de propriétés mécaniques tout à fait comparables à celles obtenues à l'aide du procédé autoclave lors de cycles de cuisson standards.

Conclusions générales et perspectives

Ce travail a été consacré à l'exploration des bases scientifiques et technologiques de la cuisson rapide de composites aéronautiques à matrice thermodurcissable. Plus particulièrement, c'est l'aspect de la polymérisation qui est abordé, et son contrôle tout au long du cycle de fabrication.

L'étude bibliographique montre dans un premier temps que dans un contexte où les matériaux composites prennent de plus en plus d'importance, aussi bien en terme de performance qu'en terme de volume, les problématiques de rentabilité de fabrication sont un sujet d'actualité. Les travaux traitant de la réduction de temps de cycle de fabrication ne sont pas nouveaux, mais sont cependant limités d'un point de vue technologique par les faibles puissances de chauffe des autoclaves jusqu'ici majoritairement utilisées pour la cuisson des préimprégnés aéronautiques. L'utilisation d'un système d'outillage chauffé par induction et refroidi par canaux d'eau permet un meilleur contrôle de la température et ouvre donc la voie à la réduction des temps de mise en œuvre.

Le choix de se focaliser sur le composite M21/T700 permet de se placer dans un contexte industriel intéressant. Si la composition de la résine est peu connue, la caractérisation de la M21 permet de dévoiler les divers mécanismes intervenants au cours de la transformation. En effet, l'introduction de thermoplastiques dans la matrice époxy complexifie grandement son utilisation. Les nodules de polyamides, alliés à la présence du PES en solution, induisent une augmentation importante des propriétés mécaniques mais sont susceptibles de réagir avec les fonctions époxy dès lors que la fusion de ces particules intervient. Ce phénomène perturbe l'étude de la réticulation à travers le calcul de l'enthalpie totale de polymérisation.

Pourtant, l'utilisation de modèles de polymérisation dédiés aux systèmes époxy/amines montrent de bons résultats. Si la connaissance du système réactionnel n'est pas suffisante pour l'application de modèles mécanistiques, le modèle phénoménologique de Kamal et Sourour est le plus approprié. Plus encore, la construction de l'algorithme de calcul basé sur la gestion des densités de points expérimentaux et la prise en compte d'un degré maximal d'avancement de réaction suivant la température semblent palier les problèmes de modélisation de l'état de diffusion après la vitrification du système. En faisant le choix d'utiliser plusieurs mesures lors de l'identification des paramètres du modèle cinétique, le comportement global du matériau est ainsi pris en compte, à la différence de la majorité des travaux de la littérature qui ne considèrent pas cette dispersion des résultats.

L'exploitation de ces résultats de modélisation aboutit à la construction de cartographies de transformation en capitalisant les observations physico chimiques de la résine au cours de la cuisson. Ainsi, un meilleur pilotage de ces transformations est rendu possible à la lecture des diagrammes Temps Température Transformation isothermes et dynamiques de la résine, laissant entrevoir l'ensemble des possibilités d'accélération de cycles. Ceci est complété par la maîtrise de la stabilité des nodules de thermoplastiques augmentant les propriétés mécaniques du système à travers des opérations de recuit et qui permettent de décaler la température de fusion de ces nodules vers de plus hautes températures.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation des échanges de chaleur dans l'épaisseur d'une plaque en réalisant un couplage de la thermique et de la cinétique au cours d'un cycle de cuisson. Le code de calcul par éléments finis Abaqus est ainsi utilisé en implémentant des sous-routines de calcul spécifiques, et une bonne corrélation entre les résultats et les données obtenues lors de la cuisson de plaques en autoclave est mise en évidence. Néanmoins, la connaissance des propriétés thermiques du matériau composite est indispensable, compte tenu de la modification de ces propriétés en fonction de la température et du degré d'avancement de réaction, à combiner avec la présence et l'orientation des fibres de carbone. L'intégration des propriétés des fibres et de la matrice est correctement réalisée avec plusieurs lois des mélanges. Une étude de sensibilité montre cependant l'importance du choix des paramètres sur la précision des calculs.

La méthode et le code de calcul s'avèrent également fiables, et conviennent à l'application de rampes de chauffe importantes. L'impact du contrôle de la température est mis en évidence, en montrant qu'une augmentation de la vitesse et de l'épaisseur occasionne une augmentation de l'exothermie au sein de la pièce. De plus, la cuisson rapide montre également ses limites, l'application d'une vitesse de chauffe élevée étant à relier aux propriétés thermiques plutôt « isolantes » du composite.

L'ensemble de ces résultats permettent d'appréhender avec précision la problématique d'optimisation et de réduction de temps de cycles de cuisson de préimprégnés aéronautiques. D'un côté, les modélisations cinétiques et thermocinétiques offrent des outils performants de prévision du degré d'avancement de la réaction et de la température. Si le modèle de calcul par éléments finis sert à contrôler les exothermies de réaction, la modélisation cinétique est rassemblée dans un programme appelé « Réticulator », autorisant ainsi un meilleur contrôle de l'ensemble des paramètres procédé. D'un autre côté ceci est complété par l'utilisation des diagrammes Temps Température Transformation qui permettent un pilotage efficace des diverses transformations et transitions de la matrice polymère.

Bien que les installations de mise en œuvre rapides telles que le pilote EDyCO utilisé dans cette étude soient complexes, elles permettent une vitesse de chauffe importante alliée à un système de refroidissement efficace. L'inertie thermique est également très faible en comparaison avec celle induite par le procédé autoclave. Les forts gradients thermiques à la surface des empreintes des moules et les décalages de température de pilotage sont néanmoins à prendre en compte.

L'optimisation des cycles de cuisson est réalisée dans l'optique d'atteindre des degrés d'avancement de réaction et des propriétés de tenue à la propagation de fissure comparables à ceux obtenus sur des pièces réalisées en autoclave lors du cycle préconisé par le fournisseur du matériau. En tenant compte de la conservation des nodules de thermoplastiques et grâce à la construction de diagrammes TTT pour chaque configuration de cuisson, des cycles à deux paliers sont notamment élaborés afin de réaliser un décalage de la température de fusion tout en conservant un réseau réticulé homogène.

L'analyse des pics α de manifestation mécanique de la transition vitreuse par DMA des plaques fabriquées lors de ces cycles optimisés montre une bonne maîtrise du procédé. La modification du réseau de la matrice est importante lors de ces cycles de cuisson rapide, mais des réseaux d'une homogénéité comparable à celle enregistrée sur les matériaux cuits en autoclave sont obtenus avec les configurations de cycles à deux paliers. Bien que les teneurs en porosités des plaques réalisées dépassent les limites aéronautiques, celles-ci sont probablement à relier à la mauvaise qualité du matériau utilisé. Les observations microscopiques de la résine montrent l'impact des cycles de cuisson sur la microstructure de la résine et démontrent l'importance des paliers de recuit sur la conservation des particules de thermoplastiques à l'état cristallin. La fusion des thermoplastiques provoque en effet la formation

de morphologies de résine nouvelles où la présence de différentes phases remplace celles des particules. Les résultats des mesures mécaniques de propagation de fissure en mode I montrent que les taux de restitution d'énergie G_{1C} des composites cuits avec EDyCO selon les configurations 2 à 5 sont supérieurs à ceux de la référence (stratifiés cuits en autoclave). Ceci est dû à la propagation de la résine entre les fibres, augmentant ainsi la cohésion fibre/matrice et la formation de ponts de fibres. Cette diminution des épaisseurs des couches de résine est liée à la température de cuisson, et s'accroît lorsque la fusion des thermoplastiques est la plus importante.

En d'autres termes, la caractérisation et la modélisation des transformations du composite M21/T700 permettent, avec le pilote EDyCO, de montrer que la cuisson rapide de ce type de matériaux est possible. En effet, des degrés d'avancement de réaction et des taux de restitution d'énergie comparables à ceux obtenus en autoclave sont atteints lors de cycles de cuisson d'une durée de 1h30 environ, à comparer avec les 4h30 de durée d'un cycle autoclave standard pour une épaisseur de pièce de 4mm, et ceci même si les réseaux apparaissent parfois hétérogènes.

Plusieurs perspectives pourraient être envisagées à la suite de ces travaux de thèse, autant au niveau de l'étude dynamique du système complexe que constitue la M21 qu'au niveau de la réduction des cycles de cuisson.

Bien que de nombreuses incertitudes aient été levées concernant la composition de la résine M21, des imprécisions persistent. Une étude plus poussée du système chimique permettrait d'accéder aux rôles de chacun des composants dans la réticulation du réseau, et de considérer l'importance de chacune des réactions les unes par rapport aux autres. Cette étude pourrait comprendre des mesures infra rouges et de chromatographie afin de visualiser la création des différents produits de réaction au cours de la polymérisation, et d'appliquer des modèles mécanistiques appropriés. Ce type de mesures infra rouge a pourtant été tenté mais les résultats n'ont pas pu être exploités. A terme, c'est donc l'ensemble de la caractérisation de la résine, mais surtout les interactions entre la partie thermoplastique et la partie thermodurcissable qui devraient être approfondies pour optimiser la compréhension des transformations des mélanges complexes de polymères.

Également, la modélisation cinétique ne traite jusqu'ici que les régimes de polymérisation où la fusion des thermoplastiques n'intervient pas. Or il a été montré que l'interaction entre polyamide et époxy devait être prise en compte lors de l'étude de la polymérisation. Pour améliorer cette modélisation cinétique, il faudrait donc inclure cette contribution dans le modèle de Kamal et Sourour, c'est à dire la réaction époxy/amides.

Concernant la maîtrise de la fusion des thermoplastiques, il a été montré qu'un recuit donnait de bons résultats sur la conservation des nodules. Bien que les mesures de mode I ne lient pas directement les taux de restitution d'énergie à la forme des nodules, la morphologie a cependant un impact important. Une meilleure compréhension des changements de ces systèmes où plusieurs phases cohabitent, de leurs propriétés et de leurs influences sur la mécanique pourraient ouvrir la porte à des réductions de temps de cuisson supplémentaires.

Le couplage thermocinétique par éléments finis pourrait également être amélioré avec une étude plus précise de l'évolution de la masse volumique de la résine, considérée ici comme constante. Si ceci était pris en compte lors de la modélisation cinétique, cet aspect n'a malheureusement pas été introduit dans la modélisation par éléments finis. Également, cette simulation se limite à un simple couplage thermocinétique, alors que la bibliographie montre que les propriétés mécaniques évoluent également en fonction de la thermique et de la cinétique. Un couplage mécanique est donc nécessaire, en évaluant l'apparition de contraintes résiduelles de cuisson et de la porosité, et devra compléter cette étude dans des travaux futurs.

Enfin, toutes les capacités du pilote EDyCO n'ont pas été exploitées de manière importante lors de la construction des cycles de cuisson. Augmenter la vitesse de chauffe offrirait des réductions de durée de cycle supplémentaires, mais l'impact sur l'homogénéité de la réticulation du réseau devra être étudié. Bien sûr, cette étude doit également s'étendre à des épaisseurs et des formes géométriques diverses, où les gradients de températures et les écoulements locaux de résine s'avèreront plus complexes à maîtriser.

Le dernier point concerne la consommation énergétique du procédé. Si une réduction importante des cycles de fabrication est effectuée dans ces travaux de thèse, qu'en est-il du gain de consommation énergétique par rapport à un cycle standard en autoclave ? L'augmentation de la productivité est effectivement relative au coût de revient d'une plaque, qui comprend aussi la puissance nécessaire à la fabrication d'une pièce.

Lire
la seconde partie
de la thèse