HAL
open science

Systèmes époxyde : cuisson hors autoclave et basse température

Léonard Serrano

To cite this version:

Léonard Serrano. Systèmes époxyde : cuisson hors autoclave et basse température. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30007 . tel-02022677

HAL Id: tel-02022677

https://theses.hal.science/tel-02022677

Submitted on 18 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Si vous êtes en cotutelle internationale, remplissez ce champs en notant : Cotutelle internationale avec "nom de l'établissement", sinon effacer ce texte pour qu'il n'apparaisse pas à l'impression

---

Présentée et soutenue par :
Léonard SERRANO

le vendredi 26 janvier 2018

Titre :

Systèmes époxyde - Cuisson hors autoclave et basse température

---

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche :

Institut Clément Ader (ICA, UMR CNRS 5312), IRT Antoine de Saint Exupéry

Directeur/trice(s) de Thèse :

Philippe Olivier et Jacques Cinquin

Jury :

Nadia BAHLOULI (Présidente du Jury)
Eric LACOSTE (Rapporteur)
Frédéric JACQUEMIN (Rapporteur)
Ivana PARTRIDGE (Examinatrice)
Gérard BERNHART (Examinateur)
Eric DANTRAS (Examinateur)

Remerciements

Ce travail de thèse qui a été financé par l'IRT Antoine de Saint Exupéry dans le cadre du projet COMPINNOV TD, s'est déroulé au sein de l'Institut Clément Ader à Toulouse. Ces trois années de thèse entre l'IRT et l'ICA m'ont donné l'occasion d'échanger sur une multitude de thèmes scientifiques, tant du point de vue académique qu'industriel.

Je tiens en premier lieu à remercier Mme. Nadia Balhouli d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, ainsi que Monsieur Frédéric Jacquemin et Monsieur Eric Lacoste pour avoir accepté d'effectuer le travail de rapporteur, et pour s'être intéressé au travail de cette thèse. Je souhaite remercier Philippe Olivier ainsi que Jacques Cinquin pour avoir supervisé mes travaux durant ces trois années, pour leur savoir, leur expérience, leur confiance et la grande liberté d'autonomie qui m'a été accordée. Je souhaite également remercier Michel Bouquet et Gérard Bernhart pour le temps qu'ils ont accordé à mes travaux.

Je souhaite également remercier l'ensemble des doctorants (notamment Pierre, Samuel, Lucie, Marion et Saber) et ingénieurs de l'IRT, car c'est grâce à de multiples échanges - professionnels comme personnels - avec mes collègues du département matériaux haute performances ainsi que ceux des autres départements, qu'il m'a été possible de trouver et de développer des solutions parfois en dehors des sentiers habituels.

J'en profite également pour exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de mes nombreuses expériences mécaniques et physico-chimiques, en particulier Nathalie Gleizes, Sabine Leroux, Olivier Cherrier, Yann Derrien, Tristan Mangeard, mes anciens stagiaires Marc et Sébastien, ainsi que les personnels du CRITT Mécanique et Composites.

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, notamment mes collègues de repas du midi du bureau 2020 Florian, Benjamin, Sylvain et Ange, les italiens Dominique et Francesco ainsi que le toujours enthousiaste Jim. Egalement Sinan, Guillaume, Nicolas et Fadel mes camarades de conférence, mais surtout Landry qui m'a supporté pendant un peu plus d'un an et Alexandra à qui je souhaite du courage pour supporter Landry.

Finalement toutes mes pensées vont à ma famille et à mes parents pour leur soutien sans faille depuis Paris, ma mère qui m'a supporté durant toutes ces années d'études supérieures et bien sûr Audrey pour avoir fait l'équivalent additionné d'au moins un tour du monde pour que l'on se retrouve ensemble.

Table des matières

Introduction ..... - 1 -

1. Etat de l'Art et bibliographie sur les matériaux à matrice organique thermodurcissable fabriqué hors autoclave ..... - 5 -

1.1. Historique sur les matériaux hors autoclave ..... - 5 -

1.2. Etude des paramètres matériau ..... - 7 -

1.2.1. Réactivité/Rhéologie ..... - 7 -

1.2.2. Humidité ..... - 7 -

1.2.3. Durée de vie atelier ..... - 8 -

1.2.4. Les renforts fibreux ..... - 8 -

1.2.5. Imprégnation ..... - 9 -

1.3. Le procédé hors-autoclave : Vacuum Bag Only (VBO) ..... - 9 -

1.3.1. Paramètres de mise en œuvre ..... - 9 -

1.3.1.1. Vide/Compactage ..... - 9 -

1.3.1.2. Géométrie et drapage ..... - 10 -

1.3.1.3. Produits d'environnement (bagging products) ..... - 12 -

1.3.1.4. Cuisson/Température ..... - 13 -

1.4. Modélisation des phénomènes liés à la cuisson en VBO ..... - 13 -

1.4.1. Extraction de l'air pendant le pré-compactage ..... - 14 -

1.4.2. Extraction de l'air pendant la mise en œuvre ..... - 15 -

1.4.3. Cinétique de réaction et viscosité ..... - 15 -

1.4.4. Origine et évolution des porosités pendant la mise en œuvre ..... - 18 -

1.4.4.1. Modélisation des porosités développées pendant l'écoulement de résine « Flow-induced porosity » ..... - 18 -

1.4.4.2. Modélisation des porosités développées à partir de présence de vapeur « Gas-induced porosity » ..... - 20 -

1.4.4.2.1. Modèle de Wood ..... - 20 -

1.4.4.2.2. Modèle de Kardos ..... - 21 -

1.4.4.2.3. Modèle de Du Plessix ..... - 24 -

1.5. Les propriétés mécaniques ..... - 26 -

1.5.1. Le Cisaillement ..... - 26 -

1.5.1.1. Cisaillement Interlaminaire ..... - 26 -

1.5.1.2. Cisaillement plan ..... - 28 -

1.5.2. La compression ..... - 30 -

1.5.2.1. La compression sur éprouvette « pleine » ..... - 30 -

1.5.2.2. La compression trouée ..... - 32 -

1.5.2.3. La compression après impact « CAI » ..... - 33 -

1.6. Conclusions sur la bibliographie des composites dits « hors autoclave » ..... - 35 -

2. Cinétique et mécanismes de polymérisation ..... - 39 -

2.1. Compléments bibliographiques sur les cinétiques et mécanismes de polymérisation ..... - 39 -

2.1.1. La réactivité des époxydes avec les durcisseurs aminés ..... - 39 -

2.1.2. Méthodes de modélisation des cinétiques de polymérisation ..... - 40 -

2.1.3. Modélisation d'une réaction anisotherme ..... - 41 -

2.1.4. Modélisation d'une réaction isotherme ..... - 42 -

2.2. Instrumentation pour l'analyse de la cinétique ..... - 44 -

2.2.1. Enthalpie Différentielle à Balayage ..... - 44 -

2.2.2. Analyse Mécanique Dynamique ..... - 45 -

2.2.3. Spectroscopies Infra Rouge FTIR, Raman et diélectrique - 46 -
2.2.4. Résonances Magnétique Nucléaire - 48 -
2.2.5. Conclusion sur les méthodes d'analyse - 49 -
2.3. Caractérisation des préimprégnés « Out Of Autoclave (OoA) » - 49 -
2.3.1. Essais réalisés en Calorimétrie Différentielle à Balayage - 50 -
2.3.1.1. Analyse dynamique en DSC - 50 -
2.3.1.1.1. Analyse dynamique en DSC – Matériau A - 52 -
2.3.1.1.2. Analyse dynamique en DSC – Matériau B - 53 -
2.3.1.1.3. Analyse dynamique en DSC – Matériau C - 53 -
2.3.1.1.4. Analyse dynamique en DSC – Bilan sur les préimprégnés - 54 -
2.3.1.2. Analyse Isotherme en DSC - 54 -
2.4. Modélisation de la cinétique de polymérisation à partir des valeurs expérimentales - 58 -
2.4.1. Modélisation de la cinétique de polymérisation en mode isotherme - 58 -
2.4.2. Modélisation de la cinétique de polymérisation en mode anisotherme - 62 -
2.4.3. Modélisations combinées des cinétiques de polymérisation : Cas des cycles de cuisson - 67 -
2.4.4. Vérifications expérimentales et validation des modèles - 69 -
2.5. Transitions et état de la matière : diagrammes Temps Température Transformation - 70 -
2.5.1. Transition liquide/gel : Gélification - 70 -
2.5.2. Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la conversion - 72 -
2.5.3. Construction du Diagramme TTT Dynamique - 74 -
2.6. Optimisation de cycles de cuisson - 76 -
2.6.1. Critères de sélection du cycle - 76 -
2.6.2. Temps de gel, fluage de la résine, taux de conversion maximal - 76 -
2.6.3. Densité de réseau – Analyse Mécanique Dynamique - 79 -
2.7. Conclusion du chapitre - 82 -
3. Analyse et caractérisation des porosités dans le composite par Tomographie à rayons X - 85 -
3.1. Défauts et analyse de la santé matière de pièces composite - 85 -
3.1.1. Influence des défauts sur la qualité des pièces composites - 86 -
3.1.2. Méthodes d'analyse destructive - 87 -
3.1.3. Méthodes d'analyse non destructive - 88 -
3.1.3.1. Caractérisation de la porosité par contrôle Ultrasons C-SCAN - 88 -
3.1.3.2. Processus d'analyse par tomographie à rayons X - 90 -
3.2. Partie expérimentale : Analyse du procédé de pré-compactage - 92 -
3.2.1. Matériau préimprégné A : Contrôle du taux de porosité par Tomographie RX - 93 -
3.2.2. Matériau préimprégné B : Contrôle du taux de porosité par Tomographie RX - 96 -
3.2.3. Modélisation de l'extraction de l'air pendant le pré-compactage - 99 -
3.3. Partie expérimentale : Analyse du procédé de fabrication (Vacuum Bag Only) - 101 -
3.3.1. Paramètres de l'étude expérimentale - 103 -
3.3.2. Suivi du taux de porosité par tomographie RX – Cycle recommandé fournisseur - 104 -
3.3.3. Suivi du taux de porosité par tomographie RX – Cycle optimisé - 108 -
3.3.4. Comparaison entre les cycles de cuisson fournisseur et optimisé sur des pièces de taille supérieure - 112 -
3.4. Restriction de l'extraction de l'air : effets sur la porosité de plaques composite - 114 -
3.5. Conclusions sur l'analyse et la caractérisation des porosités - 118 -

4. Propriétés mécaniques de pièces fabriquées par procédé hors-autoclave : Vacuum Bag Only ..... - 121 -
4.1. Comparaison des méthodes expérimentales de détermination des fractions volumiques de fibres et des taux de porosité..... - 121 -
4.2. La Traction sur éprouvettes composite ..... - 124 -
4.2.1. Traction sur éprouvettes avec drapage quasi-isotrope ..... - 124 -
4.2.2. Traction sur éprouvettes à drapage unidirectionnel à 0° ..... - 125 -
4.2.3. La traction sur éprouvettes à drapage unidirectionnel à 90° ..... - 126 -
4.3. Le Cisaillement ..... - 128 -
4.3.1. Le Cisaillement interlaminaire : conditions expérimentales ..... - 128 -
4.3.1.1. Cisaillement interlaminaire sur les éprouvettes cuites suivant les cycles fournisseurs ..... - 128 -
4.3.1.2. Cisaillement interlaminaire sur les éprouvettes cuites suivant le cycle optimisé et comparaison entre les deux cycles de cuisson - 129 -
4.3.1.3. Mise en évidence de l'importance de l'extraction de l'air sur la qualité du cisaillement interlaminaire ..... - 131 -
4.3.2. Le Cisaillement plan ..... - 132 -
4.4. La Compression ..... - 134 -
4.4.1. La Compression sur éprouvette trouée ..... - 134 -
4.4.2. La compression après impact ..... - 136 -
4.5. Analyse des résultats et comparaisons avec matériaux classiques ..... - 144 -
4.5.1. Comparaison entre préimprégnés OoA ..... - 144 -
4.5.2. Comparaison entre préimprégnés OoA et autoclave ..... - 145 -
4.6. Conclusions sur les propriétés mécaniques des composites hors autoclave ..... - 146 -
Conclusion générale et perspectives ..... - 151 -
Références bibliographiques ..... - 157 -
ANNEXE 1 ..... - 165 -
Valeurs des modèles de la partie 2.4.1 ..... - 165 -
ANNEXE 2 ..... - 166 -
Principe de fonctionnement du Vanhographe ..... - 166 -
ANNEXE 3 ..... - 169 -
Analyse DSC pour mesure d'enthalpie résiduelle ..... - 169 -
ANNEXE 4 ..... - 170 -
Processus de mesure des taux de porosité volumique ..... - 170 -
Mesure du niveau de vide du réseau de l'institut Clément Ader ..... - 172 -
ANNEXE 5 ..... - 173 -

Introduction

Les matériaux composites à matrice organique ont été développés dans les domaines de l'aéronautique civile et militaire, ainsi que du spatial afin de répondre à une exigence simple : diminuer le poids des structures tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Ces matériaux sont bien plus complexes que les matériaux métalliques utilisés auparavant : l'ensemble des opérations de mise en œuvre, découpe, perçage,… demandent beaucoup de savoir-faire et de technicité. De par leur nature anisotrope, leur manque de rigidité avant cuisson ainsi que leur réactivité, ce sont des matériaux qui posent bien des challenges aux ingénieurs en fabrication de pièces composites, mais les avantages offerts par rapport aux métaux, aux plastiques, aux céramiques, restent incontestables.

L'emploi de composites dans l'industrie s'est élargi depuis plusieurs années. Sur les dernières générations d'avions (Airbus A350 XWB, Boeing 787 Dreamliner) la quantité massique en pièces composites est désormais supérieure aux autres matériaux présents sur ces aéronefs tels que l'aluminium, le titane,…

Les normes de l'aéronautique civile étant très exigeantes, les procédés utilisés pour fabriquer les pièces de ces aéronefs se doivent d'être robustes, hautement reproductifs et très peu sujets à la génération de défauts de fabrication.

Une grande partie des matériaux utilisés pour les pièces composites sur les aéronefs civils sont fabriqués à partir de semi-produits nommés préimprégnés ou préimprégné (pour preimpregnated en anglais), intégrant l'ensemble des composants (matrice + renfort + charge(s)), livrés sous forme de rouleaux, et présentant une bonne homogénéité de répartition des différents éléments les constituants. Les pièces composites sont formées de couches de préimprégnés à partir des rouleaux - nommées plis - orientés selon différents angles afin de maximiser la résistance mécanique des pièces fabriquées, tout en diminuant le plus possible les contraintes internes (ou contraintes résiduelles de cuisson qui se développent durant la mise en œuvre).

Le principal moyen de mise en œuvre répondant aux critères cités plus hauts est l'autoclave, une enceinte pouvant être pressurisée et chauffée en même temps, permettant ainsi d'appliquer de la pression sur les plis de préimprégné par l'intermédiaire d'une vessie étanche tout en faisant le vide dans le préimprégné afin d'en extraire l'air tout en consolidant l'ensemble par fluage de la matrice, très sensible à la température. Ces équipements sont toutefois très chers à l'achat, en fonctionnement (généralement la pression pour des raisons évidentes de sécurité est apportée par un gaz d'azote), ainsi qu'à l'entretien (maintenance et contrôle décennal des appareils à pression de gaz). Leurs dimensions étant limitées, il n'est pas possible de fabriquer plus d'un certain nombre de pièces à la fois, ce qui provoque généralement un goulot d'étranglement dans la chaîne de fabrication des pièces composites.

L'augmentation de la cadence de fabrication, nécessaire afin de répondre à la demande en avions croissante, peut être obtenue de deux façons : en augmentant les investissements en termes d'infrastructures (plus d'autoclaves, plus de moules,…) ou bien en sélectionnant un procédé alternatif, moins chronophage, moins énergivore et plus économique, en offrant plus de souplesse en termes de produits d'environnement, d'outillage, de stockage,…

C'est vers ce dernier choix de matériau et de procédé que se porte le sujet de cette thèse : la fabrication de pièces composites par procédé hors-autoclave à partir de matériaux préimprégnés.

Afin de limiter les changements en termes de procédé de fabrication, de matières premières, de produits d'environnement et de conditions de mise en œuvre, c'est sur le procédé Vacuum Bag Only que porte cette étude. Plusieurs développements de semi-produits ces dernières années ont permis d'augmenter la robustesse de ce procédé de fabrication, palliant ainsi à cette absence de pression externe durant la cuisson en étuve. C'est pourquoi dans le premier chapitre de cette thèse est détaillé l'état de l'art des matériaux destinés à la fabrication hors autoclave, notamment à travers l'historique des développements de ces derniers, en se focalisant sur les paramètres matériaux et de mise en œuvre ainsi que les modélisations associées, notamment des cinétiques de polymérisation et d'extraction d'air, paramètre fondamental pour la qualité des pièces fabriquées, ainsi que les propriétés mécaniques ayant été étudiées à partir des pièces fabriquées par procédé Vacuum Bag Only.

Dans le second chapitre, c'est la caractérisation physico-chimique de 3 préimprégnés développés pour la fabrication hors autoclave (donc uniquement sous vide et sans pression additionnelle) qui est traitée, notamment à travers l'étude expérimentale des cinétiques de polymérisation en isotherme ainsi qu'en dynamique, mais également via les évolutions de la viscosité des matrices thermodurcissables de ces préimprégnés pendant les cycles de polymérisation.

Une des principales difficultés de la mise en œuvre hors autoclave étant la maitrise de la santé matière, et notamment le contrôle du taux de porosité, le troisième chapitre est dédié à la compréhension des mécanismes d'évacuation de l'air pendant les étapes de pré-cuisson et de cuisson. Le lecteur constatera au cours de ce troisième chapitre l'influence de l'architecture des préimprégnés, sur les phénomènes mis en jeu dans le compactage et la solidification des préimprégnés.

Enfin dans le quatrième et dernier chapitre, grâce à l'ensemble des considérations en termes de cinétique de polymérisation, de cycle de cuisson ainsi que d'analyse et d'évacuation des défauts au sein des laminés, ce sont les propriétés mécaniques de pièces fabriquées par procédé VBO qui sont étudiées, comparées entre elles, et pour finir comparées à un standard de référence : des stratifiés élaborés à partir du préimprégné M21/T700, mis en œuvre en autoclave qui est employé dans la production de pièces de structures primaires aéronautiques.

Le manuscrit comporte également des annexes notées 1 à 5, détaillant les résultats numériques des modélisations cinétiques, les cycles de Vanhographe (évolution de la raideur du matériau en cours de cuisson) le processus de détermination des taux de porosités à partir des images de tomographie à rayons X ainsi que des exemples de graphes des essais mécaniques.

Chapitre 1

Etat de l'art et bibliographie sur les matériaux à matrice organique thermodurcissable fabriqué hors autoclave

1.1. Historique sur les matériaux hors autoclave 5
1.2. Etude des paramètres matériau 7
1.3. Le procédé hors-autoclave : Vacuum Bag Only (VBO) 9
1.4. Modélisation des phénomènes liés à la cuisson en VBO 13
1.5. Les propriétés mécaniques 25
1.6. Conclusions sur la bibliographie des composites dits « hors autoclave » 34

1. Etat de l'Art et bibliographie sur les matériaux à matrice organique thermodurcissable fabriqué hors autoclave

1.1. Historique sur les matériaux hors autoclave

Sans changer la nature des semi-produits préimprégnés, il a été envisagé de consolider les stratifiés dans des fours, c'est-à-dire sans appliquer de pression, en ne comptant que sur la température ainsi que la mise sous vide pour assurer une bonne santé matière. Ce procédé a pour nom *Vacuum Bag Only*, ou VBO (soit en français : moulage au sac à vide sans application de pression).

Les recherches dans le domaine des préimprégnés pouvant être cuits hors autoclave, ainsi qu'à basse température (bien inférieures à 180°C) remontent aux années 1990, avec les travaux de ACG (Advanced Composite Group), une entité de Umeco, avant que celui-ci ne soit racheté par Cytec (CompositesWorld, 2012).

Les premières résines à cuisson basse température ont été développées sous le nom LTM (Low Temperature Moulding). Les résines X34 (Lockheed Martin/DARPA Darkstar/Orbital Sciences Corporation/NASA) et X36 (NASA/McDonnell Douglas) ont également été développées sous forme de prototypes.

Ces matériaux ont été conçus de telle façon qu'un cycle de cuisson à 60°C, suivi par un cycle de post-cuisson rapide sont suffisants pour obtenir une polymérisation complète (soit un degré d'avancement de 100%) de la matrice thermodurcissable et ainsi avoir les performances optimales du composite (C. Ridgard, 2000)[1]. Cependant, le principal avantage recherché par ces constructeurs était la réduction des coûts liés à l'outillage, représentant environ 70% du coût de production des pièces.

Le principal frein lié au développement de ces systèmes de matrice (ou résines) thermodurcissables au-delà des prototypages est qu'ils n'offrent pas le même niveau de performances que les préimprégnés classiques (pour autoclave) polymérisant à 180°C, étant donné que pour les constructeurs aéronautiques, il est plus difficile d'accepter des pénalités en termes de ratio performance/poids (M. Biron, 2014)[2].

La résine la plus utilisée dans ce domaine fut la LTM45EL, résultant d'une collaboration entre McDonnell Douglas et McAir IRAD, sous la tutelle de l'U.S. Air Force dans le cadre de programmes tel que le LCCP (Low Cost Composite Processing), destiné à des prototypages militaires.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Une durée de vie atelier (ou Work Life) de 5-6 jours
- Une durée de vie de stockage (ou Shelf Life) de 1 an à -18°C
- Une température de cuisson initiale de 60°C (pendant 12h min.)
- Une post-cuisson permettant d'obtenir une Tg de l'ordre de 200°C
- Polymérisable par VBO, avec de faibles porosités surtout pour les tissus de carbone sergés

Les limitations de cette résine pour les structures aérospatiales sont sa très faible durée de vie atelier, sa porosité relativement élevée (>3%) pour des laminés unidirectionnels, des résultats en compression après impact et sans impact en-dessous des valeurs requises.

Toutefois, ces résultats n'ont pas été considérés pour des avions à vitesses subsoniques, moins exigeants en termes de température de service. Une post-cuisson à plus faible température (moins de 120°C) est une des voies qui peut permettre de remédier à ces problèmes de tolérances.

Une autre résine a été développée dans ce sens, la LTM25, qui possède de meilleures performances à faibles températures, mais toutefois ces améliorations sont limitées à 80°C.

Une gamme intermédiaire, les MTM (Medium Temperature Moulding) a également été développée par ACG (Advanced Composite Group). La résine MTM45-1 permet, après un cycle de cuisson à 120°C pendant 4 heures puis une post-cuisson à 180°C pendant 2h, d'obtenir un composite possédant des Tg de 180°C (dry) et de 160°C (wet). Sa durée de vie atelier est de 21 jours à température ambiante.

Dans un document publié par la NASA (J.K. Sutter, 2010)[3], les propriétés mécaniques et la durée de vie atelier de résines pour procédés autoclave et hors-autoclave ont été étudiées et comparées. Les conclusions auxquelles sont arrivés les auteurs sont les suivantes : la *Tack life* (ou durée de vie du préimprégné présentant des propriétés adhésives optimales) pour les préimprégnés hors autoclave à un impact significatif sur la qualité finale des pièces de géométrie complexe. Lorsque celle-ci est dépassée, les pièces souffrent de problèmes de délaminage et de porosité conséquents, affectant leurs propriétés mécaniques et thermiques comme illustré sur la Figure 1-1.

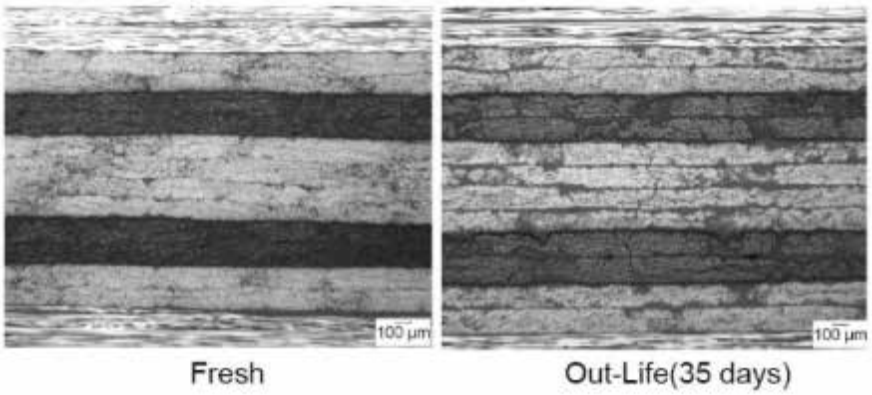


Figure 1-1. Comparaison après cuisson des éprouvettes Cisaillement interlaminaire (CIL) d'une même résine entreposée pendant 2 durées différentes à température ambiante avant la polymérisation du stratifié.(J.K. Sutter, 2010)[3]

D'autres fabricants s'intéressent à ce type d'applications, notamment Hexcel a développé récemment des produits préimprégnés sur des bases fibres de carbone/matrices époxy : M92 et M56. Les températures de cuisson de ces produits s'échelonnent entre 120 et 180°C avec des durées de vie en atelier de l'ordre de 60 jours.

Cytec propose un produit dont les propriétés sont similaires : le Cycom 5320-1, qui polymérise à 121°C pendant 3 heures, mais qui doit subir une post-cuisson à 177°C. La durée de vie atelier de la résine est de 30 jours à température ambiante, et la Tg (wet) de ce produit une fois polymérisé est de l'ordre de 160°C.

D'autres fabricants tels que Tencate, Toray Composites et GMS Composites ont également développé des résines pour cuisson à basse température, possédant des performances mécaniques correctes. Ces résines ont connu récemment un regain d'intérêt important, avant tout car elles permettent d'obtenir des pièces aux propriétés mécaniques intéressantes.

Au bilan, il convient de souligner que cette génération de préimprégnés hors autoclave est relativement jeune et que peu d'informations techniques sont publiquement disponibles à ce jour.

1.2. Etude des paramètres matériau

Plusieurs paramètres peuvent influencer la qualité de la pièce : la réactivité de la matrice, l'exposition du pré-imprégné à l'humidité, la température,… Ces paramètres dépendent énormément de la matrice du composites (ou résine) : de ses composants, de sa polarité, de sa fraction volumique quand on considère le préimprégné composite, des additifs potentiellement volatils… Ces différents points seront passés en revue ci-après.

1.2.1. Réactivité/Rhéologie

La réactivité des matrices est un des principaux paramètres à maîtriser pour la fabrication de pièces composites. Celle-ci est bien connue dans le cas de préimprégnés destinés à la fabrication en autoclave tels que les classiques systèmes époxy d'anciennes générations de type 914 ou EH25 produits par Hexcel Composites (P. Olivier 1992)[4] ainsi que la résine F934 (P.I. Karkanas, 2000)[5], ou encore la résine 8552 d'Hexcel (P. Hubert, 2001) ou bien d'autres systèmes plus récents (nouvelles générations de systèmes thermodurcissables) comme la M21/T700 (C. Paris, 2011)[6]. Dans le cas de préimprégnés destinés à la fabrication hors-autoclave, 2 systèmes ont été étudiés par Kratz & al. (J. Kratz, 2012)[7] : le système MTM45-1 ainsi que le système Cycom 5320. Les modèles cinétiques ont été adaptés afin de correspondre aux valeurs expérimentales obtenues par DSC sur des petits échantillons, modèles dont la véracité a par la suite été vérifiée sur des pièces composites.

1.2.2. Humidité

L'absorption d'humidité peut survenir durant certaines étapes de la mise en œuvre, telles que la décongélation, la découpe ainsi que le pré-compactage. Il n'existe pas d'étude comportementale du préimprégné avant cuisson qui soit identique à ce que subit le préimprégné en atelier de production, cependant certaines études ont démontré les effets de celle-ci sur le matériau avant et après cuisson.

Grunenfelder & al. (L.K. Grunenfleder 2010)[8] ont mis en évidence l'influence de l'humidité sur le taux de porosité de pièces composites fabriquées en autoclave et par VBO, démontrant l'importance de l'environnement de drapage, considérable dans le cas d'absence de hautes pressions externes. Notons à ce sujet que toutes les opérations de découpe et drapage des préimprégnés qui ont été faites dans le cadre de cette thèse se sont déroulés en salle blanche (classe 100000) à humidité relative contrôlée de 50 ±2.5%. Concernant la réactivité, Sanjana & al. (Z. N. Sanjana, 1981)[9] ont suivi les changements de concentration de monomères par HPLC, et ont constaté dans le cas d'une faible exposition à l'humidité, une légère chute de réactivité par hydrolyse du catalyseur, toutefois cette chute est indiquée comme n'étant pas significative d'un point de vue procédé.

1.2.3. Durée de vie atelier

Les semi-produits à matrices thermodurcissables sont généralement conservés à basse température (-18°C) lorsqu'ils ne sont pas utilisés, pour une raison simple : limiter la réaction de polymérisation. Lors de l'utilisation du préimprégné, celui-ci est exposé à la température de la pièce dans laquelle il est drapé (autour de 20°C) pour une certaine durée de temps, qui peut varier de quelques heures, à quelques jours en fonction de la taille des pièces, des drapages, des géométries, de la disponibilité des équipements…

L'influence du vieillissement à température ambiante sur le taux de porosité de pièces fabriquées par VBO a été étudiée par Grunenfelder & al. (L.K. Grunenfelder, 2013)[10], il est démontré dans cette publication qu'au-delà du temps préconisé par les fabricants de semi-produits, c'est l'augmentation de la viscosité de la résine (engendrée par une réaction lente à l'ambiante) qui provoque l'accroissement des porosités intra-mèches.

Kim et al. (D. Kim, 2014)[11] ont quant à eux étudié l'effet du vieillissement à température ambiante sur la viscosité ainsi que sur les propriétés diélectriques, afin d'en déduire le degré de polymérisation. En fut déduit que ce vieillissement à des conséquences non seulement sur la viscosité (le minimum atteignable, la gélification et la vitrification), mais également sur la cinétique de réactions s'effectuant à basse température (<100°C), les réactions à plus hautes températures étant moins, voire très peu affectées.

1.2.4. Les renforts fibreux

Il existe plusieurs types de renforts fibreux à base de carbone pouvant être utilisés pour la fabrication hors-autoclave : notamment des satins de 5 ou 8, ainsi que des renforts unidirectionnels. Les renforts tissés type satin sont couramment utilisés pour fabriquer des pièces de géométrie complexe, le renfort tissé pouvant mieux épouser la forme du moule (Laroche, 1994)[12]. Il existe peu de littérature concernant les renforts utilisés dans les préimprégnés destinés à la fabrication par VBO (vaccum bag only ou moulage au sac à vide et cuisson en étuve sous vide uniquement),, toutefois le développement de résines conduit forcément au développement de préimprégnés, et c'est en

ajustant la fraction volumique de résine que toute une partie du procédé est contrôlée (J.K. Sutter, 2010 ; J. Courter, 2009)[3, 13].

1.2.5. Imprégnation

Thorfinnson & Biermann dans les années 1980 ont constaté que la diminution du degré d'imprégnation des fibres avait pour conséquence une diminution du taux de porosité pouvant être atteint à la fin du cycle, même dans le cas de reprises de plis (B. Thorfinnson, 1987)[14]. Les zones non imprégnées intrapli permettent en effet l'évacuation de l'air, de l'humidité ainsi que d'autres espèces de produits volatils avant l'imprégnation par la matrice environnante.

Un premier article sur les préimprégnés destinés à la fabrication en VBO a été publié par Repecka & Boyd (L. Repecka, 2002)[15], dans lequel le degré d'imprégnation fut un des principaux paramètres permettant l'obtention de pièces sans porosités. Ces développements en collaboration avec la société Cytec ont conduit à la commercialisation du préimprégné MTM45-1, obtenu grâce à un film de résine pressé de chaque côté du renfort fibreux (C. Ridgard, 2009)[16], tout en facilitant l'extraction de l'air et des volatils via les réseaux de fibres sèches. La mise en évidence de ces zones non imprégnées dans les préimprégnés commerciaux a fait l'objet de plusieurs publications (B.M. Louis, 2010 ; L.K. Grunenfelder, 2010 ; M. Wysocki, 2009)[17, 10, 18].

Par la suite, Fahrang & Fernlund (G. Fernlund, 2011)[19] ainsi que Centea & Hubert (T. Centea, 2012)[20] ont évalué par tomographie l'effet des paramètres procédé sur le taux d'imprégnation des mèches, démontrant l'importance de la viscosité ainsi que de la perméabilité dans le plan de stratification du renfort fibreux. Les différents types de porosités ayant été observées seront décrites dans la suite de ce manuscrit (partie 2.2.4).

1.3. Le procédé hors-autoclave : Vacuum Bag Only (VBO)

1.3.1. Paramètres de mise en œuvre

Au-delà des aspects inhérents à la formulation du semi-produit, les paramètres de mise en œuvre sont considérablement importants, car ce sont eux qui vont définir la santé matière de la pièce finale. Ce sont les valeurs de la spécification (T_g, taux de porosité maximal, épaisseur, tolérances géométriques,…) qui vont délimiter les valeurs de paramètres admissibles.

1.3.1.1. Vide/Compactage

L'absence de pression durant l'opération de cuisson (généralement en étuve) dans le procédé VBO rend d'autant plus cruciale l'extraction de l'air par mise sous vide avant et pendant la cuisson. Concernant l'extraction de l'air pendant la cuisson, Tavares & al. ainsi que Louis & al. (Tavares, 2009 ; B.M. Louis, 2010)[21, 17] ont démontré que seule l'advection est prise en compte dans le transport de

l'air, la diffusion étant négligeable aux échelles de temps considérées, c'est-à-dire le temps d'un cycle de cuisson.

Dans le cas de pièces à géométrie complexe, Ma & al. (Y. Ma, 2014)[22] ont étudié l'influence du pré-compactage sur l'épaisseur ainsi que la porosité de pièces fabriquées par VBO, permettant ainsi la réduction du taux de porosité entre les plis. L'influence de la température de pré-compactage ainsi que leur fréquence (tous les plis, tous les deux plis,...) a été mise en évidence par Bond & al. (G.G. Bond, 2009)[23], des températures élevées et des pré-compactages peu fréquents affectent beaucoup le taux de porosité de zones épaisses, tandis que les zones de faible épaisseur sont très faiblement impactées. Concernant la cuisson, une des principales conclusions de leurs travaux est que seul le niveau de vide influence réellement le taux de porosités.

Centea & al. (T. Centea, 2013) ont travaillé sur 3 types de déviations du procédé de fabrication VBO : *i* la réduction de la pression ambiante, *ii* la réduction du niveau de vide, et *iii* une évacuation d'air restreinte. Dans le cas de renforts tissés, des poches d'air se forment durant le drapage (Figure 1-2), poches qui ne peuvent être évacuées que dans des conditions idéales de pression externe et de vide. Dans le cas de préimprégnés à renfort unidirectionnel (UD), l'air est moins susceptible de rester emprisonné que pour des renforts tissés, toutefois la faible qualité de son évacuation est une potentielle source de formation de porosités au sein des stratifiés.

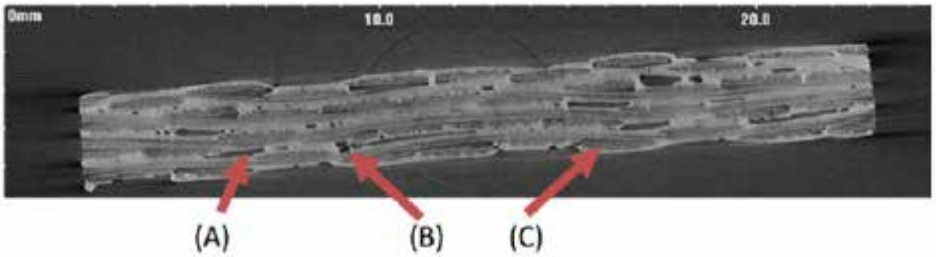


Figure 1-2. Image de tomographie d'un échantillon de MTM45-1/5HS où sont visibles les vides inter-plis (A), les vides inter-mèches (B) ainsi que les fibres sèches au sein des mèches (C). (T. Centea, 2013)

1.3.1.2. Géométrie et drapage

Les drapages équilibrés et symétriques permettent généralement d'éviter d'avoir des déformations importantes de la pièce stratifiée à l'issue de la fabrication. L'influence de l'orientation des plis sur le taux de porosité est négligeable comme le démontre Centea & al. dans le cas de pièces fabriquées par VBO à partir de préimprégnés UD et tissés (T. Centea, 2013). Toutefois, Soltani & al. (S.A. Soltani, 2013)[25] a démontré que l'architecture du renfort fibreux ainsi que le drapage ont une influence sur les distorsions hors-plan de préimprégnés pour la fabrication VBO. Sur des plis uniques, en étudiant différents types de renforts, ces auteurs ont montré que les non-crimp fabrics (ou textiles non tissés et sans embuvage) sont ceux qui présentent le plus de distorsion du fait de l'anisotropie du renfort, tandis que les composites à renforts purement unidirectionnels en montraient le moins. Au contraire, sur un assemblage de 16 plis, le stratifié composé de renforts unidirectionnels a montré le plus de distorsion. Cette distorsion peut être contrôlée en équilibrant le drapage, équilibre dont l'absence est la première cause de distorsion.

Il est connu que pour les stratifiés produits avec des préimprégnés autoclave, la production de pièces de type cornière comportant des rayons reste délicate dans la zone de rayon entre les 2 ailes de la cornière du fait de la distribution de pression et aussi des dilatations différentielles entre le moule et le stratifié. En ce qui concerne les préimprégnés hors autoclave, Ma & al. (Y. Ma, 2014)[22] ont mis en évidence la concentration de porosités dans les rayons de pièces possédant une géométrie en L (type cornière) dans les cas concaves (moule femelle) et convexes (moule mâle), dont le taux est croissant avec l'angle entre les deux ailes de la cornière (30°, 45°, 60°). Ces phénomènes sont dus dans les deux cas à la faible pression de compactage pouvant être atteinte dans les angles. Les solutions proposées afin d'améliorer la qualité microstructurale des pièces à géométries complexes sont liées directement à la qualité de compactage avant et pendant le procédé de cuisson. La fabrication avec des outillages à géométrie convexe (moule mâle), moins sensibles à ces paramètres, est préférable selon ces mêmes auteurs.

Concernant la qualité des terminaisons de plis (dans les zones de lâchers de plis ou ply-drop-off) ainsi que des espaces d'angles faibles, Cauberghs & al. (J. Cauberghs, 2011)[26] ont constaté que la perméabilité dans le plan est un paramètre clé dans l'obtention d'une pièce à très faible taux de porosité et à épaisseur contrôlée. En a été déduit l'importance d'une bonne répartition de la pression via l'emplacement des produits d'environnement ainsi que l'utilisation connexe d'éléments facilitant cette répartition. Dans le cas présenté, c'est l'absence de tissu de drainage de vide (cas b « no breather ») sur les bords de la pièce qui permet de contrôler au mieux le taux de porosité (Figure 1-4) ainsi que les déviations géométriques de la pièce, notamment aux angles (Figure 1-3).

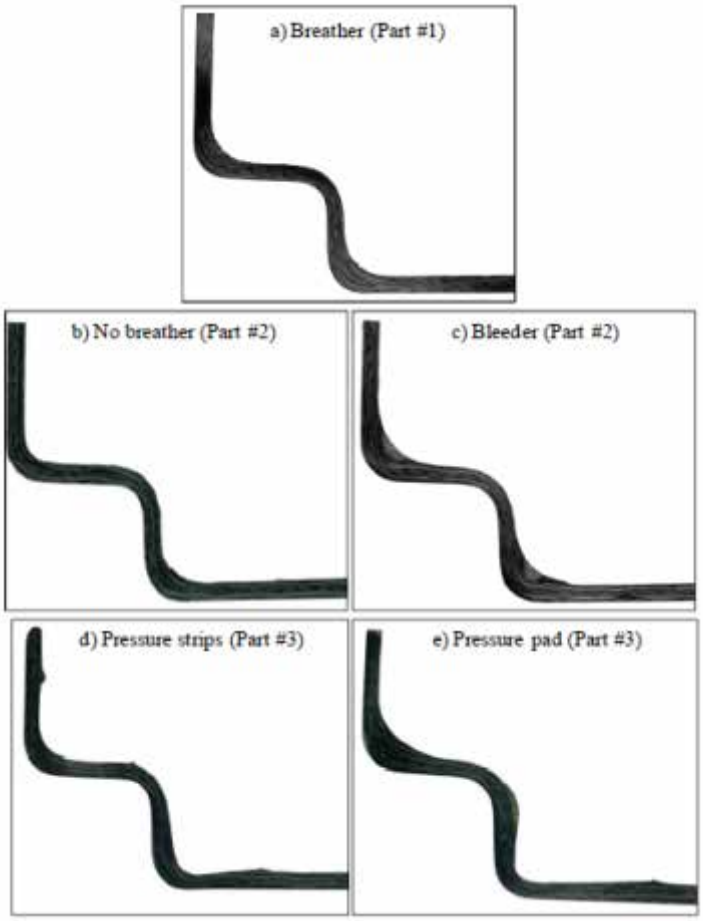


Figure 1-3. Forme des angles étroits en fonction des produits d'environnement utilisés, images obtenues par coupes micrographiques (J. Cauberghs, 2011)[26]

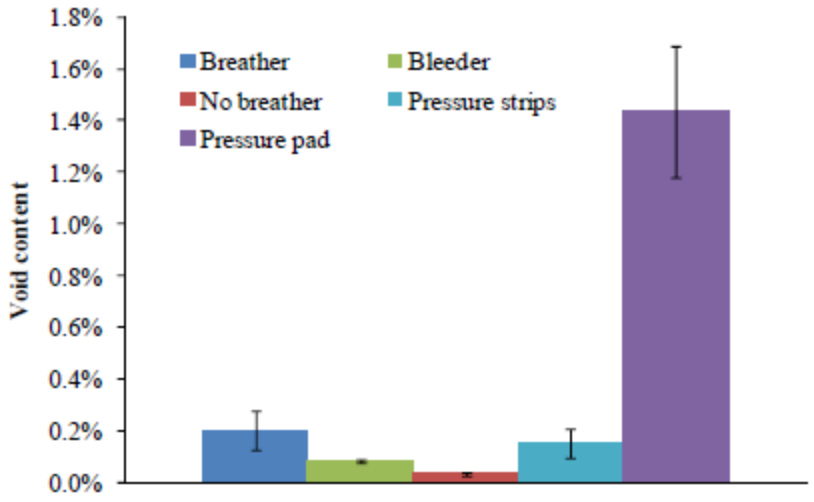


Figure 1-4. Taux de porosité mesuré sur des images de coupes micrographiques en fonction des produits d'environnement utilisés (J. Cauberghs, 2011)[26]

Certains essais en taille réelle, notamment sur des fuselages pour l'American Air Force (J.D. Russell, 2009)[27] ainsi que pour la NASA (S. Kelas, 2012) conjointement avec les publications présentées plus haut font état des difficultés liées à la fabrication par VBO, notamment par rapport à l'évacuation de l'air et la pression pour la conformation géométrique des stratifiés. Toutefois elles évoquent également les stratégies envisageables pour obtenir des démonstrateurs à grande échelle reproductibles et de bonne qualité.

1.3.1.3. Produits d'environnement (bagging products)

Certains matériaux auxiliaires pouvant être utilisés durant la fabrication peuvent améliorer la qualité des pièces finales, en répartissant mieux l'extraction de l'air par exemple comme le « Edge breathing » (T. Centea, 2011)[28] qui est une pâte isolante entourée de tissu de verre, facilitant ainsi l'évacuation horizontale tout en évitant l'étanchéité créée par la mise sous vide, une autre méthode consiste à modifier l'état de surface du moule.

Effectivement Griegorev & al. (MM. Griegorev, 2013)[29] ont étudié l'effet d'une préparation du moule par plasma sous pression sur la porosité en surface de pièces composites fabriquées par VBO. Sans trouver de lien entre l'énergie de surface et la porosité de surface, Griegorev & al. ont toutefois démontré que la rugosité en surface du moule a un impact positif sur la diminution de la porosité en surface.

L'influence de plusieurs types de matériaux d'environnement sur l'uniformité de l'épaisseur de pièces complexes a été étudiée par Hassan & al. (M.H. Hassan, 2017)[30] tel que le caul sheet, l'edge breathing et un film de polytétrafluoroéthylène (PTFE) entre le moule et le stratifié. Les deux

premiers ont démontré une influence positive sur l'uniformité de l'épaisseur, permettant la bonne répartition de la pression exercée dans le cas du caul sheet, et du vide dans le cas de l'edge breathing.

1.3.1.4. Cuisson/Température

Les températures de cuisson recommandées par les fournisseurs de semi-produit sont généralement respectées car directement liées à la réactivité des systèmes.

Agius & al. (S.L. Agius, 2013)[31] ont étudié les effets de la vitesse de cuisson sur la formation de porosités au sein de stratifiés fabriqués hors autoclave (par VBO et par Quickstep) à partir du préimprégné d'Hexcel Hexply 8552/IM7, destiné à la fabrication en autoclave. Des rampes de montée en température de l'ambiante vers le palier de cuisson à 1,5°C/min et 10°C/min ont été comparées, sans obtenir de différences significatives en termes de qualité de pièce finale.

Kratz & al. (J. Kratz, 2013)[32] ont comparé l'effet de la température de cuisson sur ce même préimprégné (Hexply 8552/IM7) à 2 préimprégnés destinés à la fabrication VBO : MTM45-1 et 5320 (Cytec). La réactivité aux faibles températures des préimprégnés VBO ainsi que la viscosité sont plus élevées que pour la 8552. Le « flow time », défini comme étant le temps à une viscosité en dessous de 100 Pa.s est de 60 à 120 minutes pour les préimprégnés VBO, contre 500 minutes pour la résine autoclave. Les degrés de conversion atteints sont quant à eux liés à la formulation : les systèmes 5320-1 et MTM45-1 sont des systèmes dits de cuisson à température « intermédiaire », contrairement au système 8552 dont la température de cuisson conseillée est de 180°C. La Figure 1-5 regroupe pour les systèmes 5320-1, MTM45-1 et 8552 les évolutions du degré d'avancement de la réaction (ou degree of cure) et des viscosités pendant un cycle de polymérisation.

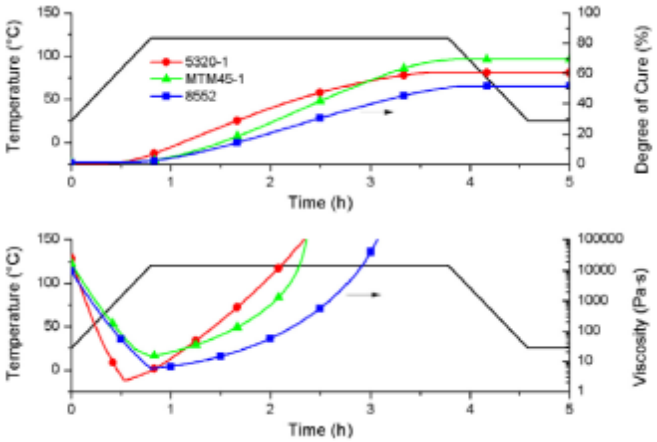


Figure 1-5. Comparaison du degré de polymérisation (Haut) et de la viscosité (bas) en fonction du cycle de cuisson pour 3 préimprégnés : Cytec Cycom 5320-1 (rouge), ACG MTM45-1 (vert) et Hexcel HexPly 8552 (bleu) (J. Kratz, 2013)[32]

1.4. Modélisation des phénomènes liés à la cuisson en VBO

La microstructure des préimprégnés pour la cuisson par VBO étant différente de celle des préimprégnés destinés à la fabrication en autoclave - et même si la finalité est identique: obtenir des pièces sans défauts de fabrication - les phénomènes mis en jeu sont relativement distincts et nécessitent d'être définis et compris afin d'améliorer la robustesse du procédé de fabrication.

1.4.1. Extraction de l'air pendant le pré-compactage

Avant d'entamer les discussions sur les phénomènes liés à la cuisson, il est important de comprendre les phénomènes liés au pré-compactage des préimprégnés. Arafath & al. (A.R.A. Arafath, 2009)[33] estiment que l'extraction de l'air au sein d'un préimprégné est assimilable à l'extraction d'un gaz à travers un média poreux. Pour cela, en utilisant la loi de Darcy ainsi que la loi des gaz parfaits sans dimensionnement, il est possible d'estimer le temps nécessaire à l'évacuation d'une quantité massique donnée de gaz (voir partie 3.2.3). Ce temps augmente de façon linéaire avec la viscosité de l'air et décroit de façon linéaire avec la perméabilité du renfort fibreux. Un des principaux résultats de cette modélisation est que pour une distance d'évacuation doublée, le temps d'évacuation de l'air est quadruplé.

Les perméabilités dans le plan et transverses (ici transverse prend le sens de perpendiculaire au plan de stratification) étant différentes de plusieurs ordres de grandeur, de 10^{-14} m² à 10^{-18} m² respectivement (S.S. Tavares, 2009 ; B.M. Louis, 2010 ; L. Farhang, 2014)[21, 17, 34], l'évacuation de l'air s'effectue de façon préférentielle sur les bords du laminé (ou empilement de plis de préimprégné). Cette extraction est la plus efficace dans le sens des fibres, comme démontré par Arafath & al. (A.R.A Arafath, 2011), la valeur de perméabilité étant 1,5 fois plus faible à 90° des fibres (Figure 1-6).

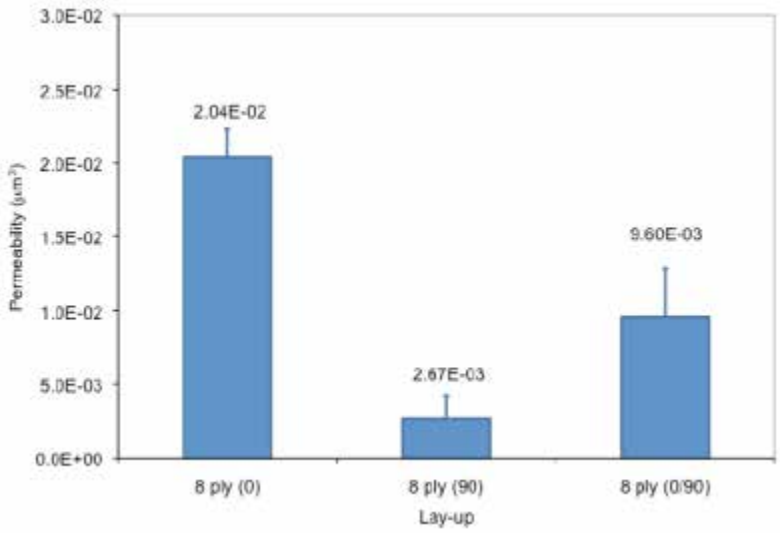


Figure 1-6. Perméabilité mesurée dans le plan de laminés de préimprégné 3900-28/T800 de différentes configurations (A.R.A Arafath, 2011).

Toutefois, lors de la consolidation (voir Figure 1-7), cette perméabilité dans le plan décroit progressivement avec la diminution de la viscosité de la résine, qui va remplir les canaux de fibres sèches au cours de la consolidation. L'évacuation des porosités lors de l'augmentation de la température est par conséquent contrôlée par l'advection. C'est alors la longueur des paliers ainsi que leur température qui vont permettre de contrôler l'évacuation de la résine, et par conséquent les taux de porosité/taux de fibres finaux.

1.4.2. Extraction de l'air pendant la mise en œuvre

En comparaison avec les procédés classiques, où seules sont d'intérêt l'état des 3 phases durant la consolidation et après celle-ci - les fibres, la résine et les vides – la mise en œuvre par VBO est complexifiée car elle inclue les phénomènes d'évacuation de l'air vus précédemment, le flux de résine, le compactage du renfort fibreux ainsi que la formation de porosités par la présence d'espèces volatiles (T. Centea, 2015)[35].

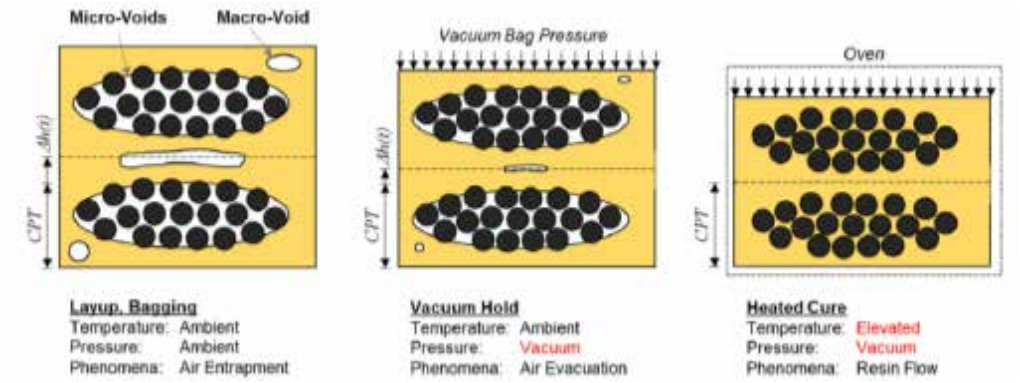


Figure 1-7. Représentation schématique du procédé de consolidation, en noir les mèches non imprégnés entourées de résine, de microporosités au voisinage des fibres et de macroporosités dans les zones riches en résine. CPT est l'épaisseur finale du pli (cured ply thickness).(T. Centea, 2015)[35]

Helmus & al. (R. Helmus, 2016)[36] ont travaillé sur la modélisation du phénomène de consolidation pendant la cuisson par Vacuum Bag Only en représentant chaque pli comme étant composé de deux régions, une région non imprégnée constituée de fibres sèches et une région imprégnée composée de résine pure et de fibres imprégnées. La première région est considérée compressible et poreuse, permettant l'évacuation des gaz. Cette modélisation sera détaillée dans la partie 3.4.

1.4.3. Cinétique de réaction et viscosité

Deux des principaux aspects les plus modélisés dans le cadre de la fabrication de composites à matrice thermodurcissable sont la polymérisation et la viscosité. Tous deux dépendent principalement de la température et du temps, mais également de la formulation du semi-produit. Pour les préimprégnés destinés à de la fabrication par VBO, seuls 2 produits commercialisés ont été étudiés : Cycom 5320-1 et MTM45-1 (C.W. Lee, 2010 ; J. Kratz, 2012 ; S. Soltani, 2013)[37, 7, 26]. L'un des modèles les plus courants pour les préimprégnés à matrice thermodurcissable (qui réagissent par polycondensation) destinés à la fabrication en autoclave est le modèle de Kamal Sourour (S. Sourour,

1973)[38], il décrit l'évolution de la vitesse de polymérisation en fonction du degré de polymérisation, par l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + \alpha^m k_2)(1-\alpha)^n \qquad (1\text{-}1)$$

Où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des réactions des amines primaires et secondaires respectivement, m et n correspondent aux ordres de réaction et sont indépendants de la température.

Les constantes de vitesse de réaction suivent une loi d'Arrhenius :

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \qquad (1\text{-}2)$$

Où A_i est le facteur pré-exponentiel, $E_{a,i}$ est l'énergie d'activation de la réaction (en J/mol) R est la constante des gaz parfaits et T la température (en Kelvins).

Les modèles sont ensuite adaptés en fonction de la réactivité des systèmes étudiés. Cette partie sera plus détaillée dans le prochain chapitre.

De la même façon que pour la réactivité, la viscosité d'une résine h est obtenue par une approche semi-empirique, en modélisant les résultats expérimentaux à partir d'un modèle donné. Un premier modèle fut développé par Castro & al. (J. Castro, 1982)[39] permettant de décrire les changements de viscosité en fonction du degré de polymérisation de la résine :

$$\eta = \eta_0 \left[\frac{\alpha_g}{\alpha_g - \alpha}\right]^{(A+B\alpha)} \qquad (1\text{-}3)$$

Où η_0 est la viscosité initiale du préimprégné, et α_g est le degré de polymérisation correspondant à la gélification. Les paramètres A et B sont des paramètres généralement dépendants de la température dans le cas des systèmes époxy. Le paramètre de viscosité initiale η_0 peut, comme les constantes de vitesse de réaction, être défini par une loi d'Arrhenius :

$$\eta_0 = \eta_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E_\eta}{RT}\right) \qquad (1\text{-}4)$$

A partir des équations 1-3 et 1-4, une fois les paramètres déterminés sur la base des résultats expérimentaux, il est possible de prédire pour un profil de température donné l'évolution de la viscosité (Figure 1-8).

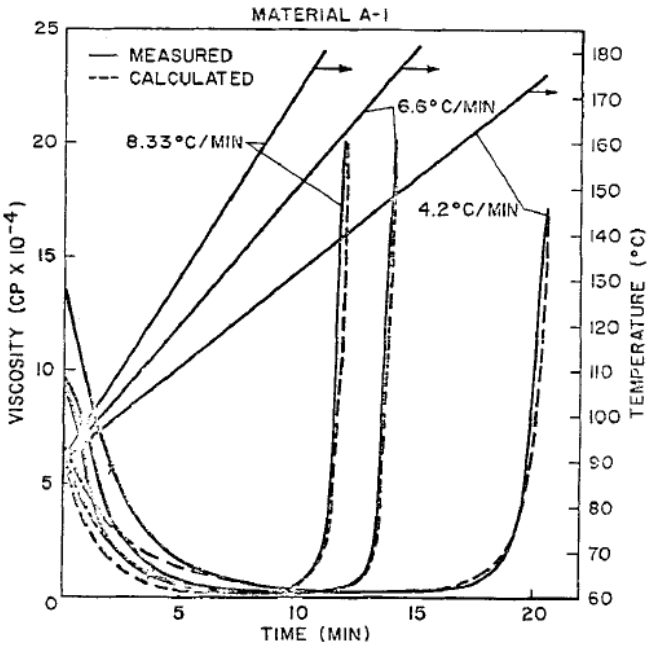


Figure 1-8. Courbes expérimentales et modélisations de la viscosité d'une résine thermodurcissable en fonction du temps et de la température pour 3 vitesses de chauffe. (M.B. Roller, 1986)[44]

D'autres modèles ont été développés, notamment celui de Khoun & al. (L. Khoun, 2010)[40] dans lequel ont été ajoutés des paramètres, cette fois-ci de façon empirique et sans réelle signification physique (Figure 1-9).

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 \left[\frac{\alpha_g}{\alpha_g - \alpha}\right]^{(A+B\alpha+C\alpha^2)} \quad (1\text{-}5)$$

Ce dernier modèle a notamment été utilisé par Kratz & al. (J. Kratz, 2013)[32] ainsi que Centea & al. (T. Centea, 2014)[24] pour modéliser l'évolution de la viscosité pour des préimprégnés destinés à la fabrication par VBO.

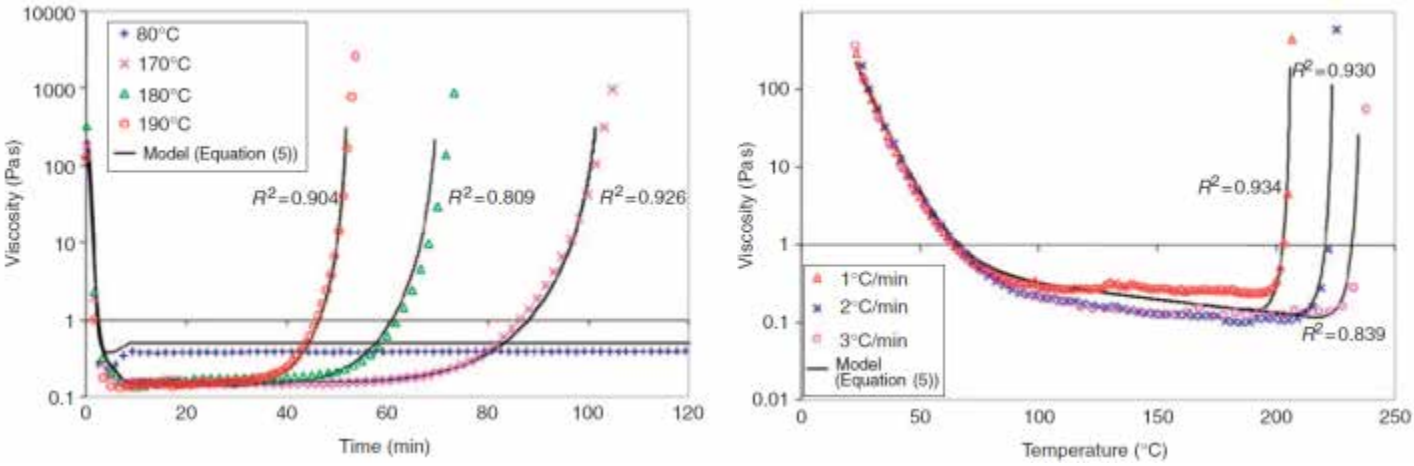


Figure 1-9. Evolutions de la viscosité en fonction du temps pour des isothermes (gauche) et en fonction de la température à différentes vitesses (droite) (L. Khoun, 2010)[40]

1.4.4. Origine et évolution des porosités pendant la mise en œuvre

Comme déjà dit à plusieurs reprises, une des principales sources de défauts dans les plaques composite à matrice thermodurcissable, consolidées en autoclave ou non, est la présence de porosités. A partir d'un certain taux volumique de porosités, certaines propriétés mécaniques sont fortement dégradées, telles que les modules de cisaillement interlaminaire, de flexion et de compression (P. Olivier, 1995 ; M. Wisnom, 1996, M.L. Costa, 2001)[41, 42, 43]. Il est par conséquent nécessaire de connaitre les sources ainsi que les phénomènes contrôlant la croissance ou la disparition des porosités.

Les porosités sont considérées comme étant de deux natures :

- *Flow-induced* : induites par le flux de résine, c'est-à-dire résultant de la mauvaise imprégnation de mèches. Ce sont des porosités intrapli qui d'après ce que rapporte la littérature, sont longitudinales, de faible diamètre et toujours dans le sens des fibres.
- *Gas-induced* : induites par les gaz, ce sont les porosités qui résultent de la présence d'air emprisonné entre les plis lors du drapage, d'humidité ou d'espèces volatiles transformées sous forme de vapeur durant la cuisson.

1.4.4.1. Modélisation des porosités développées pendant l'écoulement de résine « Flow-induced porosity »

Plusieurs modèles ont été développés dans le cas d'une fabrication par Resin Transfer Moulding (ou RTM), dans lesquels la résine de faible viscosité vient imprégner un tissu de fibres initialement sec. Ils ne tiennent toutefois pas compte des degrés d'imprégnation partiels observables pour des matériaux préimprégnés destinés à la mise en œuvre par VBO. Durant le procédé de création du semi-produit par voie Hot Melt, les fibres de carbone sont imprégnées par des films de résine chauffés et pressés à l'aide de rouleaux. Cet apport de chaleur permet non seulement de fluidifier la résine, mais il démarre également en partie la polymérisation, permettant la création de chaines d'oligomères. A l'issue de cette étape de production, la matrice du préimprégné est dans un état nommé stade B ou « B-Stage » (M.B. Roller, 1975). Cet état confère plus de tenue à l'ensemble que si la résine n'était pas du tout polymérisée. Le préimprégné est manipulable à l'ambiante sans risquer des écoulements de résine.

Une étude paramétrique réalisée par Centea & Hubert (T. Centea, 2012)[20] a permis de mettre en évidence l'influence du cycle de cuisson ainsi que du degré initial de polymérisation des préimprégnés sur le temps nécessaire pour imprégner complètement les fibres sèches. Les paramètres accentuant la mauvaise imprégnation sont notamment les densités de réseaux fibreux, les rampes de chauffage et paliers à faible température ainsi que le temps de stockage du préimprégné à température ambiante. Effet, la matrice peut durant cette période absorber l'humidité de l'air ambiant, mais également sur des temps longs commencer à réagir.

Afin de modéliser le déplacement de la résine durant la phase d'imprégnation, Centea & al. ont utilisé une loi de Darcy telle que :

$$v_r = -\frac{K}{\mu(1-V_f)} - \frac{dP}{dr} \quad (1\text{-}6)$$

v_r étant la vitesse de réduction du rayon de la porosité, K la perméabilité dans le sens transverse par rapport aux fibres, μ la viscosité de la résine, V_f le volume de fibres et P la pression. Avec la condition limite suivante :

$$\frac{d(rv_r)}{dr} = 0$$

Un degré d'imprégnation β est alors défini, compris entre 0 et 1 tel que :

$$\beta = 1 - \sqrt{\frac{A_f}{A_{tow}}} = 1 - \frac{R_f}{R_{tow}} \quad (1\text{-}7)$$

La vitesse d'imprégnation étant définie par :

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{K}{\mu R^2{}_{tow}(1-V_f)}\left(\frac{P_\infty - P_f}{(1-\beta)\ln\left(\frac{1}{1-\beta}\right)}\right) \quad (1\text{-}8)$$

En considérant P_∞ comme étant la pression externe au laminé, soit la pression atmosphérique dans le cas de la production en VBO, et P_f la pression du gaz en prenant en compte les forces de capillarité dans la condition limite d'un contact entre la résine et la fibre.

Les courbes d'évolution du degré d'imprégnation pour des préimprégnés composés de renforts satin de 5 (5HS), de satin de 8 (8HS) et taffetas ou toile (PW) sont alors obtenues (Figure 1-10) :

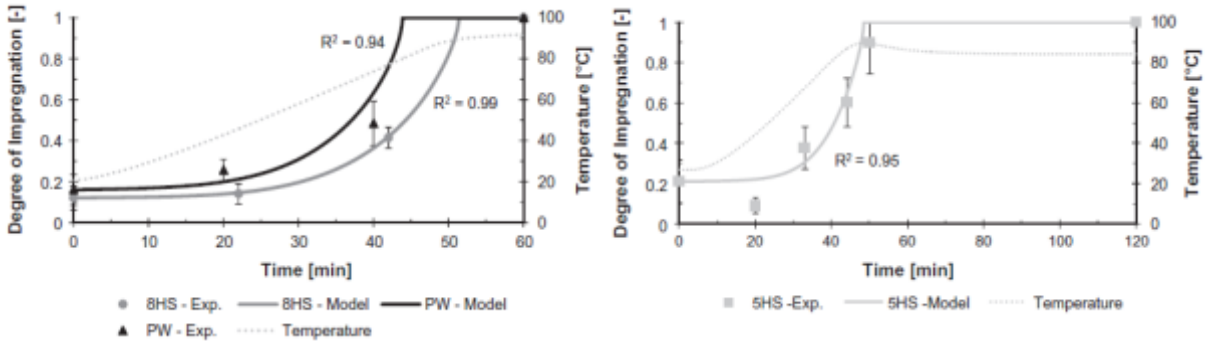


Figure 1-10. Degrés d'imprégnation mesurés par microtomographie (points) et prédits par les modèles (courbes) pour les Satin de 8 et tissu PW (gauche) et Satin de 5 (droite) en fonction de la température (T. Centea, 2012)[20]

On constate une bonne corrélation entre le modèle défini par Centea & Hubert et les résultats obtenus, les écarts étant dus à l'interprétation des seuillages sur les images de tomographie. Pour aller plus loin, il aurait été intéressant d'étudier ce même modèle pour un renfort unidirectionnel. Cependant la mesure de sections individuelles de fibres sèches pourrait s'avérer plus compliquée dans le cas de renforts unidirectionnels que pour les renforts tissés. En effet ce type de renfort se présente avec des fibres individualisés et donc pas sous forme de fils ou mèches qui eux peuvent comporter comme on le sait plusieurs milliers de fibres (3k, 6, 12k,…).

1.4.4.2. Modélisation des porosités développées à partir de présence de vapeur « Gas-induced porosity »

Plusieurs modèles existent dans le cas de la croissance de porosités par présence de gaz (le grossissement ou la diminution de la porosité est gouvernée par un équilibre de pressions et de tensions superficielles), notamment ceux de Wood & al. (J.R. Wood, 1994)[45], Olivier (P. Olivier, 1995)[41], Kardos & al. (J.L. Kardos, 1986)[46], Grunenfelder & al. (L.K. Grunenfelder, 2010)[10] et Du Plessix & al. (B. de P. Du Plessix, 2016)[47]. Les modèles développés pour le procédé autoclave sont ici directement applicables, puisqu'il suffit de changer la pression appliquée durant le cycle pour avoir le comportement en VBO.

1.4.4.2.1. Modèle de Wood

Afin de limiter l'aspect empirique de l'optimisation de la fabrication de pièces composites en autoclave, Wood & al. ont proposé un modèle d'évolution de bulles préexistantes sous différentes conditions, en émettant l'hypothèse que la théorie de diffusion est applicable aux bulles de gaz au sein de la résine.

Les espèces sous forme gazeuse sont dissoutes ou diffusées dans la résine ou l'inverse, en fonction de la température et de la pression hydrostatique de la résine. En considérant une bulle parfaitement sphérique de rayon initial R, un large volume de résine autour de la bulle et un coefficient de diffusion constant D, la seconde loi de Fick est utilisée :

$$\frac{1}{D}\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{1}{r}\frac{\delta^2}{\delta r^2}(rC) \qquad (1\text{-}9)$$

On en déduit alors l'évolution du rayon par une équation différentiel d'Epstein & Plesset :

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{D(C_S - C_\infty)}{\rho R}\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] \qquad (1\text{-}10)$$

Telle que C_S est la concentration de la résine autour de la bulle à saturation, C_∞ la valeur initiale de concentration et ρ la densité de gaz dans la bulle. Cette équation démontre que le rayon va croitre ou décroitre en fonction de la sursaturation ou sous-saturation de la résine. En considérant les tailles de bulles observables dans les composites, et les coefficients de diffusion relativement élevés d'espèces gazeuses dans les liquides à haute température, le second terme de l'équation devient rapidement négligeable, au bout de quelques secondes pour les plus petites bulles, et quelques minutes pour les plus grosses.

Il est toutefois nécessaire d'inclure un terme correspondant à la force de la tension de surface gaz/résine à l'état liquide, qui est de plus en plus importante à mesure que le rayon de la bulle décroit. L'équation d'état du gaz à l'intérieur de la bulle devient alors l'équation 1-11 :

$$P + \frac{2\gamma}{R} = \left(\frac{R_g}{M}\right)\rho(R) \qquad (1\text{-}11)$$

Où ϒ est la tension de surface, et R_g la constante des gaz parfaits. La densité $\rho(R)$ s'écrit alors de la façon suivante :

$$\rho(R) = \rho(\infty) + \frac{\tau}{R} \quad (1\text{-}12)$$

Où $\tau = \frac{2M\gamma}{R_g T}$

L'équation d'évolution du rayon s'écrit alors sous la forme :

$$1 - \varepsilon^2 - 2\delta\left[\frac{1}{1-f} - \frac{2}{3}\right](1-\varepsilon) + \frac{2\delta^2}{1-f}\left[\frac{1}{1-f} - \frac{2}{3}\right] ln\frac{\delta+(1-f)}{\delta+(1-f)\varepsilon} = x^2|1-f| \quad (1\text{-}13)$$

Tel que $f = \frac{C_\infty}{C_s}$, $\varepsilon = \frac{R}{R_0}$, $x^2 = \left(\frac{2DC_s}{R_0^2\rho(R)}\right)$ et $\delta = \frac{\tau}{R_0\rho(\infty)}$

Dans le cas où la solution est saturée (C_∞=C_S ou f=1) l'équation est alors sous la forme :

$$1 - \varepsilon^3 + \delta(1-\varepsilon^2) = \left(\frac{3\delta}{2}\right)x^2 \quad (1\text{-}14)$$

En comparant le modèle avec les valeurs expérimentales obtenues pour une résine Epikote 828 (Shell), et après avoir déterminé expérimentalement le comportement en température du coefficient de diffusion du gaz dans la résine, Wood & al. ont pu décrire la décroissance du rayon des bulles pour différentes valeurs de rayon initiales ainsi que différentes températures (20°C et 100°C), en concordance avec les résultats expérimentaux.

Cette étude ne compare expérimentalement que la diffusion de bulles d'azote, qui ne sont pas représentatives du cas réel. Wood & al. considèrent également une température constante lors de l'évolution du rayon. Or, c'est pendant la montée en température que la viscosité de la résine diminue, et que les porosités sont en mouvement et en croissance, il n'y a donc pas d'équilibre de température comme établi dans le modèle proposé.

Par la suite, Ledru (Y. Ledru, 2009)[48] améliora ce modèle en impliquant l'utilisation d'un algorithme de résolution numérique pour obtenir les variations en fonction des conditions thermiques imposées au système.

1.4.4.2.2. Modèle de Kardos

Kardos & al. présentent un modèle en 2 phases : une phase de croissance de la porosité, puis une phase d'équilibre. Le déplacement des porosités pendant le cycle étant lié au phénomène d'advection.

Tout d'abord, Kardos & al. définissent la vitesse de nucléation *I* des porosités à partir de 2 sources possibles : la présence d'eau ou d'air :

$$I = \left(\frac{P^*}{\sqrt{2\pi MkT}}\right)4\pi r^{*2} n exp\left[\frac{-\Delta F^*}{kT}\right] \quad (1\text{-}15)$$

où P* est la pression de l'air, de l'eau ou du mélange des deux (air humide donc), M la masse moléculaire de la phase vapeur, k la constante de Boltzmann, T la température, r* le rayon critique de nucléation, n la concentration en nombre de molécules par unité de volume et ΔF^* l'énergie libre maximale à franchir pour le processus de nucléation, tels que :

1.4.4.2.2 Modèle de Kardos

$-\Delta F^* = \frac{16\pi\gamma_{LV}^3}{3(\Delta F_V)^2}$ Et $r^* = -\frac{2\gamma_{LV}}{\Delta F_V}$ où ΔF_V est l'énergie libre de changement d'état par unité de volume, et γ_{LV}est la tension de surface entre la résine sous forme liquide et la porosité.

ΔF_V peut être estimé à partir de l'équation suivante,

$$\Delta F_V = \Delta H_V \left(\frac{T_0 - T}{T_0}\right) \quad (1\text{-}16)$$

dans laquelle DH_V est l'enthalpie de transition par unité de volume entre les deux phases, et T_0 est la température à l'équilibre, et T la température réelle du système.

Lors de sa diffusion dans les porosités, l'eau à un effet de stabilisant sur la nucléation, évitant ainsi leur effondrement par un équilibre de pression, et permettant même une croissance de celles-ci dans le cas où la pression totale à l'intérieur de la bulle excède la pression hydrostatique de la résine additionnée aux forces de tension de surface d'après l'équation 1-17 :

$$P_g - P_e = \frac{\gamma_{LV}}{m_{LV}} \quad (1\text{-}17)$$

relation où P_g et P_e sont les pressions dans la bulle et dans la résine respectivement, γ_{LV} la tension de surface entre la bulle et la résine, et m_{LV} est le taux de porosité par rapport à la surface considérée. C'est en utilisant la loi de Raoult qu'est calculée la pression dans la bulle en fonction de la quantité en eau estimée dans la résine, mais ici sans prendre en compte le gradient de diffusion de la résine en contact avec la bulle.

Afin d'établir le modèle, plusieurs hypothèses ont été émises :

- La porosité reste immobile entre 2 plis, y compris son centre qui garde à tout moment la même position dans le laminé ;
- La porosité est approximativement sphérique, et sa taille effective est calculée en considérant une sphère équivalente ;
- Il n'y a pas de coalescence, c'est-à-dire d'interactions entre les porosités ;
- La porosité est considérée comme un milieu fluide isotrope ;
- Pour des porosités constituées uniquement d'eau, la nucléation est instantanée. Pour des mélanges ou des porosités contenant de l'air, la nucléation a déjà eu lieu durant le drapage ou au début du cycle de cuisson ;
- A chaque instant, la température et l'humidité de la résine restent uniforme ;
- A chaque température, un pseudo-état d'équilibre est établi en respect du profil de concentration. C'est-à-dire que ledit profil ne change pas durant la diffusion à n'importe quelle température ;
- L'inertie visqueuse et la tension de surface sont négligées étant donné qu'elles ne sont significatives que dans l'expansion initiale de la porosité. Tandis que la porosité s'agrandie, sa croissance devient rapidement limitée par la vitesse d'arrivée des espèces diffusées.

En négligeant la dérivée temporelle dans l'état quasi-stationnaire, Kardos & al. ont défini l'évolution du diamètre de porosité (d_B) tel que :

$$d_B = 4\beta\sqrt{Dt} \quad (1\text{-}18)$$

Avec $\beta = \frac{C_\infty - C_{sat}}{\rho}$, le coefficient D de diffusion de l'eau dans la résine et t, le temps.

La concentration en eau dans la résine dépend seulement de l'humidité relative dans laquelle la résine a été équilibrée (équation 1-19):

$$C_{\infty} = 2{,}13 \times 10^{-6}(RH)_0^2 \quad (1\text{-}19)$$

Et la concentration en eau à la surface de la bulle est donnée par la relation suivante :

$$C_{sat} = 8{,}651 \times 10^{-14} exp\left(\frac{9784}{T}\right) p_{H2O}^2 \quad (1\text{-}20)$$

Après avoir défini les conditions limites ainsi que les valeurs des paramètres expérimentaux pour le préimprégné T300/Narmco 5208 (il s'agit d'un préimprégné destiné aux fabrications en autoclave), l'évolution du diamètre de porosité en fonction du cycle de cuisson est donnée par le graphe suivant :

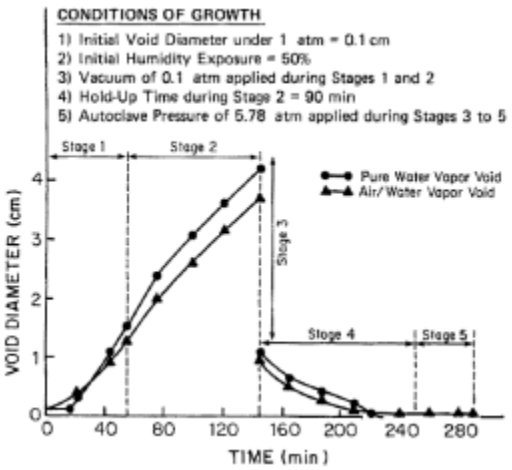


Figure 1-11. Evolution du diamètre de bulle en fonction du temps pendant un cycle de cuisson en autoclave. (J.L. Kardos, 1986)[46]

Ce modèle purement analytique, ne prend pas en compte la présence de fibres et émet plusieurs hypothèses importantes, notamment que le milieu est pseudo-homogène.

Grunenfelder & al. ont appliqué ce même modèle de Kardos à un cas concret : la cuisson par autoclave et par VBO d'un stratifié de 16 plis de préimprégné MTM44-1/CF5804A. Afin de comparer les résultats expérimentaux aux valeurs données par le modèle, les diamètres ont été convertis en fractions volumiques

$$Vol\% = \frac{V_v}{V_m} = \frac{\pi d^3}{6V_m} = \frac{\pi\left[4\beta(Dt)^{1/2}\right]^3}{6V_m} \quad (1\text{-}21)$$

Dans cette équation, V_m est un élément volumique de matrice, en mm^3, considéré comme constant dans le temps. En comparant les valeurs obtenues par coupes microscopiques pour des taux d'humidité relative initiaux variables, les deux modèles correspondent. Cependant, Grunenfelder fait la remarque suivante : « *[…] malgré le fait que le modèle basé sur la diffusion permette d'obtenir des valeurs proches des données expérimentales, il y a des limitations à cette approche. L'ajout d'humidité aux résines époxy affecte les propriétés du matériau, telles que le temps de gel, le tack (aspect collant de la surface du préimprégné), la réactivité et la viscosité ; autant de paramètres qui influent grandement la formation de porosités au sein de laminés*. »

Dans cette étude, l'influence du degré initial d'humidité relative a été corrélée au modèle, toutefois, l'évolution au cours d'un cycle pour un taux d'humidité relative donné n'a pas été étudiée.

1.4.4.2.3. Modèle de Du Plessix

Le modèle étudié par B. De Parscau Du Plessix & al. (B. De Parscau du Plessix, 2016) se concentre sur l'effet de l'humidité en considérant une phase intermédiaire entre la résine et la bulle introduisant ainsi un ralentissement accru de la diffusion de l'eau dans la bulle, ainsi que l'effet de la température et de la pression sur la taille moyenne des porosités dans une matrice thermodurcissable.

Pour cela, B. De Parscau Du Plessix et al. considèrent dans un premier temps un modèle dit « Dual Fick » prenant en compte les coefficients de diffusions « libres » et « entravés » de l'eau en fonction de sa proximité avec l'intérieur de la bulle. L'évolution de ces différents coefficients a été étudiée expérimentalement dans une autre publication (B. de Parscau du Plessix, 2016), où leur dépendance au degré de polymérisation – en plus de la température, a été mise en évidence, respectant une loi d'Arrhenius :

$$D_F = D_{0,F}\exp\left(-\frac{E_{a,F}}{R_bT}\right)\exp(-X_1\alpha) \qquad (1\text{-}22)$$

$$D_B = D_{0,B}exp\left(-\frac{E_{a,B}}{R_bT}\right)\left(\frac{\alpha_{rig}-\alpha}{\alpha_{rig}}\right) \qquad \text{si } (\alpha \leq \alpha_{rig}) \qquad (1\text{-}23)$$

$$D_B = 0 \qquad \text{si } (\alpha > \alpha_{rig}) \qquad (1\text{-}24)$$

Avec D_F et D_B coefficients de diffusion libre (free) et entravé (bounded), E_a les énergies d'activations, R_b la constante des gaz parfaits, α le degré de polymérisation (ou plus correctement le degré d'avancement de la réaction) et α_{rig} correspond au degré de polymérisation au-delà duquel la diffusion n'est plus visible expérimentalement.

Afin de décrire l'évolution du rayon d'une bulle sphérique de rayon R, B. De Parscau Du Plessix & al. utilisent le modèle développé par Amon et Denson (M. Amon, 1984)[49] :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{p_g - P_{imp}}{4\eta}R + \frac{\Gamma}{2\eta} \qquad (1\text{-}25)$$

Dans cette équation, p_g est la pression au sein de la bulle, P_{imp} est la pression externe, η est la viscosité du milieu considéré comme homogène, et Γ est la tension de surface, supposée constante.

La pression de la bulle est exprimée alors par une loi des gaz parfaits :

$$p_g = \frac{nR_bT}{V_{bulle}} = \frac{3nR_bT}{4\pi R^3} \qquad (1\text{-}26)$$

Dans cette expression, la quantité de matière n exprimée en moles varie en fonction du rayon et de la densité de flux de matière J, qui dans le cas d'un problème à une dimension est exprimé par :

$$\vec{J} = -D\overrightarrow{grad}C \Rightarrow J(R) = -D\left(\frac{\delta C}{\delta r}\right)_{r=R} \qquad (1\text{-}27)$$

Où D est le coefficient de diffusion, C la concentration en eau et r la coordonnée radiale.

Une version simplifiée de la concentration en eau dans le cas de la cuisson de matériaux composites, considérant une échelle de temps de l'ordre de plusieurs minutes, peut être exprimée par la relation suivante :

$$C(r) = \frac{aC_1}{r} + \frac{(bC_2 - aC_1)(r-a)}{r(b-a)} \quad (1\text{-}28)$$

Dans le cas où le rayon de la bulle R=a dans un milieu considéré comme infini $b=R_\infty >> R$ et en considérant le modèle de « Dual Fick » le flux J(R) est alors calculable suivant l'équation :

$$J(R) = J_F(R) + J_B(R) = -D_F \frac{C_{\infty,F} - C_{sat,F}}{R} + D_B \frac{C_{\infty,B} - C_{sat,B}}{R} \quad (1\text{-}29)$$

Les effets de ce modèle sur les valeurs d'évolution de rayon sont plus proches de la réalité que le modèle proposé par Kardos & al. toutefois, les valeurs maximales de rayon restent très élevées (de l'ordre du millimètre).

Afin de répondre à ce problème, plutôt que de considérer 2 coefficients de diffusion en fonction de la proximité avec la bulle, B. De Parscau Du Plessix a développé un modèle dans lequel est insérée une couche interfaciale d'une épaisseur δ, possédant son propre coefficient de diffusion et sa propre concentration en eau, différent de celui de la résine pure. On pourra toujours s'interroger sur la réalité physique d'une telle couche dans la matrice (ou le matériau homogénéisé qui représente le composite matrice + fibres – HCM – voir Figure 1-12).

Les concentrations en eau dans ces deux zones peuvent être alors exprimées de la façon suivante :

$$C_1(r) = \frac{R_1 C_{sat1}}{r} + \frac{(R_\infty C_\infty - R_1 C_{sat1})(r - R_1)}{r(R_\infty - R_1)} \quad (1\text{-}30)$$

$$C_2(r) = \frac{R C_{sat2}}{r} + \frac{(R_1 C_{sat1} - R C_{sat2})(r - R)}{r(R_1 - R)} \quad (1\text{-}31)$$

Dans ces équations 1-30 et 1-31, $R_1=R+\delta$, rayon limite de la couche dont la diffusion est modifiée. En considérant une continuité de flux à $r=R_1$, il est possible d'exprimer le flux $J_2(R)$ par l'expression suivante :

$$J_2(R) = -D_1 \frac{(C_\infty - C_{sat2})}{R} \frac{R_\infty (R+\delta)}{\gamma R_\infty \delta + R(R_\infty - R - \delta)} \quad (1\text{-}32)$$

Dans l'équation 1-32, le terme adimensionnel Υ est égal à D_1/D_2. Le schéma suivant (Figure 1-12) récapitule l'ensemble des paramètres de l'équation du flux en fonction du rayon :

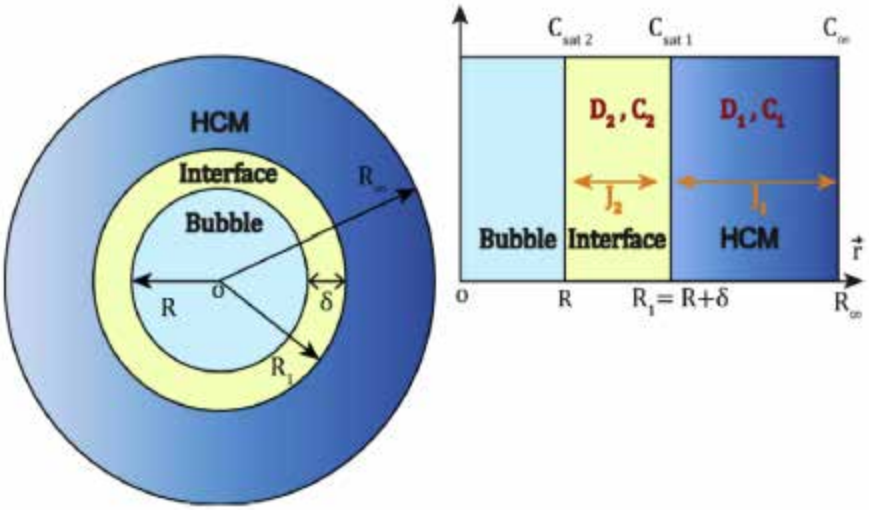


Figure 1-12. Représentation schématique d'une bulle et de son environnement, ainsi que des paramètres mis en jeu. (B.d.P. du Plessix, 2016)

Cette fois-ci, les valeurs de rayon maximal sont plus proches des valeurs réelles (erreur relative inférieure à 7%), en comparant ces valeurs à celles pouvant être déterminées par microscopie optique sur des échantillons obtenus à partir de plaques de 32 à 64 plis de préimprégné classe 180°C, conditionnées selon des paramètres d'humidité et de température sélectionnés.

Parmi les observations expérimentales, certaines modifications ne sont pas prises en compte dans l'obtention des porosités : la modification de la viscosité et de la réactivité sur les porosités « flow induced » qui pourraient parasiter le calcul, la coalescence des bulles pendant le cycle, ainsi que l'effet de la mise sous vide combinée sur la pression de la matrice, à combiner à celle de l'autoclave.

1.5. Les propriétés mécaniques

Il est impossible de discuter de fabrication de pièces composites sans évoquer leur finalité : leur comportement mécanique.

Les principales caractéristiques mécaniques affectées par le procédé de fabrication sont celles qui sollicitent fortement la matrice, créant alors du délaminage. Ces caractéristiques peuvent être évaluées par les essais suivants : le cisaillement interlaminaire et plan (cohésion entre les plis) (L.K. Grunenfelder, 2013)[10], l'impact et la compression subséquente (ténacité et amortissement) (L.K. Grunenfelder, A.T. Nettles, 2013)[10, 50], la flexion 3 points (cohésion fibre/matrice) (J.K. Sutter, 2010)[3], compression classique et trouée (J.K. Sutter, 2010; Grunenfelder, 2013 ; K.S. Madhok, 2014)[3, 10, 51]...

Cette liste peut être étendue à l'ensemble des essais, dans le cadre d'une campagne de qualification de matériaux composites, mais dans ce cas, il faut tenir compte du couple matrice/renfort, car pour un même type de matrice, les propriétés mécaniques varient en fonction du renfort considéré (volume de fibres, nombre de fils par mèche, tissage, etc...) (J.M.F. De Paiva, 2004)[52].

1.5.1. Le Cisaillement

1.5.1.1. Cisaillement Interlaminaire

La résistance apparente au cisaillement interlaminaire est la contrainte à rupture maximale de cisaillement calculée à mi-épaisseur de l'éprouvette au moment de la première rupture. Cette résistance au délaminage est déterminée sous des forces parallèles aux couches du stratifié (drapage quasi-isotrope), de section rectangulaire en flexion sur 2 appuis (Figure 1-13). Un poinçon à égale distance des supports applique alors une force croissante jusqu'à rupture.

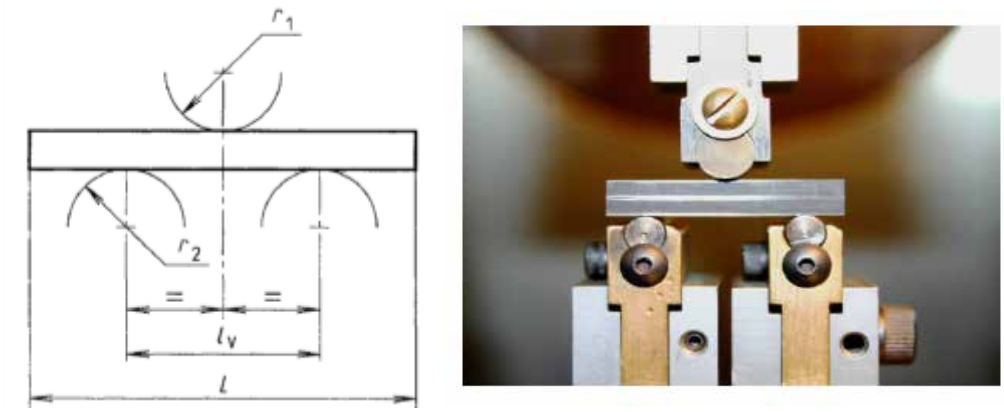


Figure 1-13. Forme et dimensions des éprouvettes de cisaillement interlaminaire. Schéma (gauche) et photographie du montage (droite) (Norme ILSS ; J. Sutter 2010)

Sutter & al. ont comparé 5 types de préimprégnés par cisaillement interlaminaire, les valeurs de résistance en (MPa) pour des préimprégnés « frais » (ayant passé des temps très courts à température ambiante avant fabrication) et « Out-Life » (ayant dépassé la durée d'exposition à température ambiante recommandée par le fabricant du semi-produit).

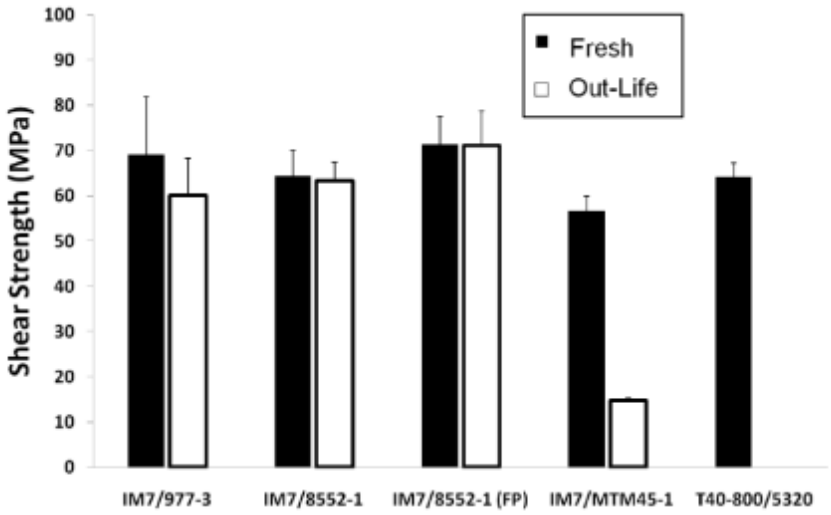


Figure 1-14. Valeurs de résistance au cisaillement interlaminaire pour différents matériaux/conditions de vieillissement des plis avant drapage (J. Sutter, 2010)

Les deux préimprégnés T40-800/5320 et IM7/MTM45-1 sont cuits par procédé hors autoclave. On constate (Figure 1-14) une uniformité des valeurs de résistance, autour de 70 MPa, et une faible différence entre les préimprégnés frais et vieillis à température ambiante dans le cas des préimprégnés consolidés en autoclave. Dans le cas du préimprégné consolidé par VBO, on constate que la valeur est inférieure (55 MPa), mais on observe surtout une chute très importante de cette valeur pour le préimprégné vieilli à température ambiante.

Cette observation peut facilement être corrélée aux observations du sous-chapitre 1.2.3 : le changement de viscosité et de réactivité du préimprégné vieilli à température ambiante affecte grandement le taux de porosité minimal pouvant être obtenu par fabrication hors autoclave, et comme observé par Olivier & al. (P. Olivier, 1995)[41], même à partir de faibles taux de porosités, la valeur de résistance chute de façon significative (Figure 1-15).

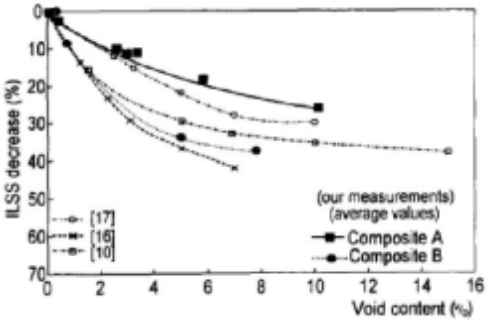


Figure 1-15. Résistance au cisaillement interlaminaire en fonction du taux de porosité pour 2 composites à matrice thermodurcissable A et B (P. Olivier, 1995)[41]

A titre de comparaison, le préimprégné MTM44-1 renfort sergé (twill) 2x2, a été également testé par ILSS dans la thèse de L.K. Grunenfelder (L.K. Grunenfelder, 2013)[10] pour 2 types de procédés : autoclave et VBO, à partir de stratifiés « dry », c'est-à-dire sous conditions normales de température et d'humidité, et « wet », vieilli à haute température (70°C) sous une humidité relative élevée (80%) pendant 1000h, avec comme référence les valeurs minimales requises par Airbus telles que spécifiées dans la référence (L.K. Grunenfelder, 2012)[10] (Figure 1-16).

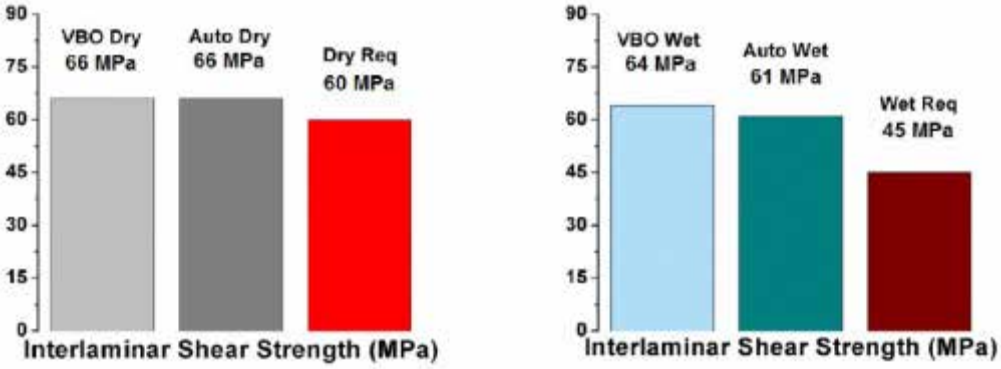


Figure 1-16. Valeurs de résistance au cisaillement interlaminaire pour le préimprégné MTM44-1 fabriqué en autoclave et par VBO, sous conditions « dry » (gauche) et sous conditions « wet » (droite) (L.K. Grunenfelder, 2013)[10]

Pour les matériaux MTM44-1 et MTM45-1, pourtant développés pour des applications de moyenne performances, les valeurs de résistance au cisaillement interlaminaire semblent proches de celles présentées par des préimprégnés fabriqués en autoclave, Il serait intéressant d'étendre la comparaison entre ces préimprégnés MTM et des préimprégnés développés pour la cuisson en autoclave à d'autres caractéristiques mécaniques.

1.5.1.2. Cisaillement plan

L'effet des conditions de mise en œuvre sur la tenue au cisaillement plan (AITM 10002, 1998)[53] de stratifiés cuits en VBO a été étudié par K. Madhok (K.S. Madhok, 2014)[51] dans le cadre d'une comparaison autoclave (AC)/hors autoclave (OOA) et procédé de drapage manuel (HLU)/placement de fibres automatisé (AFP) sur 2 préimprégnés : Tencate TC-250 et Cycom 5320-1 (Figure 1-17).

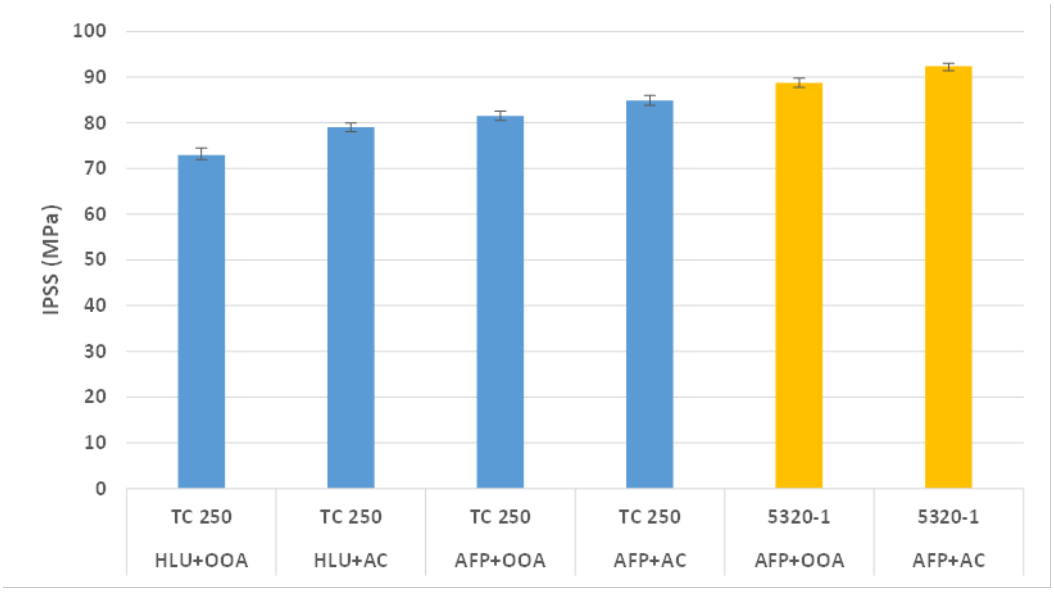


Figure 1-17. Valeurs de contrainte de cisaillement plan pour différentes conditions opératoires à partir de préimprégnés TC 250 et 5320-1 (K.S. Madhok, 2014)[51]

La valeur moyenne de résistance au cisaillement plan est d'environ 83 MPa, et on constate que pour un même préimprégné drapé de la même façon, les variations entre autoclave/VBO sont très faibles, la valeur maximale ayant été obtenue étant pour le préimprégné Cycom 5320-1 : 88,74 MPa pour des échantillons fabriqués par autoclave.

A titre comparatif, la valeur moyenne de résistance au cisaillement plan d'un échantillon fabriqué en autoclave à partir du préimprégné M21/AS7 est de 109 MPa. Soit une valeur supérieure d'environ 23%.

Pour le préimprégné MTM44-1, dans des conditions similaires aux essais en ILSS (autoclave/VBO ; Dry/wet) L.K. Grunenfelder a obtenu les valeurs suivantes reportées sur la Figure 1-18.

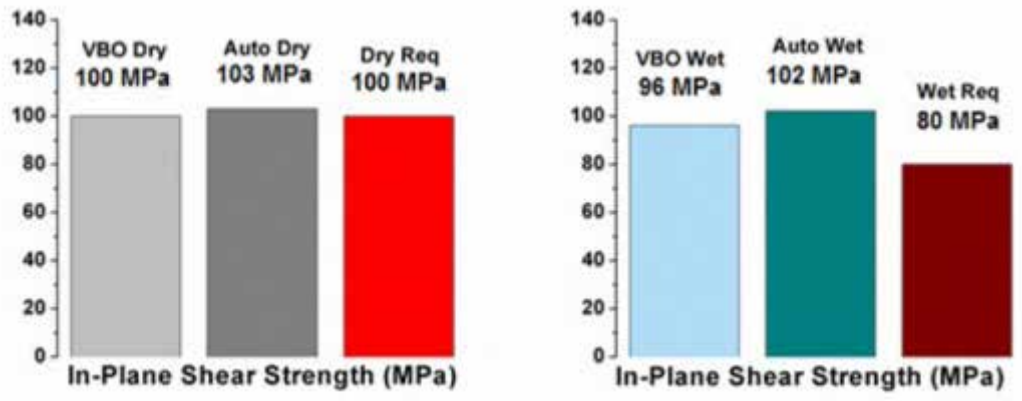


Figure 1-18. Valeurs de cisaillement plan pour le préimprégné MTM44-1 sous conditions « dry » (gauche) et « wet » (droite). (L.K. Grunenfelder, 2013)[10]

On constate ici encore une faible différence entre valeurs autoclave et hors autoclave, confirmant la faible dépendance au procédé de fabrication de la résistance au cisaillement plan.

Les valeurs pour le matériau MTM44-1 sont plus proches de la valeur du matériau de référence (M21/AS7), et sont au-dessus des valeurs requises dans les 2 conditions et pour les 2 procédés. Elles restent toutefois trop proches de la valeur requise sous conditions « dry » et n'offrent alors qu'une très faible variation possible.

1.5.2. La compression

1.5.2.1. La compression sur éprouvette « pleine »

La compression sur éprouvette dite « pleine », c'est-à-dire rectangulaire, sans trou ni autre altération est un essai permettant de déterminer non seulement le module en compression et la contrainte à rupture, mais également le mode de rupture (AITM 10008, 2012)[54].

Ci-dessous (Figure 1-19) les valeurs de module et de contrainte à rupture obtenues par K.S. Madhok (K.S. Madhok, 2014)[51] pour les matériaux Tencate TC 250 et Cycom 5320-1.

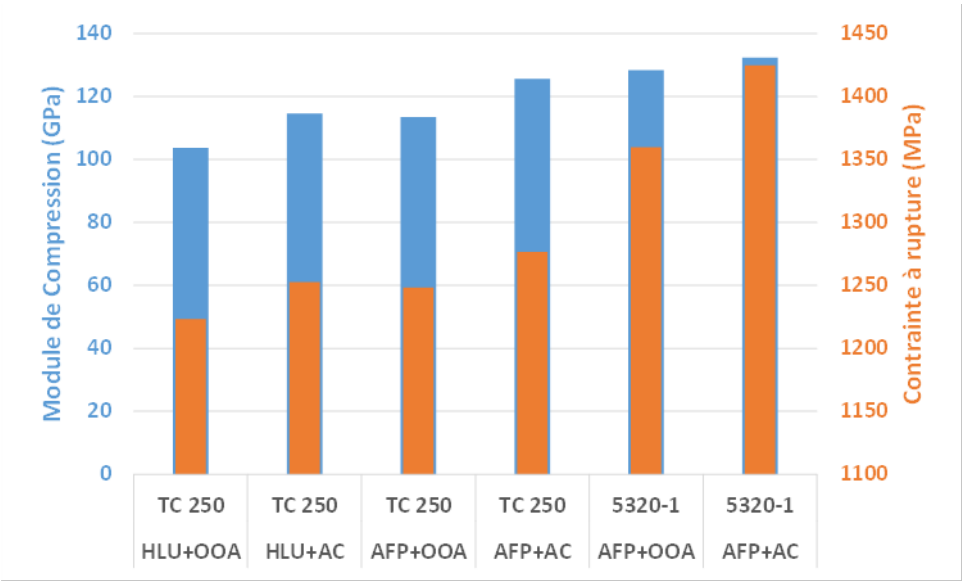


Figure 1-19. Modules en compression et contraintes à rupture pour 2 préimprégnés TC 250 et 5320-1 fabriqués sous différentes conditions opératoires (K.S. Madhok, 2014)[51]

Ces valeurs sont non seulement légèrement sensibles au procédé de drapage, mais elles sont surtout sensibles au préimprégné utilisé. Les principaux modes de rupture observés ont été la rupture par cisaillement plan et la rupture par clivage.

Sutter & al. ont effectué la même étude pour les 5 préimprégnés vus précédemment, dans les conditions de vieillissement du préimprégné courtes (« Fresh ») et longues (« Out Life ») à température ambiante. Comme le montre la Figure 1-20, la chute de module du MTM45-1 vieilli à l'ambiante de près de 50% est due au taux élevé de porosité dans l'échantillon, augmentant la fragilité et facilitant la propagation de fissures lors de l'essai de compression. La faible qualité des éprouvettes vieillies et les délaminages visibles avant même d'avoir effectué les essais de compression n'ont pas permis d'avoir les valeurs pour le préimprégné 5320.

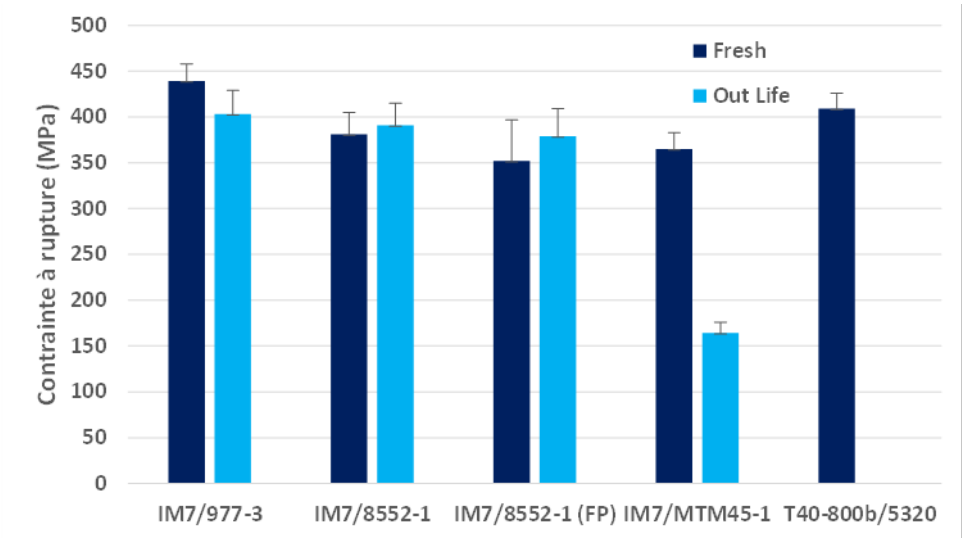


Figure 1-20. Valeurs de contrainte à rupture pour 3 préimprégnés autoclave et 2 préimprégné hors autoclave, Cycom 5320 et ACG MTM45-1 (J. Sutter, 2010)

Dans le cas de préimprégnés fabriqués hors autoclave avec de faibles taux de porosités, il est donc possible d'obtenir des valeurs de module et de contrainte à rupture proches des valeurs obtenues pour les préimprégnés fabriqués en autoclave, en optimisant les cycles de cuisson afin que les taux de porosité soient faibles.

1.5.2.2. La compression trouée

La compression trouée est essentielle car elle permet de simuler les effets du perçage sur les structures composite. La plupart des structures étant jointes mécaniquement les unes aux autres, il est important de déterminer la perte de résistance subséquente au perçage de structures orthotropes telles que les stratifiés.

Sutter & al. ont mis en évidence l'influence du vieillissement à température ambiante (Out-Life) sur les valeurs de contrainte à rupture, dues encore une fois à la présence de porosités.

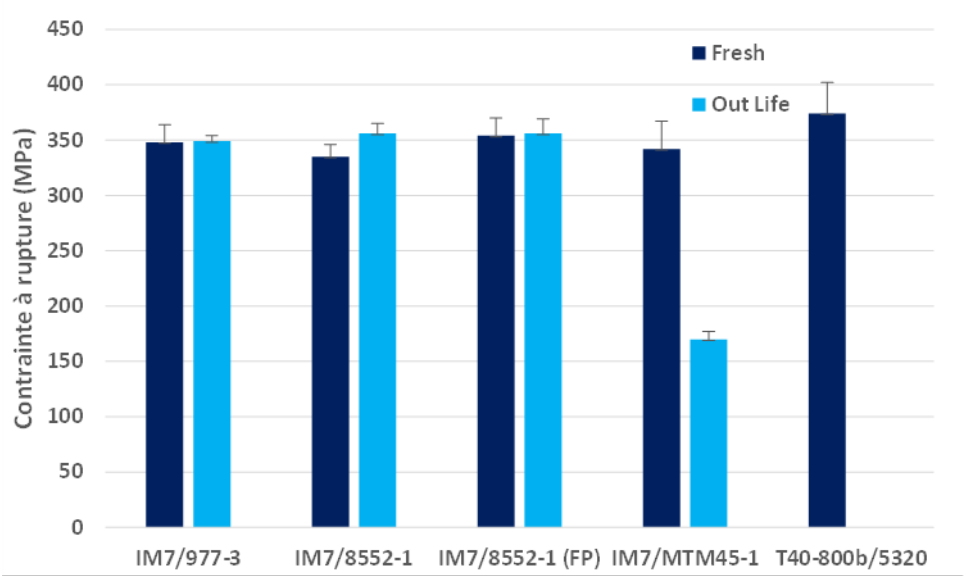


Figure 1-21. Valeurs de contrainte à rupture pour 3 préimprégnés autoclave et 2 préimprégné hors autoclave, Cycom 5320 et ACG MTM45-1 (J. Sutter, 2010)

On observe que dans le cas des préimprégnés autoclave, la contrainte à rupture est cette fois-ci moins influencée par le fait que le préimprégné ait vieilli à température ambiante ou non, ce qui n'est pas le cas du préimprégné MTM45-1, dont la valeur chute de moitié lorsque le préimprégné est préalablement vieilli. Malgré la présence du perçage, les porosités ont un effet très néfaste sur la valeur de contrainte à rupture.

Dans le cas du préimprégné MTM44-1, L.K. Grunenfelder a mis en évidence l'influence du procédé de perçage, en mesurant les contraintes à rupture de plaques percées par jet d'eau dans un premier temps, puis pour des plaques percées à l'aide d'un foret en carbure de tungstène (Figure 1-22).

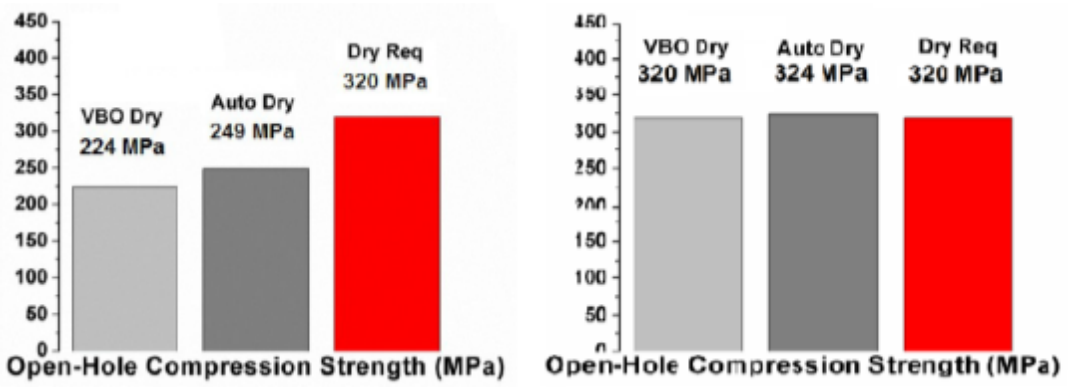


Figure 1-22. Valeurs de contrainte à rupture en compression trouée (OHC) pour des éprouvettes Auto/VBO percées au jet d'eau (gauche) et au foret (droite). (L.K. Grunenfelder, 2013)[10]

Les faibles valeurs de contrainte à rupture s'expliquent par le délaminage provoqué par le perçage au jet d'eau. Les valeurs répondent aux valeurs requises, mais comme dans le cas du cisaillement plan, elles ne laissent que très peu, voire aucune marge dans le cas du système MTM44-1.

1.5.2.3. La compression après impact « CAI »

Dans le domaine de l'aéronautique, un des éléments-clés de la maitrise du dimensionnement des structures en composite à matrice organique est la compréhension du comportement à l'impact. Certains défauts tels que le délaminage ne sont pas visibles à l'œil nu, notamment dans l'aéronautique civile lors des inspections entre vols. Il est alors nécessaire d'estimer, lorsque le seuil de détectabilité visible est atteint (profondeur de l'empreinte du choc), le dommage reçu par la structure et ses potentiels effets sur les propriétés mécaniques afin de prendre les décisions appropriées.

La compression après impact se divise en 3 étapes :

- L'impact : après avoir choisi l'impacteur ainsi que la gamme d'énergies d'impacts à étudier, les plaques sont impactées suivant la configuration voulue

- L'inspection non intrusive : Afin d'estimer les effets de l'impact sur la structure, l'indentation résiduelle est mesurée, et les plaques analysées par ultrasons afin de visualiser et de déterminer les surfaces délaminées suite à l'impact

- La compression : Les plaques sont finalement compressées jusqu'à rupture, afin d'obtenir la valeur de contrainte résiduelle en fonction de l'énergie d'impact

Certains travaux tels que ceux de Nettles & al. (A.T. Nettles, 2013)[50] traitent le sujet de la compression après impact sur des structures fabriquées par VBO, toutefois les spécimens étudiés ne sont pas monolithiques car ils possèdent une âme « nid d'abeille » en aluminium.

1.5.2.3 La compression après impact « CAI »

Dans la littérature, seule L.K. Grunenfelder traite la compression après impact des structures fabriquées par Vacuum Bag Only dans le cas du préimprégné MTM44-1, pour 2 types de conditionnement d'éprouvette après fabrication en autoclave, et par VBO. La valeur d'énergie déterminée pour une indentation de 1mm, correspondant à une empreinte détectable visuellement (en anglais BVID) est alors de 60 J pour les échantillons fabriqués par procédé VBO et 57 J pour les échantillons fabriqués par procédé autoclave. Les valeurs obtenues sont regroupées sur la Figure 1-23 :

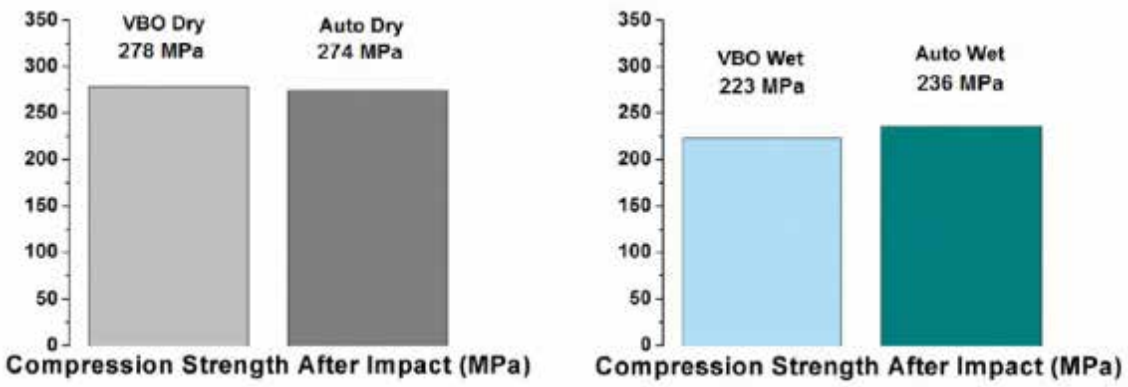


Figure 1-23. Valeurs de contrainte résiduelle après impact d'indentation 1mm (BVID) pour le préimprégné MTM44-1 dans les conditions « dry » (gauche) et « wet » (droite). (L.K. Grunenfelder, 2013)[10]

Dans le manuscrit proposé par L.K. Grunenfelder, la raison pour laquelle la valeur d'énergie au BVID est supérieure pour les plaques fabriquées par VBO n'est pas expliquée. On peut toutefois supposer que les plaques fabriquée par autoclave possèdent un taux de fibre supérieur, la résine ayant une plus haute viscosité que les résines destinées aux procédés en autoclave, et que l'épaisseur finale des plaques est plus faible à cause de la pression de 7 bars appliquée pendant la cuisson. On a alors une plaque plus dense mais plus fine, qui est alors plus susceptible de marquer visiblement suite à l'impact. Cette hypothèse reste toutefois à être vérifiée.

1.6. Conclusions sur la bibliographie des composites dits « hors autoclave »

Les matériaux et procédés liés à la fabrication hors autoclave ont fait l'objet d'une multitude de publications entre 2010 et 2016. Le manque de robustesse du procédé VBO par rapport à la fabrication en autoclave, notamment pour les pièces de structure primaire, ainsi que l'absence de connaissances sur les nouvelles générations de semi-produits développés sont les principales problématiques identifiées dans le cadre de cette thèse.

Les cinétiques de polymérisation dépendent de la nature des systèmes étudiés et ne peuvent par conséquent être généralisées, les différents auteurs ayant développés des modèles parfois spécifiques à un type de résine, une étude au préalable est nécessaire, c'est pourquoi les mécanismes de polymérisation feront l'objet d'un chapitre de ce manuscrit.

Les paramètres de mise en œuvre sont à optimiser pour obtenir des pièces de haute qualité dépourvues de défauts, il existe une multitude d'éléments permettant de faciliter la mise en œuvre hors autoclave, notamment à travers l'extraction d'air dans le plan, toutefois une compréhension des mécanismes de retrait des défauts corrélée aux microstructures spécifiques des semi-produits, est indispensable.

Pour finir, les propriétés mécaniques de pièces fabriquées par VBO qui ont été comparées aux pièces fabriquées en autoclave démontrent que les différences entre propriétés mécaniques pouvant être obtenues par les deux procédés de fabrication sont minimes, l'écart pouvant être encore potentiellement réduit via l'optimisation des conditions de fabrication. Les dites propriétés des matériaux considérés doivent être comparées aux pièces fabriquées en autoclave à partir d'essais normés, basés sur la sollicitation de l'ensemble des caractéristiques mécaniques d'intérêt pour des applications de structure primaire dans le domaine aéronautique.

Chapitre 2

Cinétique et mécanismes de polymérisation

2.1. Compléments bibliographiques sur les cinétiques et mécanismes de polymérisation 39
2.2. Instrumentation pour l'analyse de la cinétique 44
2.3. Caractérisation des préimprégnés « Out Of Autoclave (OoA) » 49
2.4. Modélisation de la cinétique de polymérisation à partir des valeurs expérimentales 58
2.5. Transitions et état de la matière : diagrammes Temps Température Transformation 70
2.6. Optimisation de cycles de cuisson 76
2.7. Conclusion du chapitre 82

2. Cinétique et mécanismes de polymérisation

2.1. Compléments bibliographiques sur les cinétiques et mécanismes de polymérisation

2.1.1. La réactivité des époxydes avec les durcisseurs aminés

Nous décrivons ci-après les réactions entre fonctions amines / époxyde qui sont des phénomènes extrêmement bien connus. La réaction entre époxydes et amines donnant lieu à la réticulation est une réaction de polyaddition qui comporte plusieurs étapes chimiques, dont les paramètres (vitesses de polymérisation et structuration du réseau) dépendent de la réactivité des espèces présentes, des proportions en réactifs (stœchiométriques ou non) et de la présence d'accélérateurs de réaction.

La première réaction ayant lieu dans le système est une ouverture de cycle par réaction entre un hydrogène d'une amine primaire de l'agent réticulant et un groupement époxyde du prépolymère époxy. Cette ouverture de cycle forme alors - par création de liaison covalente - un alcool secondaire et une amine secondaire (k^0_1). La réaction se poursuit ensuite par réaction entre l'hydrogène restant (sur l'amine secondaire) et un autre groupement époxyde : on obtient alors une amine tertiaire et deux alcools secondaires (k^0_2) comme illustré sur la Figure 2-1.

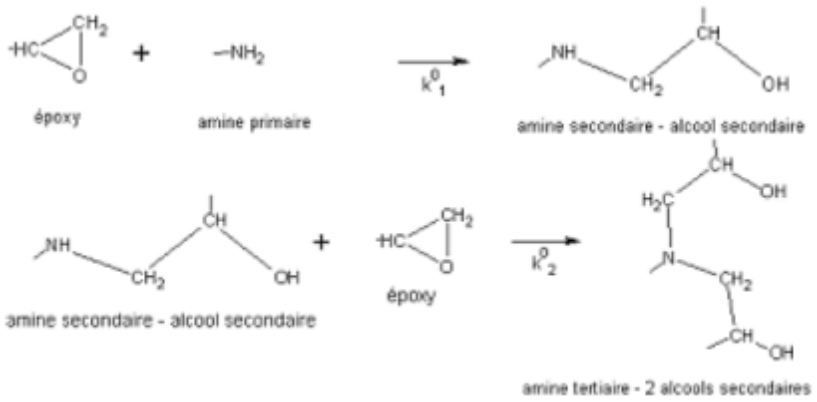


Figure 2-1 : Réactions de polymérisation entre époxy et amines

Les vitesses de réaction vont non seulement dépendre de la nature des réactifs de départ, mais également de l'encombrement stérique des espèces intermédiaires : ici, les amines secondaires.

Cette différence de vitesse de réaction va influer sur l'architecture du réseau : tout d'abord, il va y avoir formation de longues chaines linéaires, avant que celles-ci ne réagissent entre elles par l'intermédiaire des amines secondaires. Toutefois, cette réaction n'est pas négligeable, car elle est facilitée par la présence de groupements hydroxyles (formés précédemment) qui catalysent la réaction, facilitant ainsi l'attaque nucléophile du groupement amine : c'est le caractère autocatalytique de la polymérisation époxyde/amine.

Il existe une troisième réaction, moins fréquente, qui est une réaction d'homopolymérisation des groupements époxydes catalysés par les amines tertiaires produites par la seconde réaction, même si

celle-ci est moins fréquente, notamment à cause de l'encombrement stérique des amines tertiaires et de l'absence de groupements hydroxyles, ceux-ci ayant déjà réagi. L'ensemble des réactions conditionnent la réactivité des résines qui constituent la matrice des préimprégnés. Dans le cas des applications de haute performance, ce sont principalement des composés aromatiques qui forment la « charpente » du réseau réticulé, de telle façon que les liaisons entre nœuds soient les plus courtes et les plus rigides possible.

Une formulation de résine destinée à des applications aéronautiques de haute performance n'est pas uniquement constituée d'un prépolymère époxy et d'une amine aromatique, elle est composée d'une multitude d'espèces permettant ainsi de calibrer la viscosité, la réactivité, l'imprégnation des fibres et la cohésion interfaciale avec celles-ci, ainsi que les propriétés physiques et mécaniques liées à la matrice (température de transition vitreuse, ténacité, résistance en compression, tenue au cisaillement…)

2.1.2. Méthodes de modélisation des cinétiques de polymérisation

Les cinétiques de polymérisation sont l'interprétation du comportement chimique d'un système donné. La réactivité est normalisée par la définition d'un taux de polymérisation (ou degré de conversion) noté α compris entre 0 et 1 (ou 100%), dont la dérivée temporelle est liée à la vitesse de polymérisation (notée $d\alpha/dt$) et est considérée comme étant le principal paramètre modélisable via l'intervention des paramètres de la cinétique tels que les ordres réactionnels, les constantes de vitesses et par conséquent les énergies d'activation, les coefficients de diffusion et le degré de conversion.

L'apport de chaleur pendant la cuisson va se traduire par une accélération de la vitesse de réaction chimique, et par conséquent une modification du degré de conversion a, dont la vitesse (da/dt) va dépendre de la façon dont la chaleur est reçue par la résine : à température constante (isotherme) ou par rampe de température (anisotherme).

Industriellement, les cinétiques sont étudiées afin d'optimiser la durée des cycles de polymérisation, ainsi que pour estimer l'avancée de la polymérisation dans le cas de cycles erronés, perte de chaleur, points particulièrement chauds, etc… Certaines entreprises se sont positionnées sur cette demande en développant des logiciels permettant d'estimer plusieurs paramètres liés à la cuisson de pièces tels que la cinétique mais aussi la rhéologie, l'exothermie, ou la consolidation (ex : RAVEN® de CONVERGENT, STARe de Mettler).

Etant donné que les systèmes étudiés ici ne sont disponibles dans le commerce que depuis très peu de temps, et sont par conséquent très peu présents dans la littérature, une étude complète hors des logiciels existants est envisagée dans ce travail de thèse, afin d'interpréter de façon la plus précise possible les résultats expérimentaux et de pouvoir établir un modèle prédictif adapté.

2.1.3. Modélisation d'une réaction anisotherme

La plupart des cinétiques étudiées par calorimétrie différentielle à balayage anisotherme peuvent être décrites par l'équation 2-1 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} f(\alpha) \qquad (2\text{-}1)$$

Dans cette équation, α est le taux de conversion (compris entre 0 et 1), t est le temps, $d\alpha/dt$ (s^{-1}) est la vitesse de conversion, A est un facteur pré exponentiel, Ea est l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$) , R est la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T est la température absolue (K) et $f(\alpha)$ est la fonction représentant le modèle cinétique.

Afin de déterminer le modèle cinétique approprié, il est nécessaire de connaitre la valeur d'énergie d'activation, qui peut être obtenue par la méthode de Kissinger (H.E. Kissinger, 1957)[55] :

$$\frac{d(\frac{ln\phi}{Tp^2})}{d(\frac{1}{Tp})} = -Ea/R \qquad (2\text{-}2)$$

Où ϕ est la vitesse de chauffe (en K/min), et Tp est la température (K) correspondant au maximum de flux de chaleur libéré lors de la réaction chimique sur la courbe DSC. En traçant $ln\phi/Tp^2$ en fonction de 1/Tp, on peut alors obtenir une estimation de la valeur d'Ea.

Malek & al. (J. Malek, 1992)[56] ont émis l'hypothèse que $f(\alpha)$ et $f(\alpha)\int_0^\alpha d\alpha/f(\alpha)$ sont invariants par rapport au flux de chaleur φ tel que défini dans l'équation 2-3. Ainsi il est possible d'obtenir le comportement de ces deux équations via $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ tels que :

$$y(\alpha) = \varphi \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \qquad (2\text{-}3)$$

$$z(\alpha) = \pi(x)\varphi T/\phi \qquad (2\text{-}4)$$

Dans cette équation, $\pi(x)$ est l'expression de l'intégrale de la température, pouvant être approximée en utilisant la 4ème expression rationnelle de Senum et Yang (G.I. Senum, 1977)[57] :

$$\pi(x) = \left(\frac{x^3+18x^2+88x+96}{x^4+20x^3+120x^2+240x+120}\right) \qquad (2\text{-}5)$$

La forme de la courbe $y(\alpha)$ permet de déterminer le modèle cinétique approprié (voir Figure 2-2 haut pour les modèles, et Figure 2-2 bas pour les courbes $y(\alpha)$), et les valeurs des ordres cinétiques associés calculées par rapport aux valeurs de conversion maximales obtenues par les tracés d'$y(\alpha)$ et $z(\alpha)$.

Models	Symbol	$f(\alpha)$
Johnson–Mehl–Avrami	JMA(n)	$n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$
2D-reaction	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$
3D-reaction	R3	$(1-\alpha)^{1/3}$
2D-diffusion	D2	$1/[-\ln(1-\alpha)]$
Jander eqn.	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{2/3}]$
Ginstling–Brounshtein	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$

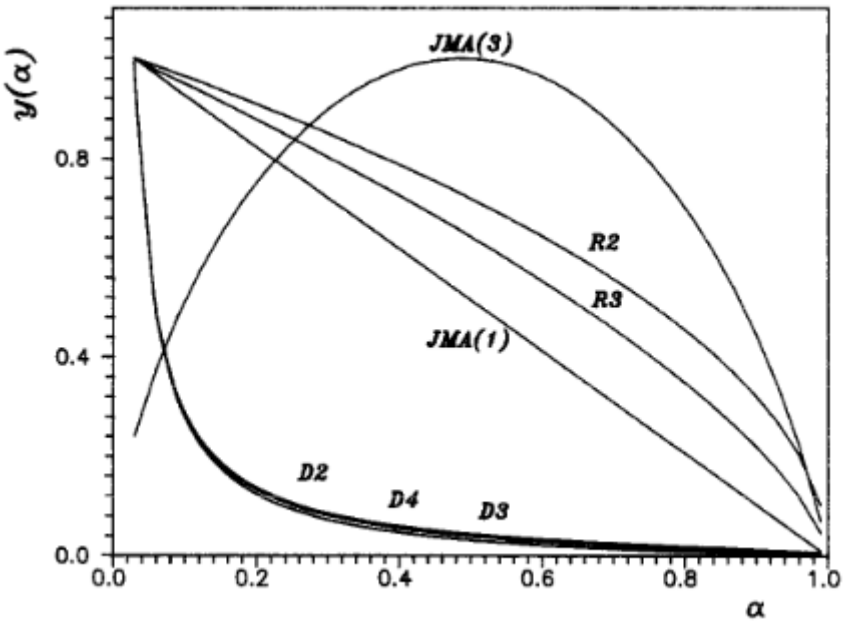


Figure 2-2. Formes des courbes y(α)=f(α) (bas) et modèles associés (haut) (J. Malek, 1992)[56]

Une autre technique consiste à combiner les valeurs obtenues par DSC isotherme et anisotherme. Les essais anisothermes permettant de déterminer l'enthalpie de réaction totale, et les essais isothermes permettant de calculer l'ensemble des paramètres du modèle (valeur de conversion maximale, énergies d'activation des réactions mises en jeu, constantes cinétiques, facteurs pré exponentiels…) dépendants ou non de la température, puis de considérer un escalier d'isothermes (C. Paris, 2011)[6] simulant la montée en température à vitesse constante.

Cette dernière méthode émet alors plusieurs hypothèses : que le comportement cinétique est identique en isotherme et en anisotherme, la valeur de palier sélectionné est suffisamment faible pour tenir compte de la variation en température, et que l'inertie thermique est négligeable.

2.1.4. Modélisation d'une réaction isotherme

Dans le cas d'une réaction isotherme, il existe plusieurs modèles pouvant décrire la cinétique, selon les espèces présentes, les espèces créées, les phénomènes parasites (cyclisation, homopolymérisation,…) et les phénomènes physiques (par exemple, le contrôle par diffusion après gélification). Les modèles ci-dessous ont été considérés :

- Le modèle d'ordre n :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \qquad (2\text{-}6)$$

n étant l'ordre de la réaction et k la constante de réaction.

Ce modèle suppose que la réaction époxy-amine peut être représentée par une seule réaction entre un groupement époxyde et un groupement amine, sans considérer des potentiels effets catalytiques ou autocatalytiques dus aux espèces en présence ou se formant au cours du temps respectivement.

- Le modèle autocatalytique :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (2\text{-}7)$$

Développé par Šesták et Berggren en 1971 (J. Šesták, 1971)[58], il est communément utilisé pour les processus hétérogènes. Ce modèle suppose un mécanisme de cuisson régit par une réaction époxyde/amine autocatalysée : plus on va former d'espèce amines secondaires et tertiaires, plus la vitesse augmente ; cette augmentation est représentée par l'ordre m appelé ordre cinétique, en absence de ce phénomène (c'est-à-dire si m=0), la cinétique est alors celle d'une simple réaction chimique, régie par seul l'ordre cinétique n.

- Le modèle de Kamal Sourour (S. Sourour, 1973)[38] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (2\text{-}8)$$

Ce modèle combine un modèle d'ordre n à un modèle autocatalytique. C'est un des modèles les plus utilisés pour simuler la cuisson des préimprégnés thermodurcissables destinés à la fabrication en autoclave.

- Un modèle autocatalytique bi-réactionnel :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1\alpha^{m_1}(1-\alpha)^{n_1} + k_2\alpha^{m_2}(1-\alpha)^{n_1} \quad (2\text{-}9)$$

Dans lequel sont considérées 2 réactions de réactivité différentes et indépendantes, tout en conservant un seul degré de conversion.

Dans tous les cas, la constante k est appelée constante de vitesse de réaction, exprimée sous la forme d'une loi d'Arrhenius $k = A * exp(-\frac{E_a}{RT})$, A étant le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation de la réaction (en J/mol), R la constante universelle des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

Il existe plusieurs autres modèles faisant intervenir notamment des termes de diffusion à l'exemple du modèle développé par Cole & al. (K.C. Cole, 1991)[59] visible par l'expression du facteur de diffusion f(α) dans l'équation 2-10 également combinables à des degrés de conversion initiaux, utilisés en complément du modèle autocatalytique dans le cas de systèmes développés pour de la fabrication hors autoclave (J. Kratz, 2013)[32] (Equation 2-11).

$$f(\alpha) = \frac{1}{1+exp[C(\alpha-\alpha_C))]} \quad (2\text{-}10)$$

Où C est une constante et α_C est la valeur de conversion au-delà de laquelle la réaction est contrôlée par diffusion.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{K\alpha^m(1-\alpha)^n}{1+exp[D(\alpha-(\alpha_{C0}+\alpha_{CT}T))]} \quad (2\text{-}11)$$

Dans cette dernière équation, D est la constante de diffusion, α_{C0} est le degré de conversion au zéro absolu et α_{CT} est le degré de conversion critique dépendant de la température T.

2.2. Instrumentation pour l'analyse de la cinétique

Afin d'obtenir les valeurs des différents paramètres, plusieurs méthodes et techniques expérimentales sont envisageables :

- Analyse de l'enthalpie libérée par le pré-imprégné (résine et fibres), ou la résine seule, par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).
- Mesure par analyse mécanique dynamique (DMA) (K. Hofmann, 1990 ; M. Xie, 2009 ; W. Stark, 2013)[60, 61, 62]
- Analyse du spectre d'absorbance de la résine (sans les fibres) par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) (B. X. Fu, 2003)[63] ou par spectroscopie Raman (R. Hardis, 2013)[64]
- Par mesure des paramètres diélectriques via électrodes (R. Hardis, 2013 ; S. Sassi, 2016)[64, 65]
- Analyse de la disparition des espèces époxydes/ apparition des amines secondaires et tertiaires par Résonnance Magnétique Nucléaire RMN du carbone ^{13}C ou de l'azote ^{15}N (M. Grenier-Loustalot, 1984)[66]

2.2.1. Enthalpie Différentielle à Balayage

L'analyse d'enthalpie différentielle à balayage détecte la discontinuité de chaleur libérée ou absorbée par un composé par rapport à une référence (Figure 2-3, gauche). Les quantités de chaleur détectées sont exprimées en watt par grammes (W/g), elles sont tracées en fonction du temps ou de la température.

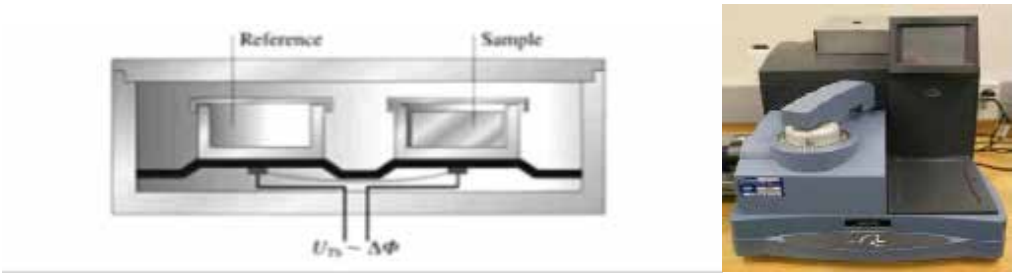


Figure 2-3: (gauche) Schéma de fonctionnement d'une DSC, (droite) Photographie d'une DSC Q100 de TA Instruments

Suivant le sens du signal, on parlera d'un pic exothermique (libération de chaleur) et d'un pic endothermique (absorption de chaleur). Certains phénomènes tels que la fusion, le passage au-delà de la transition vitreuse (Tg) et la cristallisation sont des phénomènes endothermiques. La polymérisation, la dégradation thermique eux sont des phénomènes exothermiques (voir Figure 2-4).

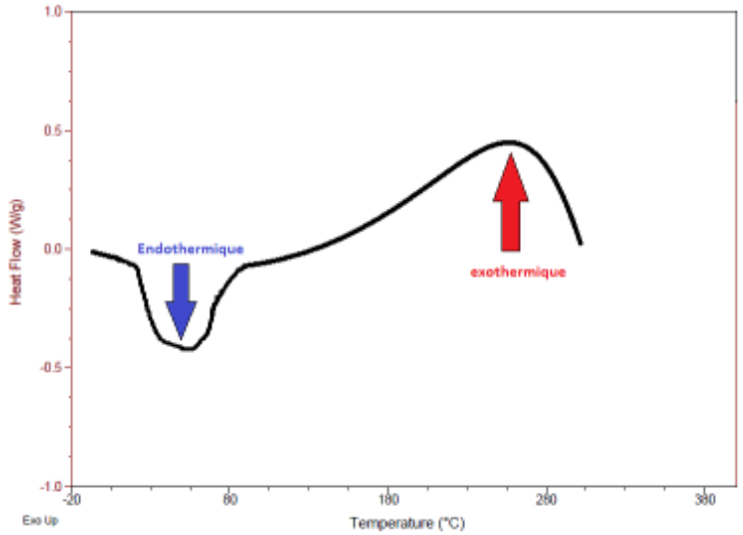


Figure 2-4: Courbe de DSC : phénomènes endothermiques et exothermiques

L'enthalpie totale de réaction du système est calculée par intégration du pic de flux de chaleur exothermique, recalculé ensuite pour la matrice seule dans le cas où l'échantillon contient un renfort et/ou des charges. Cette valeur est ensuite utilisée comme référence pour calculer la conversion α d'après l'équation suivante :

$$\alpha(t) = \frac{\Delta HR_{iso}(t)}{\Delta HR_{tot}} \qquad (2\text{-}12)$$

Dans cette équation, $\Delta HR_{iso}(t)$ est l'enthalpie à un instant t obtenue via les courbes isothermes, c'est-à-dire par exposition de l'échantillon à une température constante et ΔHR_{tot} est l'enthalpie totale de réaction obtenue via les courbes dynamiques sur une plage de température étendue, à vitesse constante.

C'est la méthode d'analyse la plus répandue (S. Sourour, 1976 ; R.J.J. Williams, 1984,...)[38, 67] et la plus simple d'utilisation, cependant, des écarts de valeurs peuvent subvenir notamment dans le cas de l'analyse de préimprégnés, les échantillons étant très petits et la valeur de quantité de résine n'étant pas toujours égale selon l'échantillon. Il est important de préciser également que les phénomènes de gélification ainsi que de vitrification ne sont pas observables par cette méthode d'analyse de la polymérisation de l'échantillon.

2.2.2. Analyse Mécanique Dynamique

Dans le cas de l'analyse mécanique dynamique, c'est la réponse en flexion d'éprouvettes de fibres imprégnées de résine qui est étudiée. Hofmann & al. (K. Hofmann, 1990)[60] ont ainsi démontré qu'il était possible de relier le module de flexion à la masse moléculaire moyenne entre les nœuds de réticulation en utilisant l'équation donnée par la théorie de l'élasticité caoutchoutique:

$$E = 3\frac{\rho RT}{M_c} \qquad (2\text{-}13)$$

Où ρ est la densité du matériau et M_c la masse moléculaire moyenne entre les nœuds, tels que la densité de chaines dans le réseau $v = \rho/M_C$ puisse être calculée par l'approche récursive de Macosko & al. (C.W. Macosko, 1984)[68] :

$$v = \sum_{m=3}^{f} \frac{m-2}{m} [X_m] \qquad (2\text{-}14)$$

Dans cette équation, m est le degré d'ancrage dans la phase gel, et f étant la fonctionnalité d'un des réactifs devant être supérieure à 2. Dans le cas d'un mélange de DGEBA et de m-PDA étudié par Macosko & al. (C.W. Macosko, 1984)[68], le lien entre densité de chaines et réactivité est définie par :

$$v = [A_4]_0 \left\{ \frac{4}{3} \left[\left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{3}{4} \right)^{0,5} - \frac{1}{2} \right] \times \left[\frac{1}{2} - \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{3}{4} \right)^{0,5} \right]^3 + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} - \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{3}{4} \right)^{0,5} \right]^4 \right\} \qquad (2\text{-}15)$$

Où $[A_4]_0$ est la concentration initiale de l'espèce tétrafonctionnelle (m-PDA) et α le degré de conversion. Il est alors possible de relier le module à la conversion et déterminer ainsi la variation de α en fonction du temps et de la température.

Hofmann & al. ont toutefois constaté que cette théorie utilisée par Macosko ne donne pas de résultats concluants pour des valeurs de conversion élevée, la théorie de l'élasticité caoutchoutique n'étant plus applicable pour des densités trop élevées.

W. Stark (W. Stark, 2013)[62] utilise quant à lui l'analyse mécanique dynamique afin d'observer les transitions correspondant à la gélification, la vitrification ainsi que la dévitrification lorsque la valeur maximale de T_g est dépassée, mesurant ainsi les énergies d'activation correspondant à chaque phénomène. Cependant peu d'informations sont données sur la réactivité des systèmes, notamment le nombre de réactions et les énergies correspondantes.

En partant de l'hypothèse que la conversion mécanique peut être assimilée à la conversion chimique, Xie & al. (M. Xie, 2009)[61] estiment pouvoir calculer la conversion chimique à partir du module en flexion d'un stratifié rectangulaire fixé d'un côté et fléchi selon une certaine fréquence de l'autre

2.2.3. Spectroscopies Infra Rouge FTIR, Raman et diélectrique

Les spectroscopies permettent d'étudier la disparition des groupements correspondant aux espèces réactives, et l'apparition des groupements des espèces issues de la réaction, par absorption d'énergie lumineuse, provoquant un décalage de fréquence et sollicitant les modes vibrationnels des molécules uniques à chaque groupement, et dépendant fortement de leur voisinage chimique.

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR) étudie les modes de vibration des molécules, excités par un rayonnement de longueur d'onde spécifique, en mesurant la lumière absorbée sur une multitude de longueurs d'ondes puis en décomposant les signaux obtenus par un algorithme commun nommé transformation de Fourier, afin d'obtenir les données sur un large spectre.

Dans le cas d'un mélange DGEBA/Dytek A étudié par Fu & al. (X. Fu, 2003) ce sont les pics d'absorption correspondant à l'étirement de la liaison carbone-carbone aromatique à 1510 cm^{-1} et le

pic correspondant au groupe époxyde à 914 cm^{-1}. En mesurant l'aire du pic correspondant au groupe époxy sur un échantillon cuit à 60°C à différents temps, et en considérant que l'aire initiale est celle d'un mélange non polymérisé (c'est-à-dire α=0) il est donc possible de calculer le degré de conversion en fonction du temps, dans le cas présenté sans et avec présence d'un adjuvant permettant d'augmenter la température de transition vitreuse. Toutefois cette étude est non seulement ex-situ et sur un échantillon de type film, mais elle ne donne aucun autre renseignement en dehors de valeurs de conversion.

La spectroscopie Raman mesure également les modes de rotation et de vibration des molécules, propres aux liaisons chimiques et facilement identifiables, via l'émission d'un faisceau de lumière monochromatique sur un échantillon et la récupération de la lumière diffusée sur un détecteur. L'intensité des pics et leur changement pendant la réaction est directement liée à la concentration des espèces et la réactivité de celle-ci respectivement.

Ainsi Hardis & al. (R. Hardis, 2013)[64] ont démontré que le pic à 1255 cm^{-1} correspondait au groupe époxyde, et que la décroissance observée au cours de la réaction est due à l'ouverture du groupement lors de la réaction avec une amine primaire ou secondaire. Le pic à 1609 cm^{-1} correspond à l'étirement du groupe phényle, pouvant être observé avant, pendant et après la réaction sans modification, servant alors de référence.

La conversion est alors donnée par la relation suivante :

$$\alpha = 1 - \frac{I_{1255}(t) - I_{ref}(t)}{I_{1255}(0)/I_{ref}(0)} \qquad (2\text{-}16)$$

Où I(t) et I(0) sont les intensités des pics à l'instant t et initialement respectivement, et I_{ref} correspondant à l'intensité du pic de référence (ici le pic du groupement phényle). Contrairement à la mesure par FTIR, celle-ci est in-situ : les valeurs sont acquises pendant la cuisson de l'échantillon sans interruption. Toutefois, l'échantillon étudié est extrêmement petit (l'enceinte étudiée étant un capillaire de quartz) et seule la réactivité est observée.

Dans le cas de **l'analyse diélectrique**, les ions et dipôles présents dans le matériau induisent des propriétés conductrices et capacitives. C'est en plaçant un échantillon entre deux électrodes planes que ces propriétés sont mesurées. Le signal observé résulte du changement d'amplitude et de phase lié à la mobilité des ions et l'alignement des dipôles, permettant ainsi de calculer la permittivité ε' et le facteur de perte ε''. La conversion est alors obtenue par la relation suivante :

$$\alpha(t) = \frac{\log(\varepsilon''_0) - \log(\varepsilon''_t)}{\log(\varepsilon''_0) - \log(\varepsilon''_\infty)} \qquad (2\text{-}17)$$

Dans cette équation, c'est grâce aux valeurs des facteurs de perte au début (0) à l'instant t (t) et à la fin (∞) qu'est mesurée la conversion. Le facteur de perte décroit avec la solidification de la matrice, empêchant alors la mobilité des ions, principal élément lié à l'évolution du facteur de perte.

Ces deux dernières méthodes ont été étudiées par Hardis & al. (R. Hardis, 2013)[64] et comparées à la mesure par DSC, démontrant alors une bonne corrélation de ces méthodes (voir Figure 2-5).

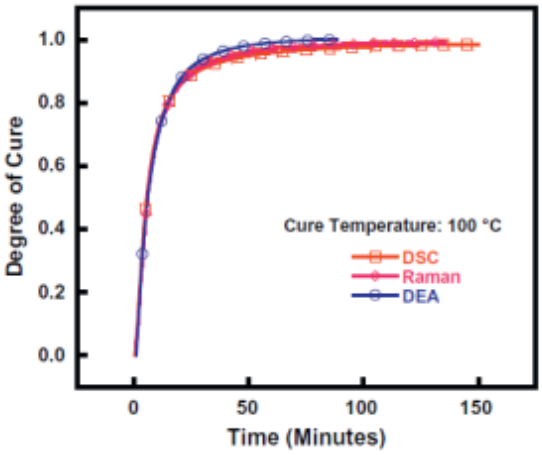


Figure 2-5. Comparaison entre les valeurs de conversion obtenues par DSC, Raman et DEA (Analyse Diélectrique). (R. Hardis, 2013)[64]

Dans le cas de préimprégnés, S. Sassi (S. Sassi, 2016)[65] a utilisé des électrodes flexibles de cuivre placées dans un stratifié afin de caractériser la cuisson de façon in-situ, en corrélant la résistivité dans l'épaisseur et la conversion en fonction de différentes équations :

$$\frac{1}{R_z} = K \times \alpha^{-m} \text{ pour } \alpha<\alpha_{gel} \quad (2\text{-}18)$$

Avec m rapport entre mobilité segmentaire et ionique.

$$\alpha = A \times \ln\left(\frac{1}{R_z}\right) + B \text{ pour } \alpha>\alpha_{gel} \quad (2\text{-}19)$$

A et B étant des paramètres empiriques désignant les résistivités initiales et finales.

Il n'y a pas de loi unique permettant de modéliser l'ensemble de la conversion en fonction de la résistivité pour des matériaux préimprégnés, de plus, dans le cas de la cuisson hors autoclave, les paramètres d'épaisseur et de porosité influent grandement sur les valeurs pouvant être obtenues et donc sur les modélisations possibles.

2.2.4. Résonances Magnétique Nucléaire

La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire repose sur le principe de la résonance des noyaux atomiques de spin non nuls soumis à un champ magnétique externe uniforme et excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergie entre les états possibles du spin nucléaire. Chaque spectroscopie est réglée sur un isotope d'un élément particulier, étant donné que chaque isotope possède son propre rapport gyromagnétique. De la même façon que pour les modes de vibration ou de rotation des molécules, les fréquences de résonance des spins nucléaires dépendent de leur environnement :

- La liaison chimique
- Les distances interatomiques
- La nature et le nombre d'atomes voisins
- La mobilité moléculaire

La différence de fréquence par rapport à un noyau de référence sans environnement particulier est appelée déplacement chimique. C'est ce déplacement qui est mesuré et qui permet d'identifier les différents groupements des molécules en présence.

Grenier-Loustalot & al. (M. Grenier-Loustalot, 1984)[66] ont utilisé cette méthode d'analyse pour caractériser le mécanisme réactionnel et la cinétique d'un mélange de DGEBA/m-PDA. A été obtenue non seulement la conversion et la vitesse de polymérisation en fonction du temps, mais cette étude a également permis d'observer que certaines des réactions sont plus dominantes que d'autres : Tout d'abord, un allongement des chaines pour former des oligomères centrés sur trois chainons, puis le mécanisme de polycondensation jusqu'à la vitrification et finalement les réactions époxyde/hydroxyle contrôlées par la diffusion dans le réseau réticulé.

Cette méthode d'analyse est adaptée aux mélanges simples ne comportant que peu d'espèces, et sans charges qui pourraient parasiter l'analyse.

2.2.5. Conclusion sur les méthodes d'analyse

En dehors des techniques présentées précédemment, il en existe bien entendu d'autres (HPLC, Spectroscopie UV-Vis,…) qui peuvent servir à observer l'évolution de la polymérisation, toutefois la plupart de ces méthodes demandent des moyens techniques complexes et nécessitent également la disponibilité d'échantillons sous des formes diverses (film de matrice, préimprégné, stratifié de plusieurs plis,…).

La méthode la plus simple, qui donne les meilleurs résultats et la plus utilisée dans la littérature n'est autre que la méthode par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Elle permet non-seulement d'étudier la réactivité des matériaux sous forme de préimprégné et de façon in-situ, mais elle donne également des informations utiles sur les températures de transition vitreuse ainsi que sur la dégradation. C'est donc par l'utilisation de cette méthode d'analyse que démarre cette étude des mécanismes de polymérisation.

2.3. Caractérisation des préimprégnés « Out Of Autoclave (OoA) »

Afin d'étudier le comportement cinétique des matériaux composites thermodurcissables destinés à la fabrication hors autoclave, trois produits semi-produits ont été sélectionnés :

Préimprégné A température de cuisson nominale 180°C (Fournisseur X)

Préimprégné B température de cuisson nominale 125°C (Fournisseur X)

Préimprégné C température de cuisson nominale 132°C (Fournisseur Y)

Ces 3 produits ont été développés pour la fabrication de pièces de structures primaire et secondaire, en outre leur mise en œuvre permet d'obtenir des pièces dont les taux de fibres sont différents (voir

introduction du chapitre 4), cette différence étant liée au taux de résine initial, ainsi qu'à la viscosité de la résine durant la mise en œuvre.

Ce sont des produits sous forme de préimprégnés, c'est-à-dire qu'ils se composent d'une matrice et de fibres partiellement imprégnées par ladite matrice. Dans le cas des préimprégnés thermodurcissables, la matrice est une résine possédant une multitude de composants n'ayant que partiellement réagi. Du point de vue industriel, on dit que les matrices thermodurcissables des produits préimprégnés sont au stade B.

Les cycles de polymérisation conseillés par les fabricants sont donnés dans les fiches techniques des préimprégnés. Ils définissent les conditions de température, de vide et de pression de fabrication de pièces composites à partir du semi-produit.

2.3.1. Essais réalisés en Calorimétrie Différentielle à Balayage

Les analyses faites en DSC ont été organisées en 2 campagnes d'essai. Une première campagne permettant d'observer la réactivité globale, la dégradation ainsi que la température de transition vitreuse initiale du matériau par balayage en température, à vitesse constante d'un échantillon non polymérisé. Puis dans un second temps une campagne d'essais isothermes, c'est-à-dire à température constante, en appliquant initialement des vitesses de chauffe très rapides afin d'avoir l'ensemble de la libération de chaleur et par conséquent de la réactivité sur un très long palier à une température donnée, et de pouvoir ainsi mesurer la conversion en fonction du temps.

2.3.1.1. Analyse dynamique en DSC

L'enthalpie totale de polymérisation ΔHR_{tot} est déterminée dans un premier temps par intégration du pic de flux de chaleur. La valeur de l'intégrale du pic de réaction (ou des pics) donne une valeur d'enthalpie brute, qui doit être recalculée selon la proportion en masse de la matrice au sein du préimprégné (donnée par le fabricant), vu que celle-ci est la seule à réagir (les fibres de carbone restent inertes). Le pic exothermique au-dessus de 300°C correspond à la dégradation thermique de résine. Celui-ci n'est pas considéré dans la cinétique de réaction.

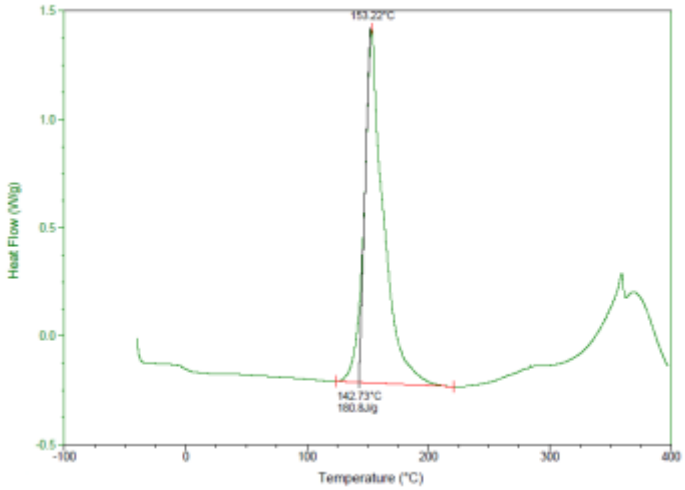


Figure 2-6. Courbe anisotherme du système B, intégration du pic de réaction observé par DSC

La valeur d'enthalpie totale de polymérisation de la résine du préimprégné C a été obtenue en effectuant une moyenne sur 6 essais, pour un balayage de -18°C à 400°C à la vitesse de 10°C/min (Figure 2-7).

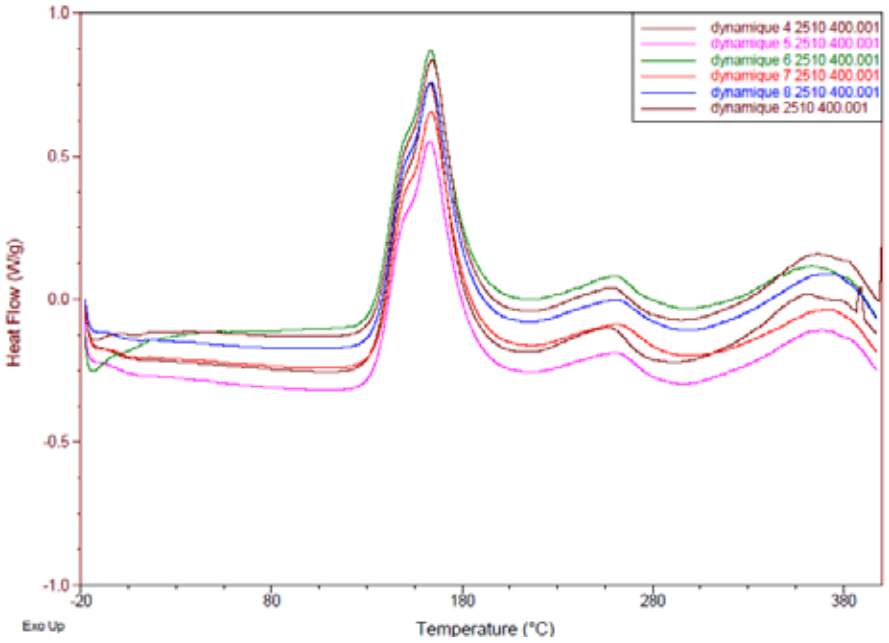


Figure 2-7. Tracé de plusieurs essais du flux de chaleur en fonction de la température pour le préimprégné C de Y à 10°C/min

La valeur moyenne obtenue ainsi que celles des autres préimprégnés sont regroupées dans le Tableau 2-1. Les températures considérées pour les essais isothermes sont également répertoriées dans ce même tableau.

NOM DU PREIMPREGNE	T° MAX DE CYCLE RECOMMANDEE	ENTHALPIE TOTALE ΔHR_T (MESUREE)	ENTHALPIE TOTALE ΔHR_M (MATRICE SEULE)	TEMPERATURES POUR LES ESSAIS DSC ISOTHERMES (°C)
A	180°C	151,21±11,4 J/g	432,03 J/g	150, 155, 160, 170, 175, 180, 185, 190
B	125°C	180,79±15,8 J/g	401,75 J/g	100, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150
C	132°C	179,58±8,41 J/g	513,08 J/g	115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155

Tableau 2-1. Valeurs d'enthalpie totale et températures pour les essais isothermes pour les 3 préimprégnés étudiés

La valeur d'enthalpie totale de réaction est vérifiée en effectuant d'autres balayages en anisotherme à 1°C/min, 2°C/min, 5°C/min et 20°C/min pour chacun des préimprégnés (Figure 2-8 Figure 2-9 et Figure 2-10). Chaque ensemble de courbes sera traité dans les paragraphes suivants.

2.3.1.1.1. Analyse dynamique en DSC – Matériau A

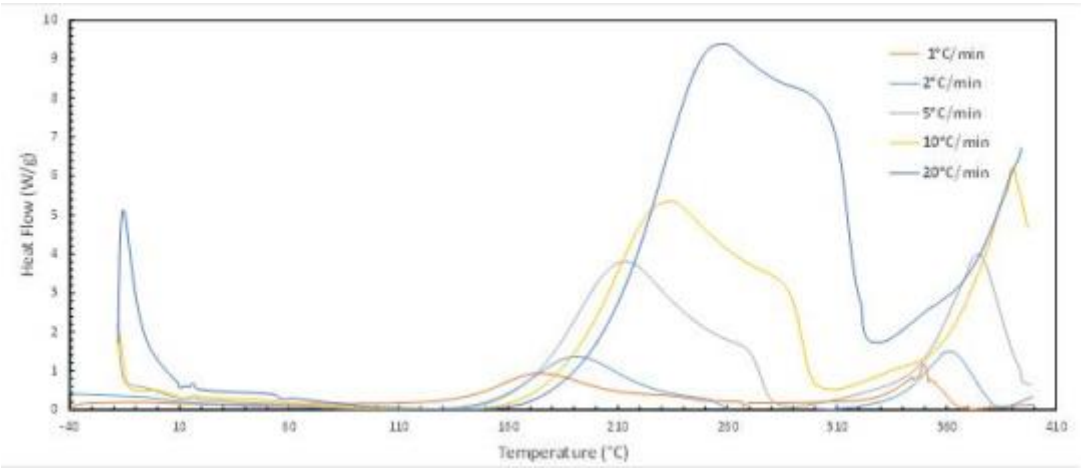


Figure 2-8. Flux de chaleur en fonction de la température (anisothermes entre 1 et 20°C/min)) pour le préimprégné A

Dans le cas du préimprégné A (Figure 2-8), la « chute » du flux de chaleur entre -20°C et 10°C correspond au passage de la transition vitreuse du matériau avant cuisson (celui-ci n'est pas tout à fait « non-polymérisé » puisqu'il est à l'état B-Stage afin d'offrir au préimprégné considéré une tenue suffisante pour être manipulé).

L'exothermie entre 100°C et 330°C correspond à l'énergie dégagée pendant les réactions chimiques, chaque réaction pouvant être assimilée à un maximum local dans cet intervalle. Un pic symétrique correspondant à une réaction (D. Rosu, 2002)[69], les courbes observées sont le résultat de l'enchevêtrement d'une ou de plusieurs réactions successives. Dans le cas présent, deux réactions se chevauchant sont observables. Ceci peut être expliqué par l'hypothèse suivante :

La réactivité des systèmes époxyde/amine : les réactions entre amine primaire/groupement époxyde et amine secondaire/groupement époxyde s'effectuent en général de façon quasi-simultanée (un seul pic), toutefois si l'encombrement stérique est trop grand, il est possible que cette seconde réaction soit retardée (présence de 2 pics de réaction au lieu d'un seul, à des températures très proches) (B.A. Rozenberg, 1986)[70]. Dans le cas des thermodurcissables destinés aux structures primaires, les espèces ont une très haute teneur en groupements aromatiques : ce sont ces groupements qui donnent rigidité et force au réseau réticulé, à contrario, les groupements aliphatiques donnent au réseau plus de souplesse et une certaine faiblesse mécanique. L'inconvénient principal de ces groupements aromatiques est l'augmentation de l'énergie nécessaire pour faire réagir les espèces entre elles, ainsi que l'éventuel encombrement stérique engendré par la dimension des molécules en jeu lors des réactions de polymérisation (P.G. Babayevsky, 1973)[71].

L'exothermie observable après 310°C correspond quant à elle à la dégradation du polymère thermodurcissable.

2.3.1.1.2. Analyse dynamique en DSC – Matériau B

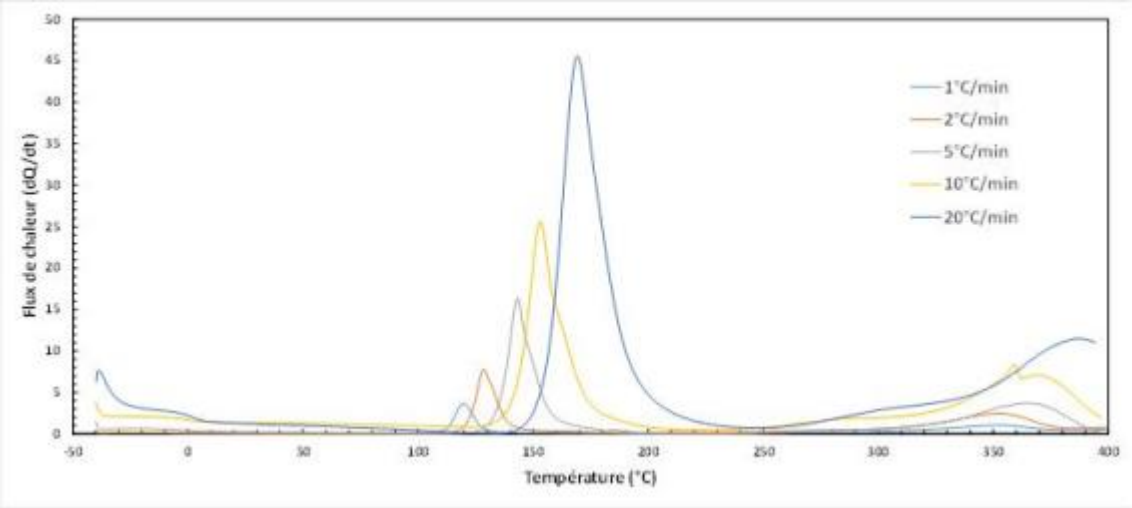


Figure 2-9. Flux de chaleur en fonction de la température (anisothermes entre 1 et 20°C/min) pour le préimprégné B

Dans le cas du préimprégné B (Figure 2-9), une seule réaction peut être observée entre 110°C et 250°C. Le pic correspondant à la réaction est symétrique pour l'ensemble des valeurs de vitesse de chauffe et le pic de dégradation après 320°C est affecté par la vitesse de chauffe de la même façon que le pic de réaction.

2.3.1.1.3. Analyse dynamique en DSC – Matériau C

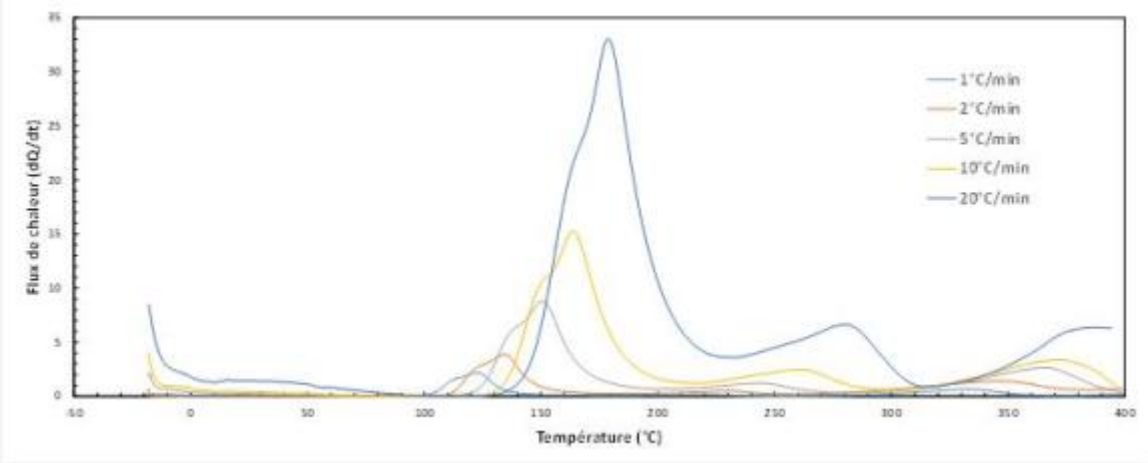


Figure 2-10. Flux de chaleur en fonction de la température (anisothermes entre 1 et 20°C/min)) pour le préimprégné C

Dans le cas du préimprégné C (Figure 2-10), les pics de réaction visibles entre 100°C et 310°C sont multiples, aux faibles températures on observe 2 réactions se chevauchant, où l'hypothèse formulée dans la partie 2.3.2.1.1 s'applique également, correspondant à la différence de réactivité entre amines primaire et secondaire avec un époxyde. Et aux plus hautes températures, une troisième

réaction, bien différenciée des deux premières pour l'ensemble des vitesses de chauffe. L'hypothèse suivante peut alors être émise :

Dans le cas où le système est composé de plusieurs espèces époxyde et amine, il est possible qu'il y ait une pluralité d'énergies d'activation en fonction de la nature des espèces mises en jeu (amines aromatiques, dihydrazides, amides…) et par conséquent, une pluralité de pics de réaction (R.B. Prime, 1972)[72]. En pratique, une pluralité d'espèces chimiques complique le mécanisme associé au système en cela que certaines espèces peuvent interagir entre elles par le biais de catalyse de réaction, consommation d'espèces réactives, quenching (arrêt provoqué de réaction)…

La dégradation démarre vers 310°C pour une vitesse de 1°C/min, et évolue en fonction de la vitesse de chauffe de la même façon que l'ensemble des pics de réaction.

2.3.1.1.4. Analyse dynamique en DSC – Bilan sur les préimprégnés

L'exothermie entre 100°C et 330°C correspond à l'énergie dégagée pendant la ou les réactions chimiques.

On observe un décalage du maximum du pic de réaction ainsi que celui du pic de dégradation aux températures plus élevées proportionnellement à la vitesse de chauffe, à cause de l'inertie de ces phénomènes. La valeur de température de transition vitreuse initiale quant à elle n'est que très peu affectée par la vitesse de chauffe.

Chaque système possède donc un comportement cinétique différent, lié intrinsèquement à la formulation des systèmes. La dégradation quant à elle ne semble pas liée aux formulations et à la réactivité des systèmes, puisqu'elles se produisent dans un intervalle de température presque identique entre les 3 préimprégnés.

La dépendance de la réactivité à la température étant importante, la meilleure façon de l'étudier est d'effectuer un travail similaire en isotherme, c'est-à-dire à température constante, pendant des temps longs.

2.3.1.2. Analyse Isotherme en DSC

La valeur d'enthalpie en fonction du temps $H_{iso}(t)$, pour une température d'essai isotherme fixée, (courbe rose) est obtenue par intégration de la courbe de flux de chaleur. La ligne de base servant à cette intégration est obtenue en extrapolant à des temps courts le niveau constant du flux aux temps longs (droite en rouge, voir Figure 2-11).

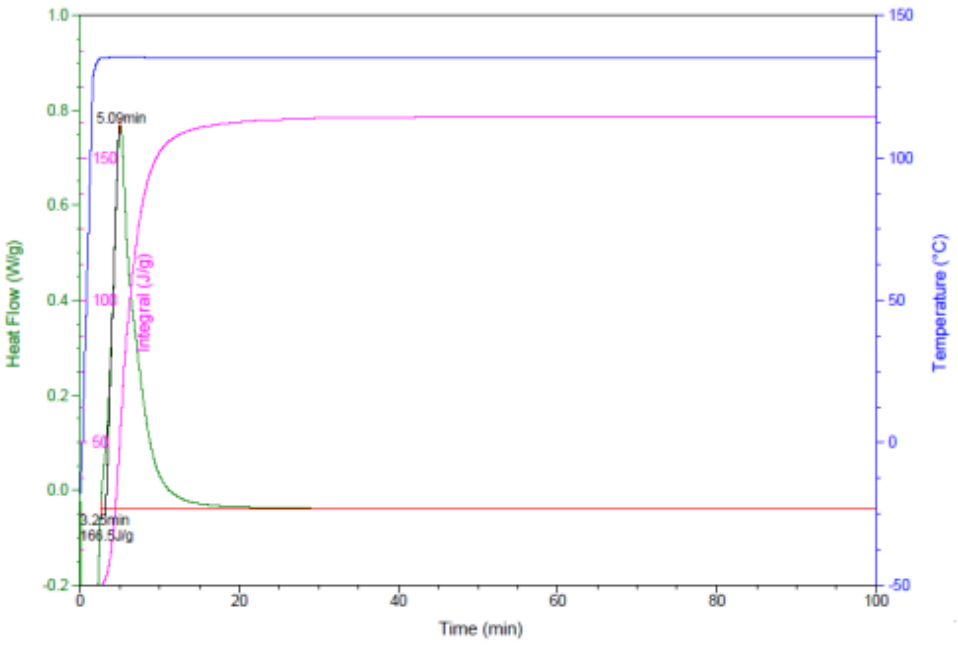


Figure 2-11. Courbe isotherme à 135°C du préimprégné B, courbe expérimentale, courbe intégrale et droite d'intégration

La valeur de l'enthalpie de cuisson à un instant t, $H_{iso}(t)$, est ensuite comparée à la valeur d'enthalpie de polymérisation totale afin d'obtenir l'avancement de la réaction, nommée également conversion (α).

$$\alpha\ (t) = \frac{\Delta H_{iso}(t)}{\Delta HR_{tot}} \qquad (2\text{-}20)$$

Ce degré de conversion est compris entre 0 et 1 et est une valeur liée uniquement au processus de cuisson. Cette conversion ne prend pas en compte le fait que les pré-imprégnés sont déjà en partie polymérisés par le fournisseur afin d'augmenter leur tenue (B-Stage). Après post-traitement les courbes d'évolution de la conversion en fonction du temps sont présentées sur la Figure 2-12 pour le préimprégné A, la Figure 2-13 pour le préimprégné B et la Figure 2-14 pour le préimprégné C.

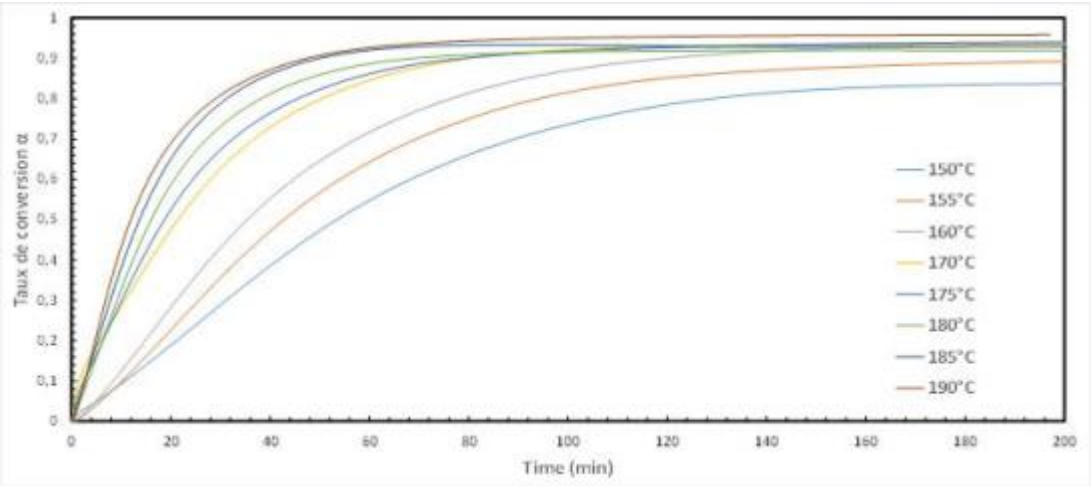


Figure 2-12. Conversion α=f(temps) pour différentes températures - préimprégné A

2.3.1.2 Analyse Isotherme en DSC

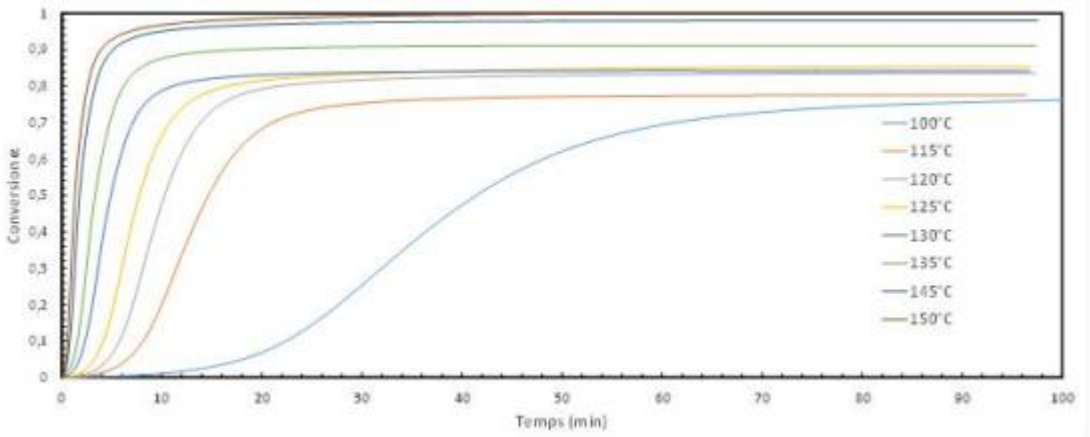


Figure 2-13. Conversion α=f(temps) pour différentes températures - préimprégné B

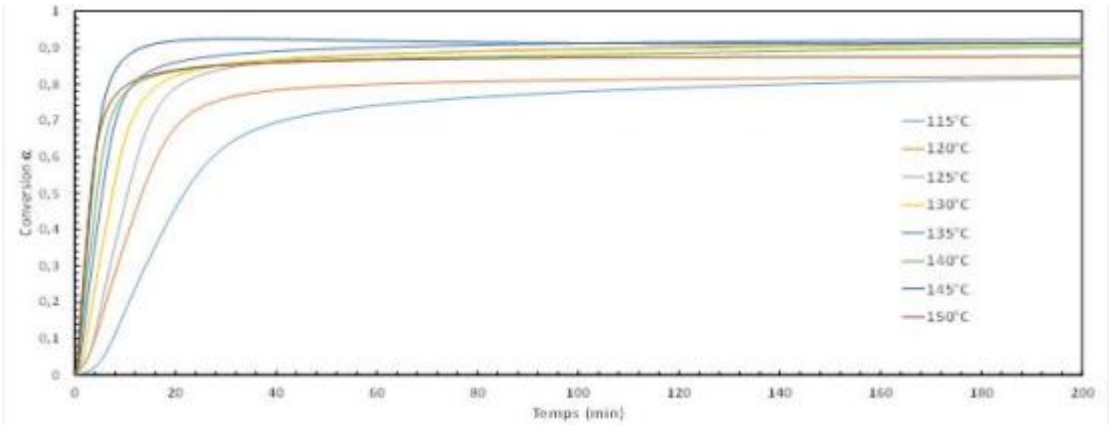


Figure 2-14. Conversion α=f(temps) pour différentes températures - préimprégné C

Dans chaque cas, on constate une augmentation de la réactivité lorsque la température est plus élevée, l'apport énergétique étant supérieur, un taux de conversion plus élevé est atteignable. Les valeurs maximales de conversion sont également atteintes plus rapidement. En considérant les températures maximales de palier conseillées par les fournisseurs, on constate que la majeure partie de la réaction se produit avant 20 minutes dans le cas des pré-imprégnés de cuisson à « basse température » c'est-à-dire C et B, tandis que pour le préimprégné A il faut environ 60 minutes pour atteindre les mêmes taux de conversion : les réactivités sont donc bien différentes.

Dans le cas du préimprégné C, les deux réactions visibles en dynamique (voir Figure 2-10) ne peuvent pas être distinguées en isotherme. C'est pour cela que les mécanismes considèrent la vitesse de réaction plutôt que le taux de polymérisation.

Ces données expérimentales montrent qu'il est en réalité impossible d'arriver à une conversion totale en dessous d'une certaine température. Cette constatation devra être prise en compte lors de la modélisation. Le niveau maximal de conversion est tracé pour chaque système de résine en fonction de la température du palier isotherme sur la Figure 2-15 pour le préimprégné A, la Figure 2-16 pour le préimprégné B et la Figure 2-17 pour le préimprégné C.

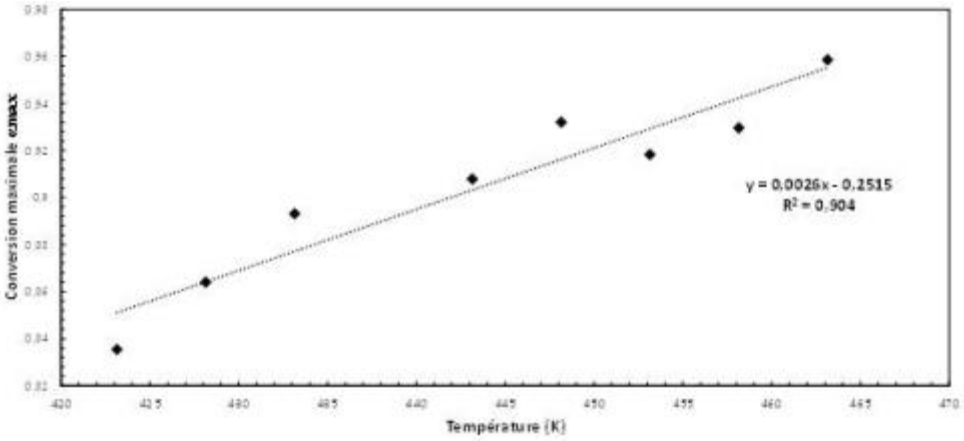


Figure 2-15. Conversion maximale en fonction de la température (isotherme) pour le préimprégné A

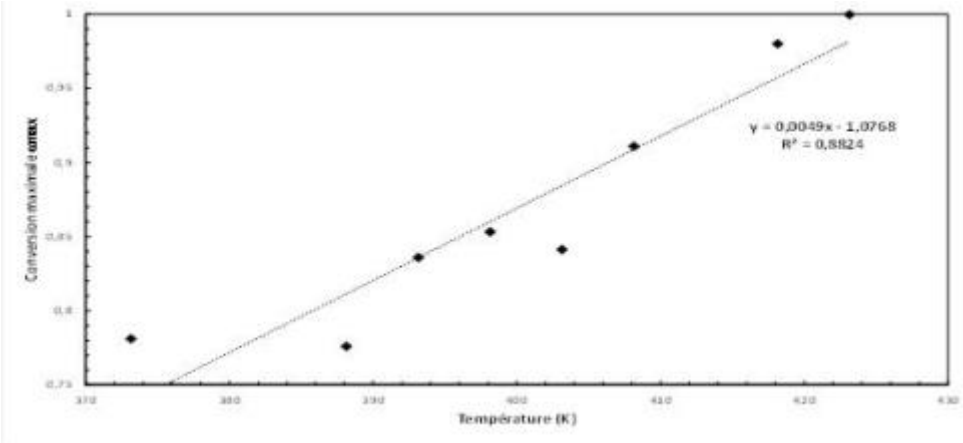


Figure 2-16. Conversion maximale en fonction de la température (isotherme) pour le préimprégné B

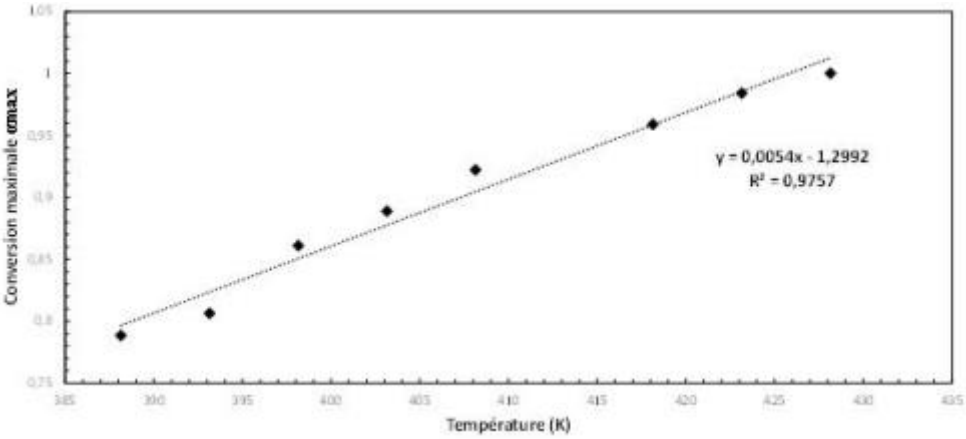


Figure 2-17. Conversion maximale en fonction de la température (isotherme) pour le préimprégné C

Ces courbes montrent que l'évolution du degré maximal de conversion α en fonction de la température de cuisson évolue de façon linéaire (M. Ivankovic, 2003)[73]. Les écarts à la linéarité sont principalement dus à la différence de degré d'imprégnation entre les échantillons prélevés sur le rouleau. En effet en pratique, les semi-produits sont fabriqués par procédé Hot-Melt, qui consiste en une dépose d'un film de résine sur des fibres à l'aide de rouleaux de façon continue, la qualité de l'imprégnation des fibres dépendant de la tension des fibres, la vitesse de déplacement de celles-ci, la pression des rouleaux et son homogénéité sur la largeur du semi-produit (B.S. Hayes, 1996)[74].

2.4. Modélisation de la cinétique de polymérisation à partir des valeurs expérimentales

Afin de disposer de modèles permettant de prédire les valeurs expérimentales le plus précisément possible, les équations de ces modèles (équations 2-6 à 2-9) ont été ajustées en considérant une variable supplémentaire : la valeur de conversion maximale, α_{max} de façon à ce que les modèles soient écrits de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{max} - \alpha)^n \quad \text{(Ordre n)} \quad (2\text{-}21)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(\alpha_{max} - \alpha)^n \quad \text{(Autocatalytique)} \quad (2\text{-}22)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(\alpha_{max} - \alpha)^n \quad \text{(Kamal Sourour)} \quad (2\text{-}23)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1\alpha^{m_1}(\alpha_{max} - \alpha)^{n_1} + k_2\alpha^{m_2}(\alpha_{max} - \alpha)^{n_2} \quad \text{(Autocatalytique bi-réactionnel)} \quad (2\text{-}24)$$

2.4.1. Modélisation de la cinétique de polymérisation en mode isotherme

Les valeurs pour chaque modélisation sont indiquées dans le tableau en annexe 1. Le modèle dont la valeur de la somme des différences au carré est la plus faible est le modèle le plus approprié au système époxyde/amine. Une fois le modèle sélectionné, et afin d'éviter que la somme des courbes ne devienne illisible, seul le modèle sélectionné est tracé aussi bien pour une valeur de α=1 que pour α=αmax. Les autres modèles sont tracés pour α=1.

La plupart des modèles cinétiques conçus ne traitent pas la vitesse en fonction du temps, mais la vitesse en fonction du taux de conversion. C'est pourquoi les courbes dα/dt=f(α) ont été tracées grâce aux valeurs expérimentales pour être comparées aux valeurs des modèles.

Pour le système C, c'est le modèle autocatalytique bi-réactionnel (équation 2-24) qui est le plus proche des valeurs expérimentales (Figure 2-18), car c'est le seul modèle qui prenne en compte l'existence de deux maximas au cours de la polymérisation, correspondant à 2 réactions distinctes. Ce dernier modèle est une application des travaux de Karkanas & Partridge (P.I. Karkanas, 2000)[5], dans lesquels la courbe de pics multiples est divisée en une somme de Gaussiennes, chacune possédant un poids W_i, ses propres valeurs de constante cinétique k_i ainsi qu'un modèle cinétique f(α) (équation 2-25).

$$\left.\frac{d\alpha}{dt}\right|_{total} = \sum_{i=1}^{n} W_i K_i f(\alpha) \quad (2\text{-}25)$$

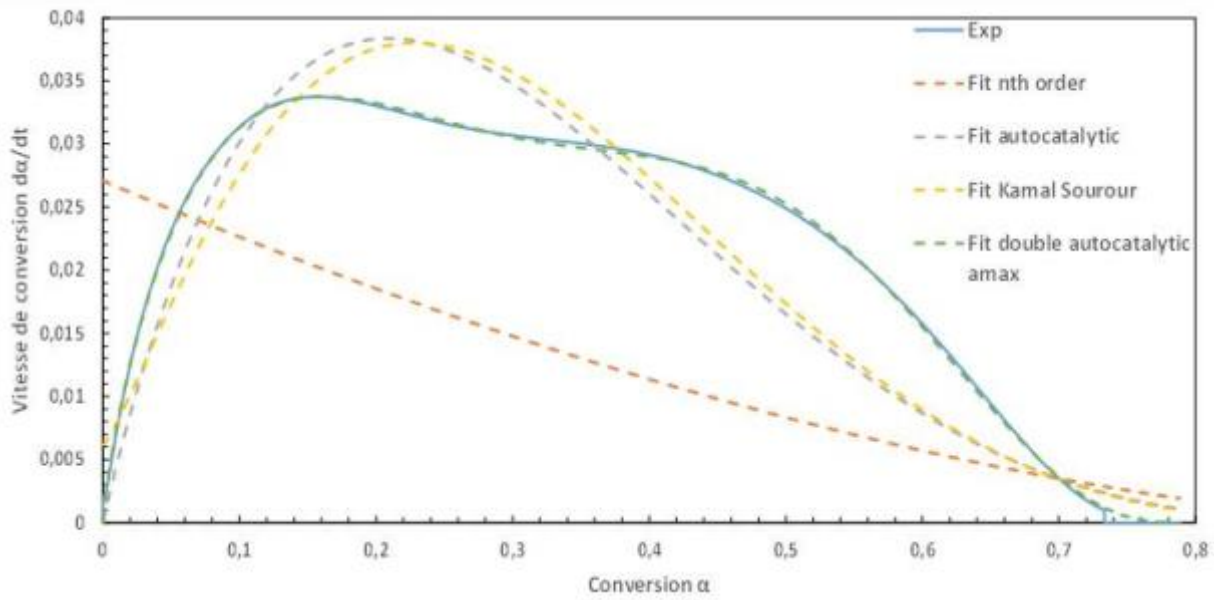


Figure 2-18. dα/dt=f(α) expérimental et modèles pour le préimprégné C (iso 115°C)

Dans le cas présent, le poids de chaque réaction est intégré dans la valeur de constante cinétique K_i.

Pour les systèmes A et B, c'est le modèle autocatalytique (équation 2-22) qui permet d'obtenir les valeurs simulées les plus proches des valeurs expérimentales (Figure 2-19 et Figure 2-20)

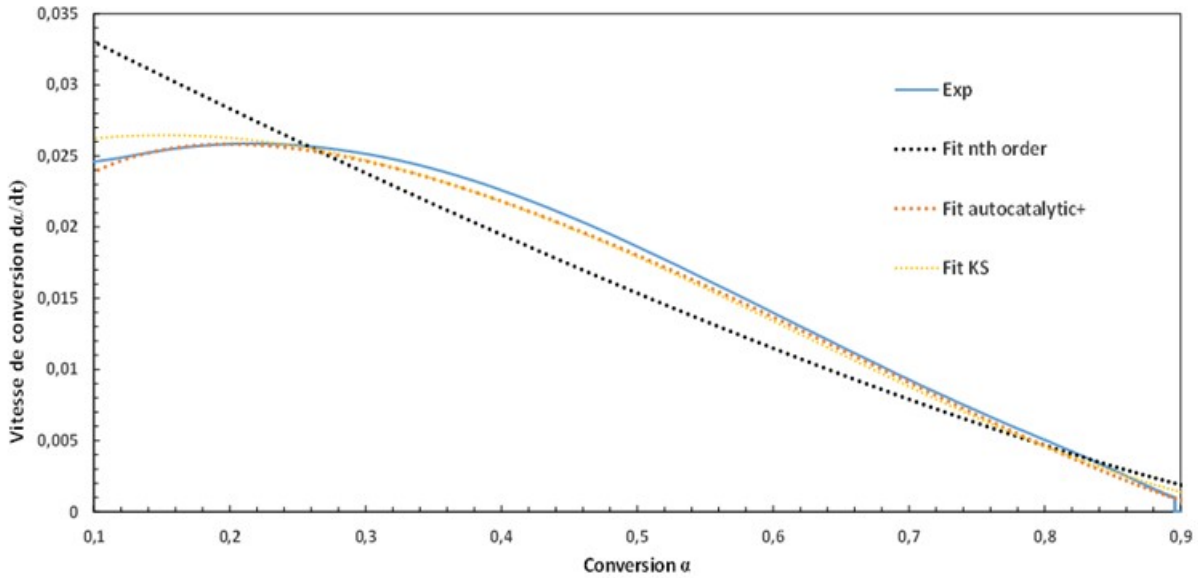


Figure 2-19. dα/dt=f(α) expérimental et modèles pour le préimprégné A (iso 170°C)

2.4.1 Modélisation de la cinétique de polymérisation en mode isotherme

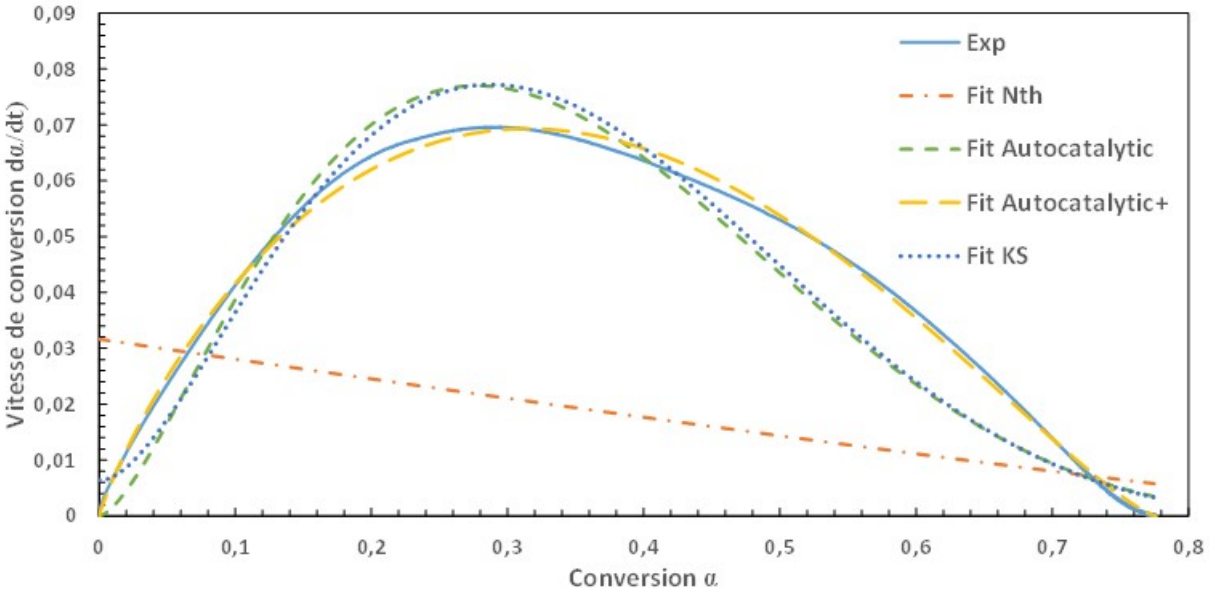


Figure 2-20. dα/dt=f(α) expérimental et modèles pour le préimprégné B (iso 115°C)

Le modèle retenu pour chaque système de résine est par la suite utilisé pour identifier les paramètres de l'équation utilisée appliquée aux autres températures des essais isothermes effectués (Figure 2-21, Figure 2-22, et Figure 2-23) et vérifier la cohérence de celui-ci sur une plage de température étendue.

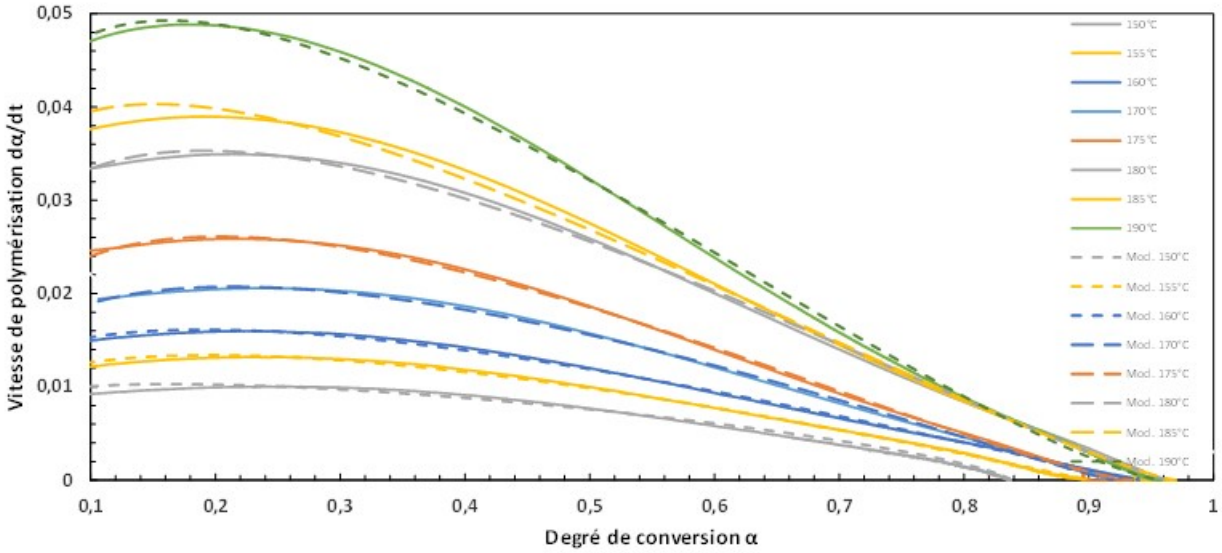


Figure 2-21. dα/dt=f(α) Courbes expérimentales et modélisations pour le préimprégné A

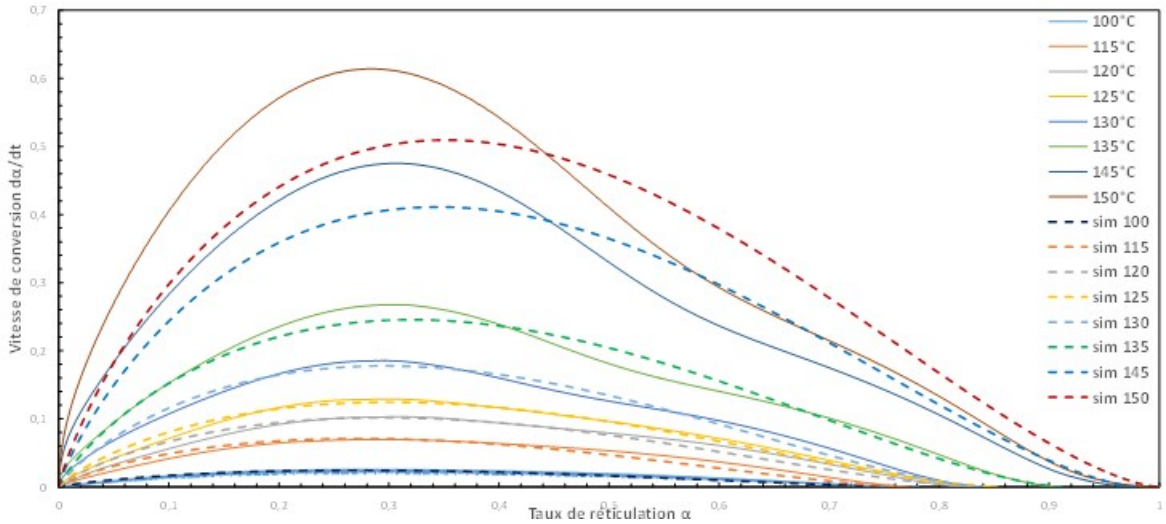


Figure 2-22. dα/dt=f(α) Courbes expérimentales et modélisations pour le préimprégné B

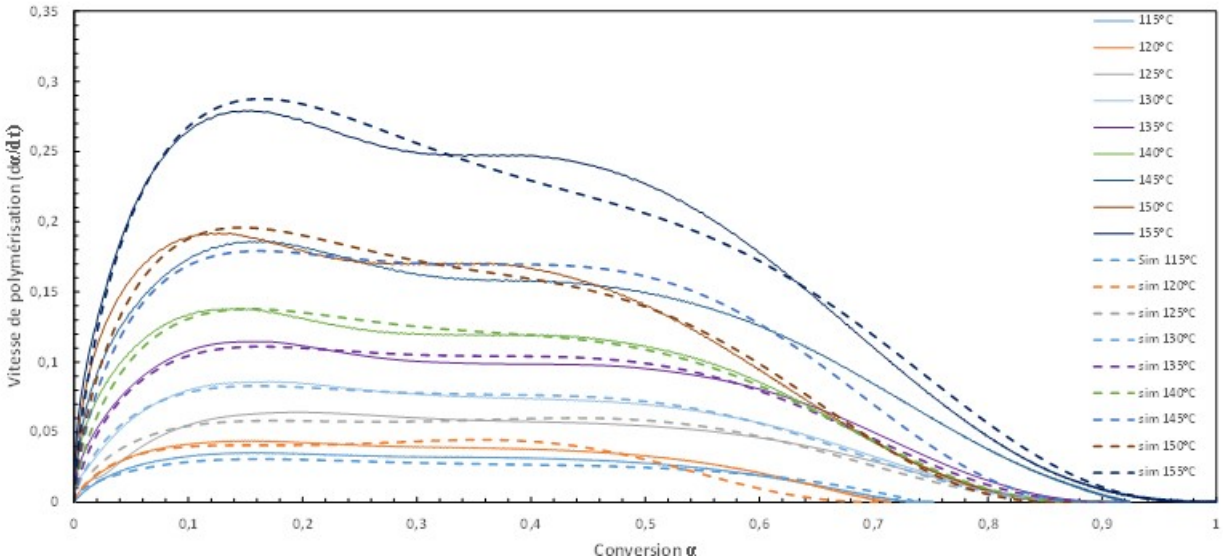


Figure 2-23. dα/dt=f(α) Courbes expérimentales et modélisations pour le préimprégné C

La comparaison de ces ensembles de courbes permet de mettre en évidence que les 3 systèmes chimiques ont un comportement cinétique différent. Dans le cas du système A, le maximum de vitesse de polymérisation dα/dt est atteint pour des taux de conversion faibles, avoisinant α=0,2 ; alors que pour le système B, possédant le même mécanisme, le maximum est atteint pour des valeurs voisines de α=0,3. On pourrait croire que le système A polymérise plus vite que le système B, toutefois dans le cas de ce dernier la valeur maximale de vitesse de polymérisation est dix fois supérieure à celle du système A.

Le système C possède quant à lui 2 maximas de réactions, chacun correspondant à une réaction se produisant très tôt (α=0,1) et l'autre plus tardivement (α=0,45).

Les modèles traduisent globalement bien le comportement expérimental, sauf dans le cas du système B pour des températures d'isotherme au-dessus de 130°C. Etant donné que la température

de cuisson préconisée par le fabricant est inférieure à 130°C, le modèle sera considéré par la suite comme valide car nous ne chercherons pas à soumettre le système B à des températures de cuisson bien supérieures à 130°C.

Une fois le modèle sélectionné, les valeurs des paramètres (voir annexe 1) sont tracées en fonction de la température afin de vérifier la cohérence de celui-ci ainsi que sa validité sur toute la plage de température. Les valeurs de m_i, n_i sont ensuite fixées car pour un système donné, l'ordre de réaction est indépendant de la température ; les valeurs fixées correspondent à la moyenne des valeurs issues des identifications précédentes.

2.4.2. Modélisation de la cinétique de polymérisation en mode anisotherme

Les valeurs obtenues dans la partie précédente peuvent être appliquées à une variation de température, à condition de définir les équations d'évolution des paramètres dépendant de la température, soit la valeur de conversion maximale αmax, obtenues précédemment, ainsi que les constantes de réaction k_i.

Dans le cas des constantes de vitesse, leur dépendance peut être tracée par la relation suivante :

$$\ln(K_i) = \ln(A_i) - \frac{E_{a,i}}{RT} \qquad (2\text{-}26)$$

En traçant les valeurs de ln(K) en fonction de l'inverse de la température, une modélisation linéaire de ces valeurs permet d'obtenir l'ordonnée à l'origine ln(A), et la pente de la droite donne la valeur d'Ea/R (Figure 2-24, Figure 2-25, Figure 2-26 et Tableau 2-2).

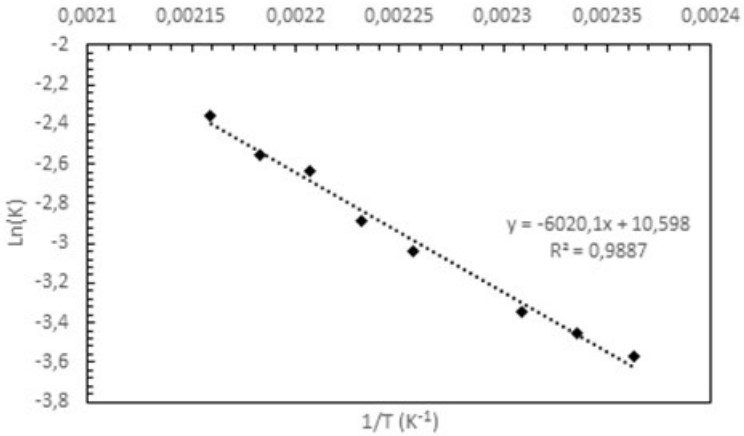


Figure 2-24. Courbe ln(K1)=f(1/T) pour le préimprégné A, modèle autocatalytique avec αmax

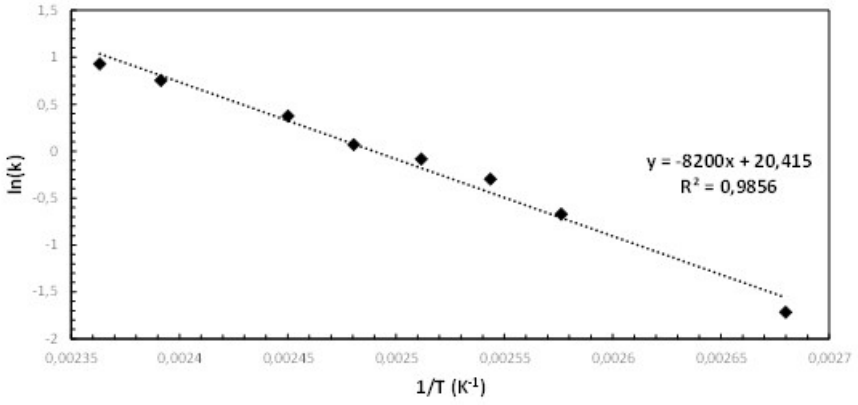


Figure 2-25. Courbe ln(K1)=f(1/T) pour le préimprégné B, modèle autocatalytique avec αmax

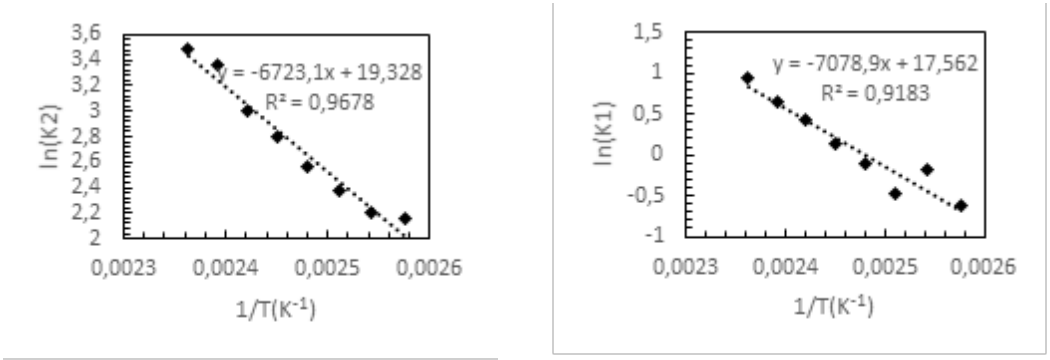


Figure 2-26. Courbes ln(K1)=f(1/T) (gauche) et ln(K2)=f(1/T) (droite) pour le préimprégné C, modèle double autocatalytique avec αmax

Constante de vitesse	Facteur pré exponentiel A	Energie d'activation Ea en J/mol
K (A)	4,01E+04	50051,11
K (B)	7,35E+08	68174,80
K_1 (C)	4,24E+07	58853,97
K_2 (C)	2,48E+08	55895,85

Tableau 2-2. Valeurs modélisées à partir des équations d'Arrhenius pour l'ensemble des préimprégnés.

Ces modélisations démontrent que c'est principalement le facteur pré-exponentiel qui régit la réactivité du système, les énergies d'activation étant très proches entre les résines de préimprégnés à cuisson « basse température » et haute température. D'après la littérature, le facteur pré exponentiel peut inclure une multitude de constantes décrivant l'état physique initial de l'échantillon, tels que des facteurs géométriques, la masse moléculaire, la densité, la stœchiométrie de la réaction chimique, l'adsorption de gaz, etc. (J. Šesták, 1971)[58].

2.4.2 Modélisation de la cinétique de polymérisation en mode anisotherme

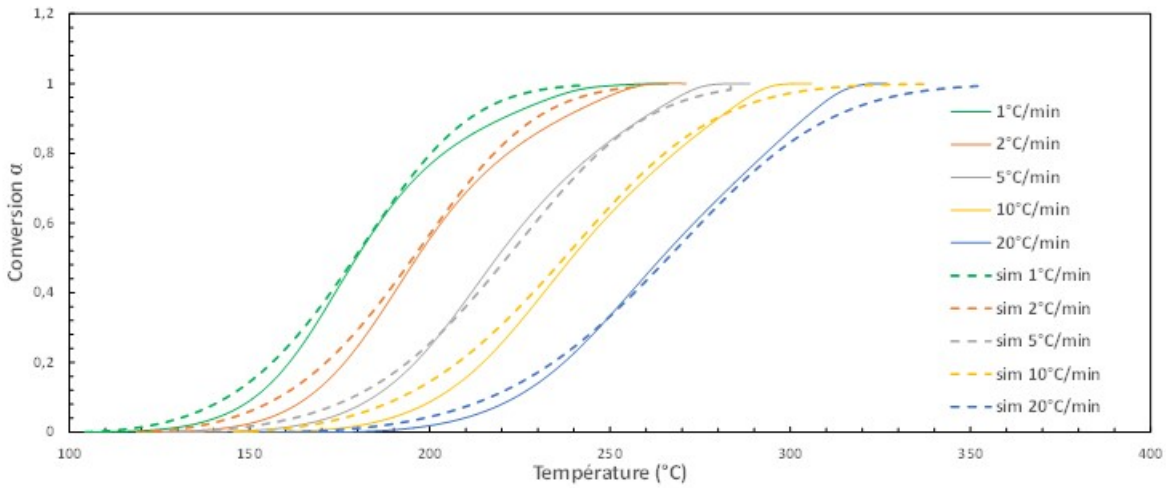


Figure 2-27. Courbes expérimentales (trait plein) et simulées (pointillés) de la conversion en fonction du temps obtenue par DSC dynamique sur le préimprégné A

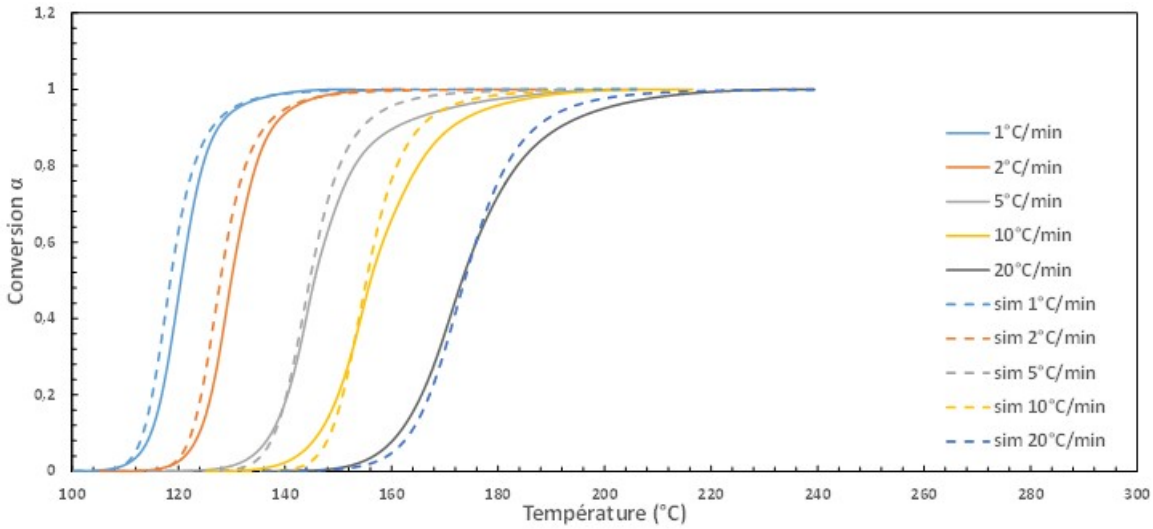


Figure 2-28. Courbes expérimentales (trait plein) et simulées (pointillés) de la conversion en fonction du temps obtenue par DSC dynamique sur le préimprégné B

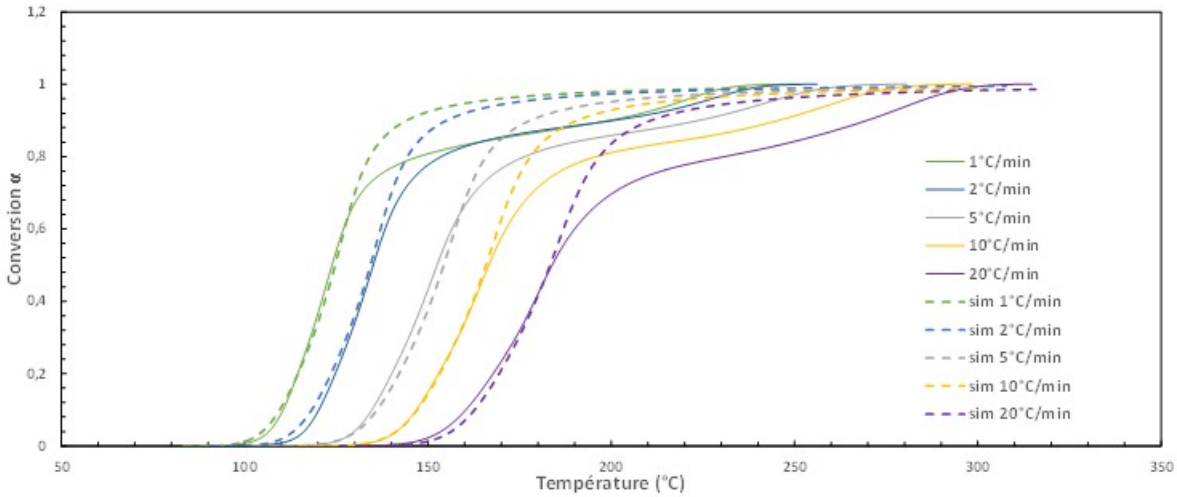


Figure 2-29. Courbes expérimentales (trait plein) et simulées (pointillés) de la conversion en fonction du temps obtenue par DSC dynamique sur le préimprégné C

La simulation de la conversion pour ce dernier préimprégné C est correcte jusqu'à des valeurs autour de 0,6, au-delà, la chute de vitesse de conversion due au passage de la première à la seconde réaction n'est pas modélisable par la méthode des paliers développée par Paris & al. (C. Paris, 2011)[6].

Une des méthodes envisageables pour simuler la conversion d'un tel préimprégné consiste à effectuer une déconvolution des pics de réaction, c'est-à-dire à simuler indépendamment chaque réaction, puis à effectuer une combinaison des deux modèles dans les intervalles considérés. Afin de modéliser un système de comportement cinétique similaire, Dunne & al. (R.C. Dunne, 2000)[75] ont appliqué une déconvolution sur les valeurs de flux de chaleur en fonction de la température, afin de modéliser indépendamment les 2 pics, puis ont effectué un couplage des 2 modèles (modèle du pic 1 seul entre la température initiale et T^A, une combinaison des deux modèles entre T^A et T^B, puis le modèle du pic 2 seul entre T^B et la température de fin de réaction) (Figure 2-30).

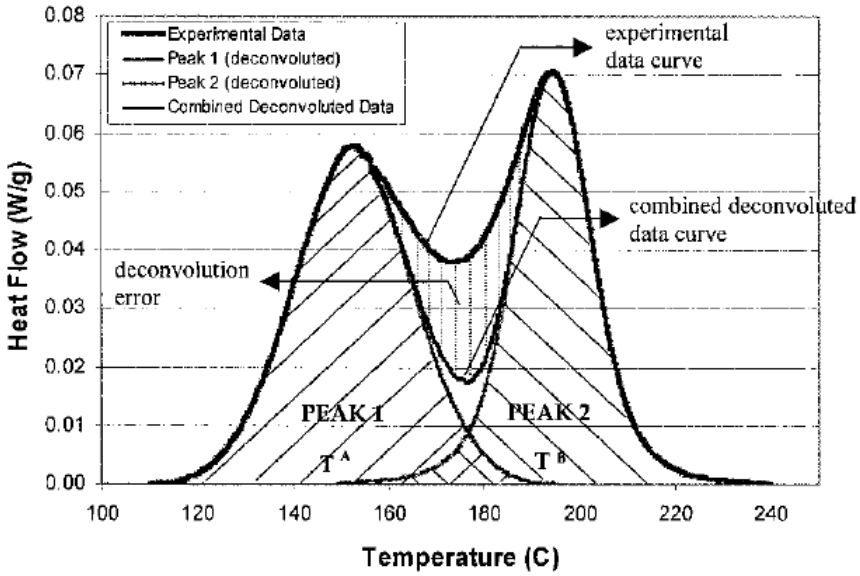


Figure 2-30. Déconvolution en 3 parties d'une courbe obtenue par analyse DSC anisotherme 2°C/min (R.C. Dunne, 2000)[75]

En conservant les mêmes valeurs de modèle autocatalytique double, il est possible d'obtenir un modèle plus approprié, pour cela il faut considérer le poids de chaque réaction (K_1/K_2), qui évolue en fonction de la température, multiplié par le rapport entre la somme des paramètres cinétiques des réactions m et n, ainsi qu'un degré d'avancement critique $\alpha_C < 1$ en dessous duquel la modélisation est valide, tel que :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1\alpha^{n_1}\left[\alpha_C - \left(\frac{K_1}{K_2} \times \frac{m_1+n_1}{m_2+n_2}\right) - \alpha\right]^{m_1} + K_2\alpha^{n_2}(\alpha_C - \alpha)^{m_2} \qquad (2\text{-}27)$$

Dans cette équation, l'homogénéité d'un point de vue mathématique est respectée puisque le rapport entre les constantes cinétiques est adimensionnel, tout comme celui entre les sommes des ordres réactionnels et les valeurs de degré d'avancement α et d'avancement critique α_C. Les valeurs de ces constantes sont déterminées par corrélation avec les valeurs expérimentales (méthode des moindres carrés). On obtient les résultats présentés sur la Figure 2-31 :

2.4.2 Modélisation de la cinétique de polymérisation en mode anisotherme

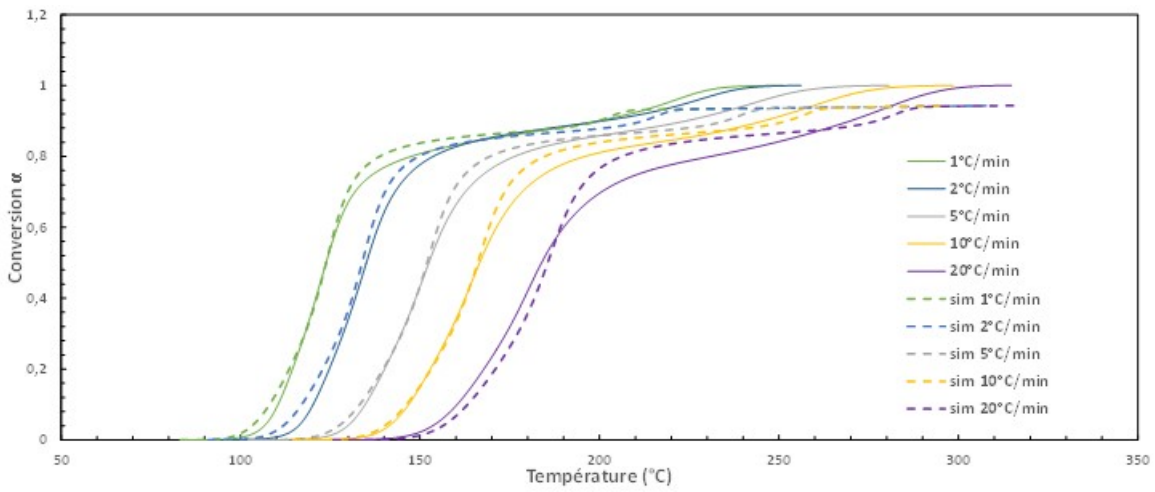


Figure 2-31. Courbes expérimentales (trait plein) et simulées (pointillés) de la conversion en fonction du temps obtenue par DSC dynamique sur le préimprégné C – Modèle corrigé

L'ajout du poids des réactions et la différenciation entre l'avancement des 2 réactions permet d'obtenir une forme de courbe similaire et très proche de celle obtenue expérimentalement. Toutefois il n'est pas possible d'obtenir une meilleure corrélation au-delà de α=0,94 sans éloigner la courbe simulée de α=f(t) de la courbe expérimentale lors de la première inflexion.

Malgré la bonne cohérence de ce modèle aux faibles vitesses de chauffe, il semblerait que plus la vitesse est élevée, plus les prédictions s'écartent des résultats expérimentaux comme le montre la Figure 2-31, ce qui pourrait être expliqué par l'existence d'une inertie thermique, même dans les proportions considérées (four de petite taille, spécimen de faible volume), proportionnelle à la vitesse de chauffe.

Concernant l'application de ce dernier modèle aux valeurs expérimentales, les vitesses de chauffe étant basses pour les procédés autoclave et Vacuum Bag Only (de l'ordre de 1°C/min), celui-ci sera considéré valide pour la suite de l'étude. Il reste toutefois à identifier si pour le cycle proposé par le fournisseur de semi-produit, la valeur maximale du taux de conversion est inférieure à la valeur maximale au-delà de laquelle le modèle n'est plus valide (α=0,94).

2.4.3. Modélisations combinées des cinétiques de polymérisation : Cas des cycles de cuisson

Afin de simuler le comportement (degré d'avancement) des préimprégnés durant les cycles de polymérisation, il est nécessaire de combiner 2 modèles : le modèle anisotherme pour la montée en température à vitesse constante (1°C/min) ; le modèle isotherme pour le palier à température constante en considérant le degré de conversion maximale en fonction de la température de chauffe.

Pour simuler l'évolution du degré de conversion en fonction de la température et du temps, un palier de temps égal à 0,0232 min correspondant à l'écart de temps expérimental entre deux mesures sur les essais conduits en DSC est sélectionné. La vitesse de conversion en fonction du temps et de la température est calculée avec le modèle correspondant, dans le cas des préimprégnés étudiés, en vérifiant qu'aux points de changement de modèle (passage entre rampe/palier et inversement) les valeurs simulées sont identiques en isotherme et anisotherme, et donc sans discontinuité sur l'ensemble du cycle de cuisson.

Dans le cas du préimprégné A, une combinaison des équations 2-22 et 2-26 donne l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Aexp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)\alpha^m(\alpha_{max}(T) - \alpha)^n \qquad (2\text{-}28)$$

Telle que α est l'intégrale de $d\alpha/dt$ entre le temps t=0 et l'instant t considéré, et tel que la valeur initiale de α soit très petite (proche de 0).

En réalité, la valeur initiale du degré d'avancement alpha n'est pas proche de 0, les préimprégnés ayant subi une étape de B-staging, c'est-à-dire une pré-cuisson rapide afin de donner de la tenue à l'ensemble fibres et matrice. Toutefois, pour nos calculs, ce degré d'avancement initial est considéré comme proche de zéro, car seule la réactivité après B-staging est observée par DSC, c'est donc un ordre apparent.

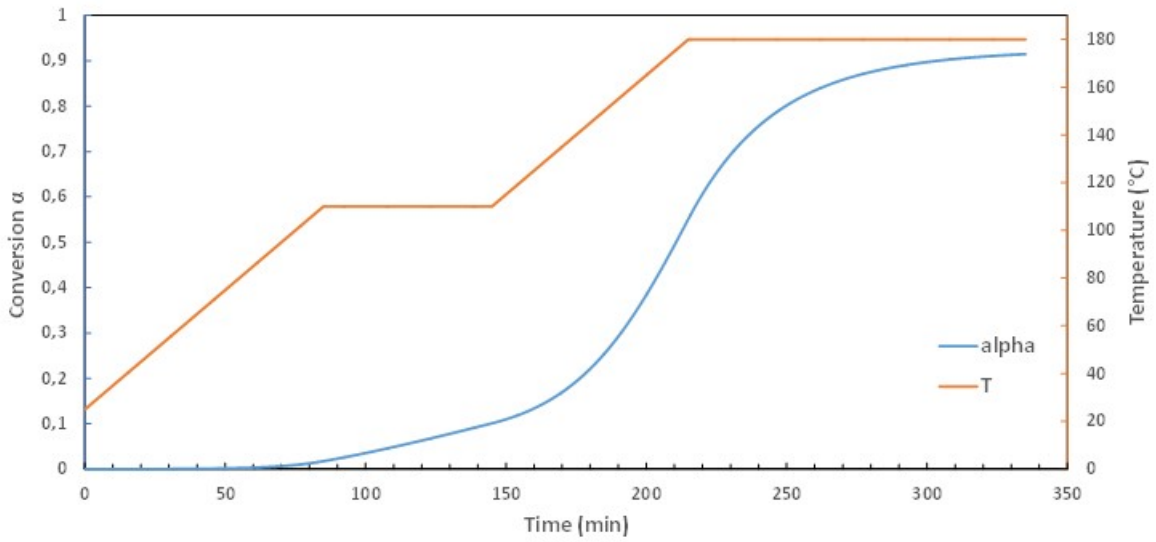


Figure 2-32. Simulation de la conversion α du cycle de cuisson recommandé par le fournisseur du préimprégné A

2.4.3 Modélisations combinées des cinétiques de polymérisation : Cas des cycles de cuisson

On constate sur la Figure 2-32 que la polymérisation ne démarre pas avant le premier palier de cuisson, et elle s'effectue majoritairement pendant la seconde montée en température. Le premier palier n'a donc pas pour objectif la réticulation, on peut alors émettre l'hypothèse qu'il est utile pour le retrait des défauts liés aux étapes de pré-cuisson (imprégnation des fibres, retrait des bulles d'air emprisonnées entre les plis, etc.) La valeur théorique de degré de conversion final apparent quant à elle est de 0,915.

Dans le cas du préimprégné B, une équation de la même forme que l'équation 2-28 est utilisée, avec les valeurs issues des simulations précédemment réalisées (Figure 2-22 et Figure 2-28).

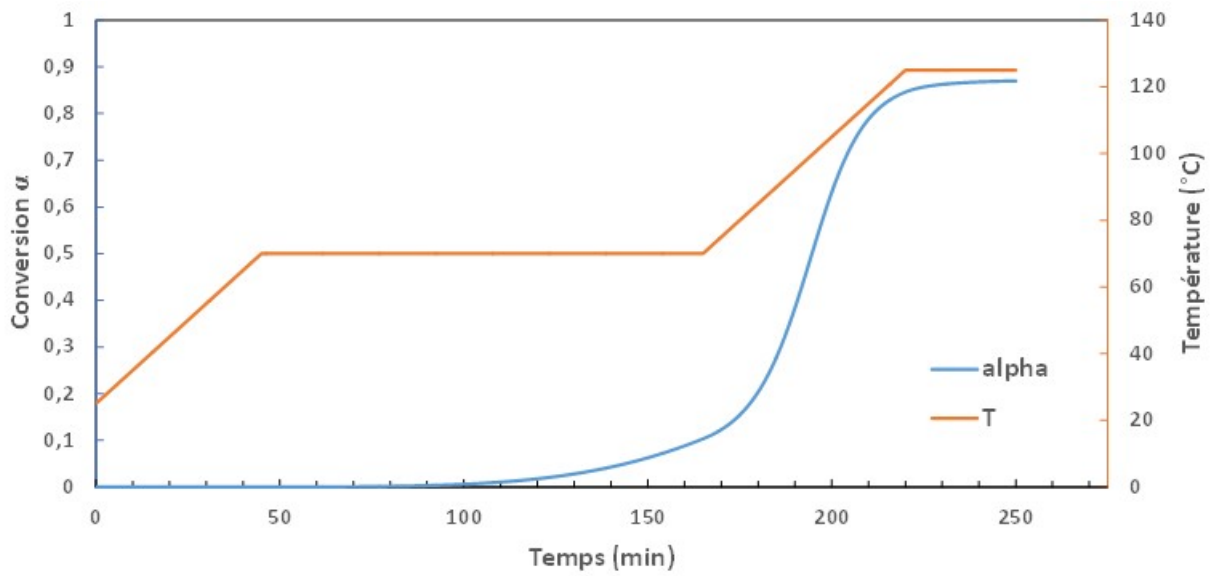


Figure 2-33. Simulation de la conversion α du cycle de cuisson recommandé par le fournisseur du préimprégné B

De la même façon que pour le préimprégné A, il n'y a presque pas de polymérisation durant le premier palier, celle-ci s'effectuant principalement durant la seconde rampe. Le degré de conversion final apparent théorique est ici de 0,873.

Dans le cas du préimprégné C, le modèle utilisé n'est pas identique dans les cas isothermes (équation 2-29) et anisothermes (équation 2-30) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 exp\left(\frac{-Ea_1}{RT}\right)\alpha^{m_1}(\alpha_{max}(T)-\alpha)^{n_1} + A_2 exp\left(\frac{-Ea_2}{RT}\right)\alpha^{m_2}(\alpha_{max}(T)-\alpha)^{n_1} \qquad (2\text{-}29)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 exp\left(\frac{-Ea_1}{RT}\right)\alpha^{n_1}\left[\alpha_C - \left(\frac{K_1}{K_2}\times\frac{m_1+n_1}{m_2+n_2}\right)-\alpha\right]^{m_1} + A_2 exp\left(\frac{-Ea_2}{RT}\right)\alpha^{n_2}(\alpha_C-\alpha)^{m_2} \qquad (2\text{-}30)$$

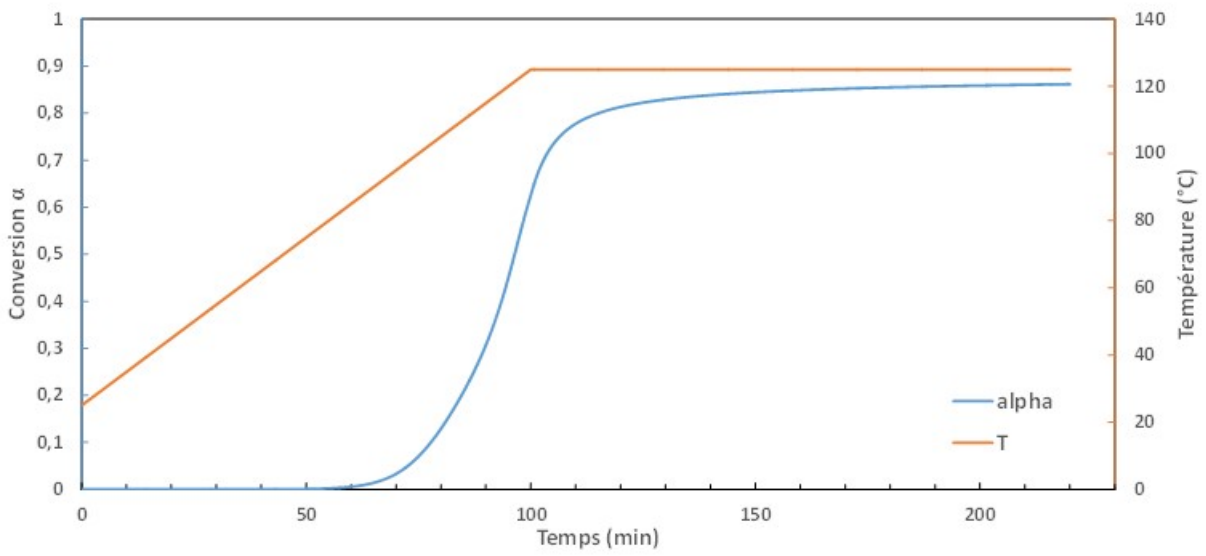


Figure 2-34. Simulation de la conversion α du cycle de cuisson recommandé par le fournisseur du préimprégné C

L'absence de palier intermédiaire dans le cycle de polymérisation recommandé par le fait que la quasi-totalité de la polymérisation s'effectue durant la montée en température. Le degré de conversion apparent théorique final est de 0,861.

Ces cycles théoriques ne sont toutefois pas directement applicables à des pièces épaisses, étant donné l'hétérogénéité en termes de gradient thermique au sein de pièces de fortes épaisseurs, dont les modifications chimiques vont engendrer de l'exothermie, des changements de conductivité thermique, de masse volumique et de chaleur spécifique (P. Olivier, 2000)[76]. Un couplage entre cinétique et thermique est donc nécessaire afin d'estimer au mieux le degré de polymérisation de pièces réelles (C. Paris, 2011)[6].

2.4.4. Vérifications expérimentales et validation des modèles

Les cycles recommandés par les fournisseurs de semi-produits ont été réalisés dans le four de la DSC. L'idée étant de cuire des échantillons de préimprégné suivant les cycles recommandés puis de comparer les valeurs de degré d'avancement ainsi obtenues expérimentalement à celles simulées (cf. partie 2.4.3), un balayage en température donne les valeurs de température de transition vitreuse (T_g) ainsi que l'enthalpie résiduelle (ΔH_{res}), permettant d'obtenir par calcul le degré de conversion α atteint à la fin du cycle.

Les résultats sont résumés dans le Tableau 2-3 ci-dessous :

PREIMPREGNE	T_G (°C)	DEGRE DE CONVERSION	DEGRE DE CONVERSION CYCLE SIMULE
A	194,94	0,895	0,915
B	138,77	0,902	0,873
C	143,68	0,854	0,861

Tableau 2-3. Valeurs de Température de transition vitreuse et de degrés de conversion réels et simulé pour l'ensemble des préimprégnés suivant les cycles recommandés par les fabricants

Les valeurs de température de transition vitreuse sont prises au début de l'inflexion (point appelé « onset ») pour l'ensemble des essais.

Les valeurs de conversion expérimentales et simulées sont relativement proches, ce qui permet de penser que les modèles appliqués sont corrects pour des échantillons de faible épaisseur qui ne présenteront pas de gradients thermiques durant leur cuisson.

Ce sont donc ces modèles qui seront utilisés pour le reste de l'étude des matériaux préimprégnés.

2.5. Transitions et état de la matière : diagrammes Temps Température Transformation

2.5.1. Transition liquide/gel : Gélification

Le travail présenté dans ce paragraphe correspond à l'étude de la gélification des systèmes cuits suivant les cycles de polymérisation recommandés par les fabricants, étudié par Vanhographe. Ceci est réalisé dans une perspective d'optimisation des cycles qui sera présenté au paragraphe 2.6.

La gélification correspond à la formation d'un réseau de masse moléculaire infinie et donnant lieu à un comportement élastique à longue distance dans le fluide macroscopique, composé d'une fraction « sol » de masse moléculaire finie et une fraction « gel » de masse moléculaire infinie dont le ratio décroit au cours de la conversion, après avoir dépassé la valeur critique correspondant à leur formation, que l'on notera α_{gel} (J. Gillham, 1987)[77].

La matrice ne pouvant pas être séparée des renforts, des essais sur rhéomètre à plateaux parallèles n'ont pas pu être réalisés. Le plus simple pour étudier l'évolution de la viscosité a été de suivre les évolutions de la rigidité de la matrice thermodurcissable avec un Vanhographe. Cet instrument applique une sollicitation en cisaillement à un assemblage de 7 plis à [0°,90°] non polymérisés, pris entre un mors moteur et un mors récepteur et que l'on va faire cuire dans le four du Vanhographe. La variation de rigidité est représentative de la viscosité, étant donné que seule la matrice permet le transfert de l'effort du mors moteur au mors récepteur de l'appareil (voir annexe 2). La valeur du point de gel (temps, température) est déterminée par la construction de tangentes en violet sur la Figure 2-35.

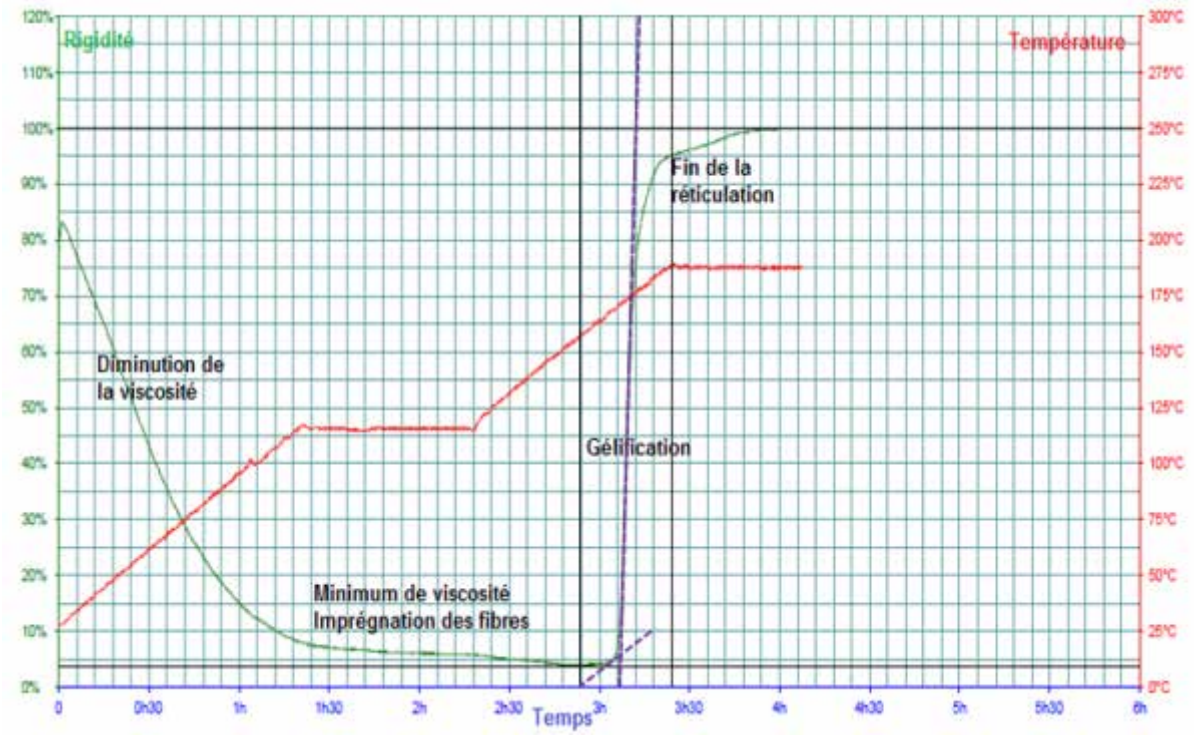


Figure 2-35. Courbes de Vanhographe : Rigidité en fonction du temps et de la température (Préimprégné A)

En comparant les valeurs de degré de polymérisation aux valeurs de rigidité obtenues par Vanhographe durant ce même cycle, il est possible de vérifier la théorie de Flory (P.J. Flory, 1953)[78] concernant le lien entre la gélification et le degré de polymérisation selon l'équation suivante :

$$\alpha_{gel} = \frac{1}{\sqrt{(fe-1)(fa-1)r}} \qquad (2\text{-}31)$$

Dans l'équation 2-31, *fa* est la fonctionnalité de l'agent réticulant (par exemple 4 pour une amine aromatique tétrafonctionnelle), *fe* est la fonctionnalité des espèces époxy et *r* est le rapport molaire entre les espèces réactives ou coefficient stœchiométrique (par exemple, dans le cas où l'on a dans des mêmes proportions molaires, soit un groupe époxyde pour un hydrogène d'amine, *r*=1).

Nous n'avons que très peu d'information sur les préimprégnés industriels support de ces travaux de thèse. De fait, un certain nombre d'hypothèses sont émises ci-après, à partir des données sur la composition obtenues auprès des fournisseurs (annexe 5).

Dans le cas du préimprégné A, en considérant que l'on est en proportions stœchiométriques, on a donc pour l'équation de Flory $r = 1$, $fe = 4$ et $fa = 2$, soit une valeur d'α_{gel} de 0,58.

Dans le cas du préimprégné B, en effectuant la même hypothèse concernant la stœchiométrie, on a donc pour l'équation de Flory $r = 1$, $fe = 2{,}66$ et $fa = 2$, soit une valeur d'α_{gel} de 0,78.

Pour les systèmes de résine C, il n'est pas possible de vérifier cette valeur puisque nous ne possédons pas d'informations sur la formulation.

Le Tableau 2-4 regroupe les valeurs obtenues par essais avec le Vanhographe (courbes en annexe 2) pour les systèmes A, B celui du préimprégné C et celles de l'équation de Flory (équation 2-29) et des simulations de l'évolution de α durant les cycles de polymérisation (Figure 2-32, Figure 2-33 et Figure 2-34).

NOM DU PREIMPREGNE	TEMPS DE GEL T_{GEL} (MIN)	TEMPERATURE DE GEL T_{GEL} (°C)	CONVERSION EQUATION FLORY	CONVERSION CYCLE SIMULE
A	192,02	166,2	0,58	0,53
B	210,29	117,6	0,78	0,80
C	80,3	121,8	-	0,51

Tableau 2-4 : Valeurs de conversion simulées au point de gel (T_{gel},t_{gel}) suivant les cycles recommandés par les fabricants de préimprégnés

On constate que les valeurs sont très proches dans le cas du préimprégné B, validant ainsi l'application de cette théorie pour ce système époxy-amine, alors que dans le cas du préimprégné A, les valeurs ne correspondent pas. On peut alors émettre plusieurs remarques sur les hypothèses faites pour expliquer cette différence :

- La stœchiométrie ne serait pas respectée dans le mélange : la résine possèderait un excédent d'espèces époxy, d'où une plus faible réactivité du système et par conséquent des valeurs maximales de vitesse de conversion plus faible que dans le cas des mélanges dont les espèces sont en quantités stœchiométriques.
- Les constantes de vitesse de polymérisation des amines primaires et secondaires k_1 et k_2 dans le cas d'un modèle basé sur l'équation Kamal Sourour, sont supposées égales dans la théorie de Flory, hors l'épaulement du pic de réaction observé par DSC anisotherme (Figure 2-8) pourrait correspondre à un décalage prononcé entre ces 2 réactions, la théorie de Flory ne serait par conséquent plus applicable.

2.5.2. Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la conversion

La relation entre la conversion (ou degré d'avancement) α et la température de transition vitreuse (T_g) est donnée par la loi de Di Benedetto (A.T. Di Benedetto, 1987)[79], qui considère que toute liaison formée correspond à une fin de chaine en moins, modifiant par conséquent la température de transition vitreuse. L'équation interprétant cette relation sous sa forme simplifiée est la suivante :

$$\frac{Tg-Tg_0}{Tg_\infty-Tg_0}=\frac{\lambda\alpha}{1-(1-\lambda)\alpha} \qquad (2\text{-}32)$$

Dans cette équation, T_{g0} est la température de transition vitreuse initiale (c'est-à-dire du semi-produit ayant subi le B-staging, avant cuisson) $T_{g\infty}$ est la température de transition vitreuse maximale que la résine puisse atteindre et λ est le rapport entre les mobilités des chaines tel que $\lambda = \frac{F_x}{F_m}$.

Afin de déterminer la température de transition vitreuse ainsi que l'enthalpie résiduelle des échantillons considérés, un balayage en température est effectué par analyse DSC, à une vitesse de 10°C/min. Les valeurs d'enthalpie résiduelle, de conversion et de température de transition vitreuse ainsi obtenues sur l'ensemble des essais isothermes réalisés dans la partie 2.3.2.2 sont en annexe 3.

Concernant le préimprégné B, les résiduels effectués par DSC anisotherme n'ont pas pu être exploités à cause d'un pic endothermique situé au milieu du pic exothermique correspondant au résiduel de polymérisation (Figure 2-36).

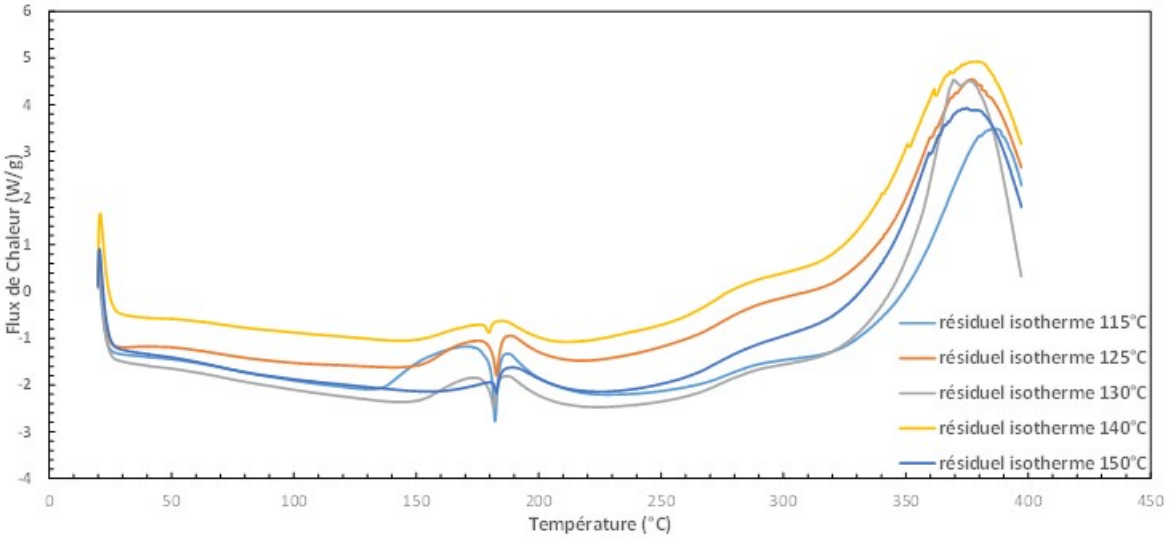


Figure 2-36. Flux de chaleur en fonction de la température, résiduels entre 115°C et 150°C, Préimprégné B

Ce pic endothermique observable à toutes les températures d'isothermes pourrait correspondre à la fonte d'un thermoplastique, dont la température de fusion serait de 182°C. L'intensité observée du pic endothermique décroit avec l'augmentation de la température d'isotherme, ce qui pourrait correspondre à un emprisonnement des chaines de thermoplastique dans le réseau réticulé, empêchant par conséquent la formation de nodules et la fonte de ceux-ci à la température de fusion du polymère.

Afin de vérifier cette hypothèse et d'obtenir les valeurs d'enthalpie résiduelle non parasitées par ce pic, des balayages résiduels ont été effectués par DSC modulée : la température évolue de façon sinusoïdale, permettant d'obtenir par découplage les contributions réversibles et non réversibles du flux de chaleur (Figure 2-37).

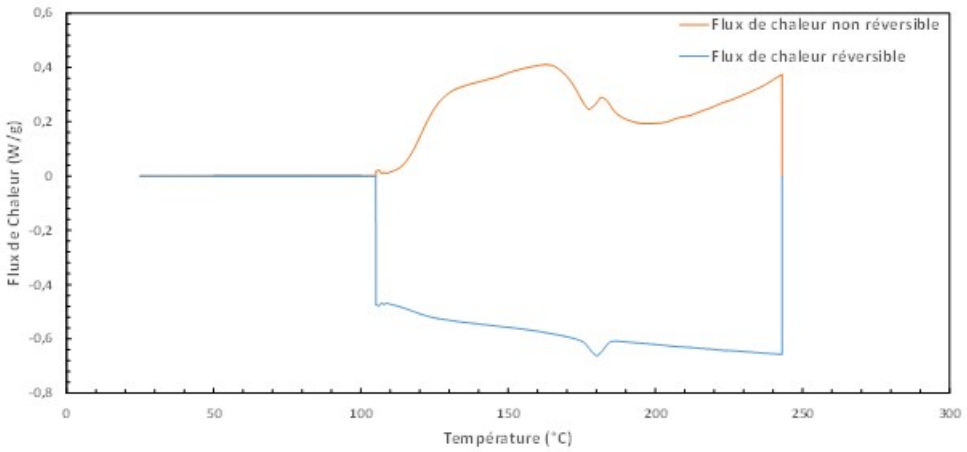


Figure 2-37. Flux de chaleur réversible et non réversible en fonction de la température, résiduel après isotherme à 100°C, B (DSC modulée, période 60s, amplitude 1°C)

En effet, dans la partie réversible du flux de chaleur (en bleu), le pic endothermique à 182°C est observé, correspondant donc bien à la fusion d'un thermoplastique. C. Paris (C. Paris, 2011)[6] a observé un phénomène semblable dans le cas du préimprégné destiné à la fabrication en autoclave M21/T700, possédant des particules de thermoplastique.

Concernant les températures de transition vitreuse initiales, celles-ci sont déterminées à partir des essais réalisés dans la partie 2.3.2.1 (Figure 2-8, Figure 2-9 & Figure 2-10). Les valeurs du modèle de Di Benedetto sont récapitulées ci-dessous (Tableau 2-5).

NOM DU PREIMPREGNE	TG_0 (°C)	TG_∞ (°C)	Λ
A	9,24	248,92	0,46
B	-2,01	153,91	0,71
C	-2,14	216,54	0,55

Tableau 2-5. Valeurs des paramètres selon le modèle de Di Benedetto pour l'ensemble des préimprégnés

Les valeurs de l'équation 2-32 pour le préimprégné C sont très proches des valeurs obtenues par Msallem & al. (Y.A. Msallem, 2008)[80] (Tg_∞=215°C, λ=0,551, Tg_0=-4,15°C) sur un système thermodurcissable différent, tandis que le préimprégné A se rapproche plus du préimprégné M21/T700 étudié par Paris & al. (C. Paris, 2011)[6] (Tg_∞=215,5°C, λ=0,4792, Tg_0=2°C).

L'application de l'équation de Di Benedetto permet alors de déterminer les valeurs de température de transition vitreuse pour n'importe quel cycle de cuisson, du moment que le degré de conversion α est connu. Dans le cas des cycles recommandés par les fournisseurs, les valeurs de Tg des systèmes A, B et C sont respectivement 208,64°C, 127,39°C et 166,91°C.

L'écart entre les valeurs de température de transition vitreuse et température de cuisson est expliqué par Gillham & al. (J.K. Gillham, 1983)[81] comme étant dû au contrôle par diffusion de la cinétique de réaction après la vitrification du système. Ce phénomène de vitrification, combiné à la gélification et à la dégradation permet de définir le comportement chémorhéologique des préimprégnés via la construction de diagrammes Temps Température Transformation.

2.5.3. Construction du Diagramme TTT Dynamique

A l'aide du Vanhographe, il est possible d'obtenir les points de gel pour différentes vitesses de chauffe relativement lentes (entre 0,5 et 2°C/min) comme exposés sur la Figure 2-35, la somme de ces points permet de tracer la courbe de gélification du système. En combinant ces résultats aux valeurs des pics de dégradation obtenues par DSC anisotherme (obtenues aux maxima des pics exothermiques après 300°C de la Figure 2-8, la Figure 2-9 et de la Figure 2-10), il est possible de tracer les ébauches de diagramme Temps Transformation Température pour chaque système. De façon générale, les diagrammes TTT se tracent en fonction du logarithme du temps, dans le cas présent il a été décidé de les tracer en fonction du temps en minutes. Cela se justifie par le fait que nous n'avons des points expérimentaux que sur une plage de temps relativement restreinte.

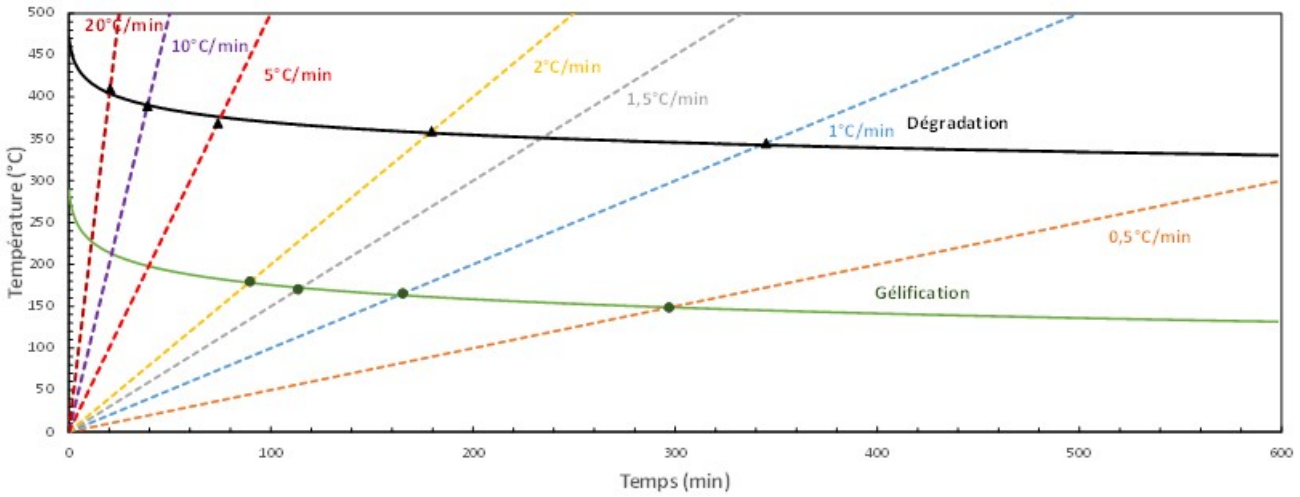


Figure 2-38. Diagramme TTT Dynamique pour le préimprégné A

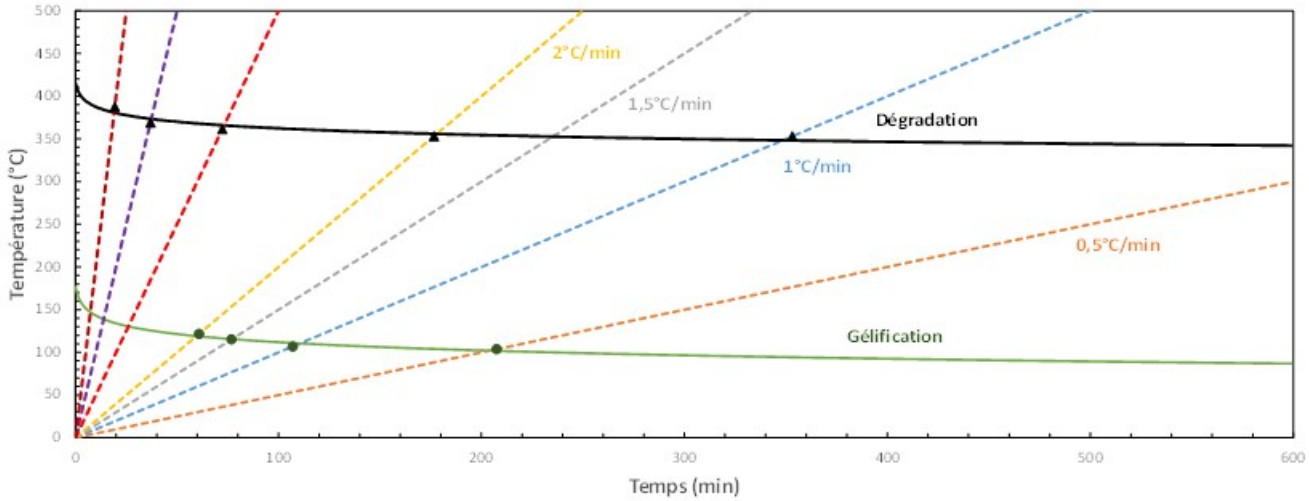


Figure 2-39. Diagramme TTT Dynamique pour le préimprégné B

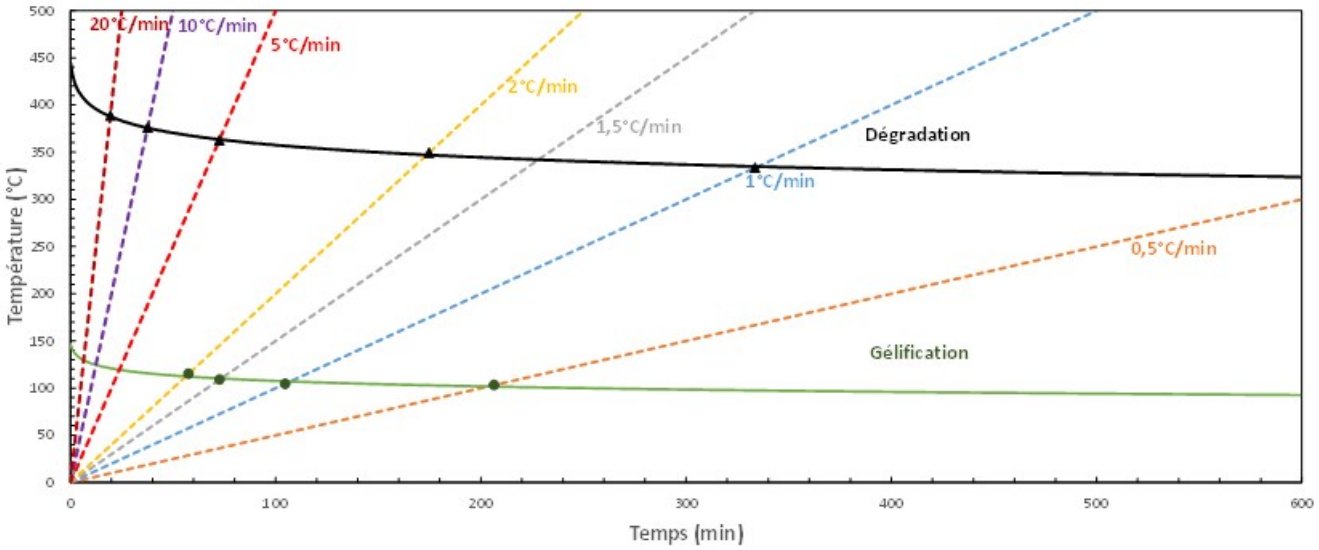


Figure 2-40. Diagramme TTT Dynamique pour le préimprégné C

2.6. Optimisation de cycles de cuisson

2.6.1. Critères de sélection du cycle

Les cycles de cuisson (voir partie 1.3.1) sont non seulement déterminants pour l'obtention de pièces de hautes performances, mais ils sont également cruciaux dans la définition de l'ensemble des étapes de fabrication. Afin de se placer dans un contexte industriel, il est important de définir les cycles au-delà des considérations réactionnelles, en prenant en compte notamment la viscosité et la gélification.

Le contrôle de la viscosité et du phénomène de gélification en fonction des conditions de température dans l'obtention d'une pièce sans défauts, sont au cœur de la qualité de la consolidation. D'abord on pense à l'imprégnation des fibres, au fluage contrôlé permettant l'extraction des défauts (notamment les porosités) par advection. Ensuite vient la gélification du réseau macromoléculaire 3D qui est liée aux conditions de température appliquées et peut avoir – si elle se produit de façon inhomogène dans le volume considéré – un effet sur les propriétés mécaniques des stratifiés. Une inhomogénéité de la gélification sur l'ensemble du volume d'une pièce peut être provoquée par de l'inertie thermique, par une forte exothermie ou encore un apport de chaleur lui-même inhomogène dans l'outil de production utilisé (une étuve par exemple).

2.6.2. Temps de gel, fluage de la résine, taux de conversion maximal

La viscosité ne pouvant pas être étudiée directement sur le préimprégné sans en extraire la résine (et par conséquent modifier la réactivité du fait du chauffage que nous devrions appliquer au préimprégné afin d'abaisser la viscosité pour extraire la résine par compression), les paramètres de temps de gel et de fluage de la résine sont par conséquent étudiés grâce à une méthode expérimentale différente et développée pour l'étude des préimprégnés. La courbe de viscosité du préimprégné est toutefois disponible dans les données fournies par le fournisseur de semi-produit (Figure 2-41).

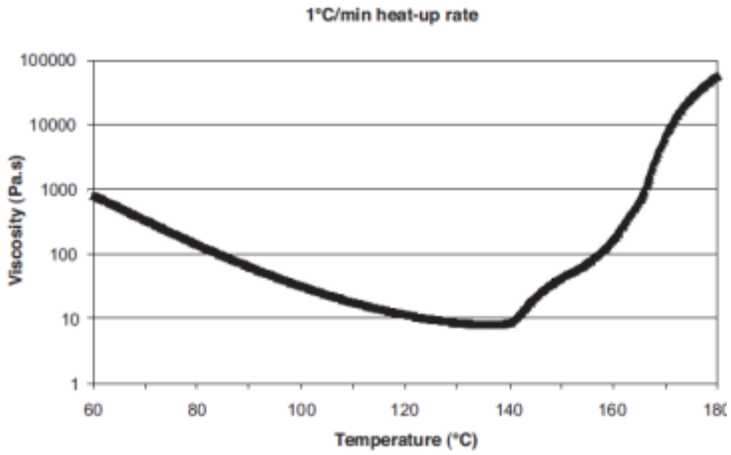


Figure 2-41. Courbe de viscosité en fonction de la température à 1°C/min pour la résine du préimprégné A

L'essai de vanhographe (principe de fonctionnement expliqué dans la partie 2.5.1 et détaillé en annexe 2) réalisé en respectant le cycle de cuisson recommandé par le fournisseur démontre que, dans le cas de ce cycle, la gélification se produit dans la seconde rampe de température, or, afin de limiter l'inhomogénéité de la gélification, l'idéal serait de déplacer celle-ci sur le premier palier isotherme.

La vitesse de chauffe est bien entendu modifiable dans le cas du procédé VBO. Cependant les capacités des étuves industrielles avec chauffage par résistances électriques donne des capacités de vitesse de rampe relativement restreintes (environ entre 0,5 et 5°C/min). De fait dans nos travaux celle-ci est conservée à 1°C/min. C'est donc la température de palier qui est modifiée afin de déplacer la gélification (voir Tableau 2-6 et Tableau 2-7).

A 1°C/MIN	TEMPERATURE DE PALIER (°C)	TEMPS DE GEL (min)	TEMPS SUR LE PREMIER PALIER (min)
	110	384	299
	120	281	186
	140	160	45
	160	137	2
	180	141	N/A

Tableau 2-6. Temps de gel en fonction de la température de premier palier pour le préimprégné A

B 1°C/MIN	TEMPERATURE DE PALIER (°C)	TEMPS DE GEL (min)	TEMPS SUR LE PREMIER PALIER (min)
	85	150	90
	95	118,5	48,5
	100	97,5	22,5
	110	87	2
	115	74	N/A
	125	83	N/A

Tableau 2-7. Temps de gel en fonction de la température de premier palier pour le préimprégné B

L'objectif étant de déplacer la gélification à des temps plus courts, tout en conservant un temps sur le premier palier, ou temps de fluage, relativement long, le choix s'est porté sur les températures de palier dont le temps de gel se situe aux 3/4 de la durée totale du palier. Pour le préimprégné A, le palier est donc déplacé à 140°C, et pour le préimprégné B, celui-ci est déplacé à 85°C.

Dans le cas du préimprégné C ne possédant pas de palier intermédiaire, la même méthodologie permet d'obtenir une valeur de palier de 85°C pendant un temps total de 120 minutes, la gélification se produisant sur ce premier palier à 108 minutes, puis à la fin des 120 minutes, le préimprégné est chauffé à 1°C/min jusqu'à 132°C, le second palier d'une durée réduite à 60 minutes.

2.6.2 Temps de gel, fluage de la résine, taux de conversion maximal

Les courbes de Vanhographe correspondant à chacun de ces cycles sont les courbes ci-dessous (Figure 2-42, Figure 2-43 et Figure 2-44), la construction liée à la détermination du temps de gel apparait en violet sur la Figure 2-42.

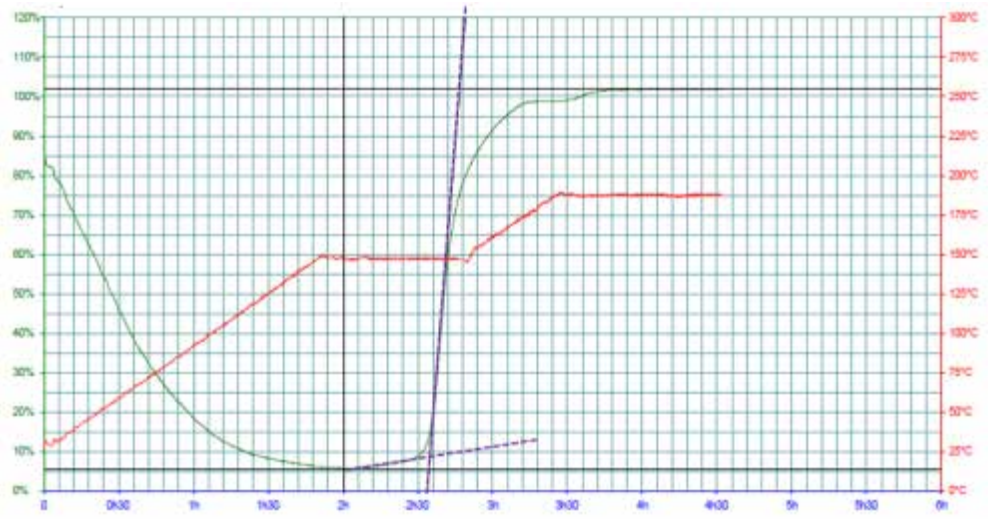


Figure 2-42. Courbe de Vanhographe du préimprégné A – cycle optimisé

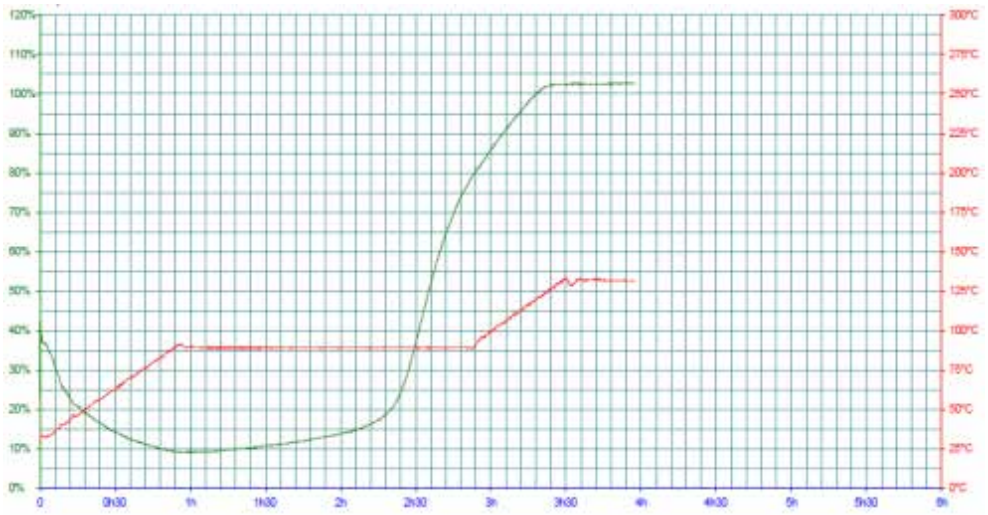


Figure 2-43. Courbe de Vanhographe du préimprégné B – cycle optimisé

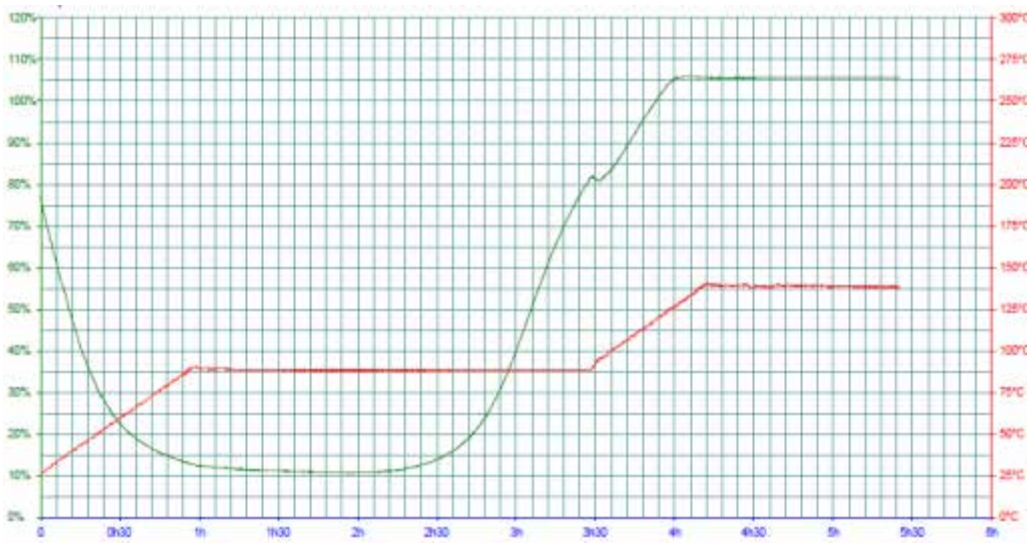


Figure 2-44. Courbe de Vanhographe du préimprégné C – cycle optimisé

Etant donné que les températures de premier palier sélectionnées pour l'optimisation sont supérieures aux températures de premier palier des cycles recommandés, et dans le cas du préimprégné C, correspondant à un ajout d'un palier supplémentaire, les degrés de polymérisation achevés devraient être proches étant donné la dépendance de la température de cuisson sur la conversion (Figures alphamax=f(T) partie 2.3.2.2).

Il reste toutefois à vérifier que ce changement de cycle n'a pas pour effet la modification de l'architecture du réseau réticulé, qui pourrait par conséquent modifier les propriétés mécaniques finales des pièces fabriquées avec ces cycles optimisés.

2.6.3. Densité de réseau – Analyse Mécanique Dynamique

Le moyen expérimental sélectionné pour comparer l'effet des cycles de cuisson sur le réseau réticulé est l'analyse mécanique dynamique (ou DMA), étant donné qu'il est possible d'accéder à la manifestation mécanique de la transition vitreuse par sollicitation en traction de la matrice, dont la contrainte va dépendre de la température (vitesse de chauffe) ainsi que de la fréquence de l'effort sinusoïdal appliqué. L'état de la matière au-delà de la transition vitreuse est défini par Pascault & al. (J.P. Pascault, 2002)[82] comme étant un état caoutchoutique, engendré par la mobilité des chaines entre les nœuds de réticulation empêchant l'écoulement liquide de celles-ci.

Ce sont les valeurs de dissipation du module de traction, nommé tanδ et mesurables de façon précise par DMA, qui permettent d'obtenir les valeurs liées aux différents types de mouvements à l'échelle moléculaire. Le principal élément pouvant être déduit des courbes tanδ = f(ω,T) est la température de transition T_α provenant du pic α pouvant être associé à la température de transition vitreuse Tg.

Dans le cas d'un stratifié de 12 plis du préimprégné A drapés à 0° d'après le cycle recommandé, sollicité en traction à 3 différentes fréquences (1, 5 et 10 Hz), la température T_α observée est comprise entre 170°C et 180°C, soit extrêmement proche de la température de cuisson du

préimprégné. Les écarts entre valeur de pic pour les différentes fréquences sont dus au fait qu'aux hautes fréquences, les relaxations associées à la transition vitreuse ont plus de mal à suivre l'effort mécanique, par conséquent l'échantillon apparait plus rigide, le pic apparait également plus large et d'intensité moins élevée à cause de l'élargissement du spectre de la relaxation (J.D. Menczel, 2008)[83] (Figure 2-45).

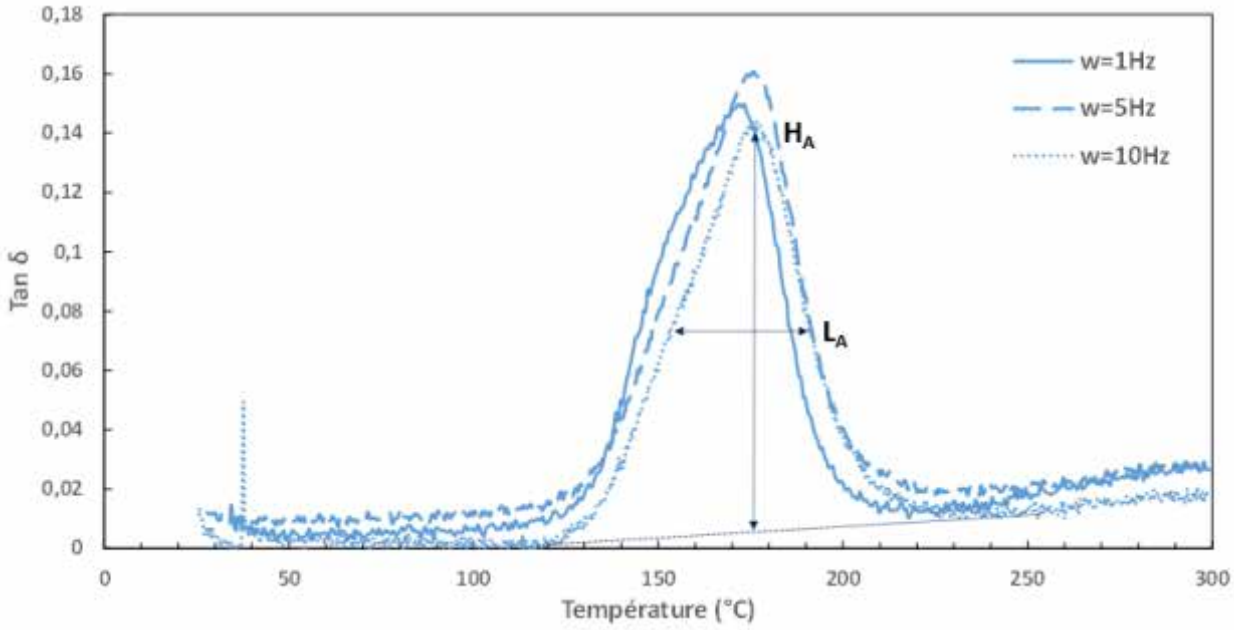


Figure 2-45. Courbes tan δ=f(T) en fonction de la température et de la fréquence pour le préimprégné B – cycle recommandé par le fournisseur

Deux méthodes d'interprétation des valeurs de Tan δ et du module réel de traction E' ont été utilisées. La première par mesure de la densité par corrélation avec le module réel au plateau caoutchoutique (K. Hoffman, 1990, G. Levita, 1991)[60, 84] et la seconde par interprétation du pic de transition α (J.P. Pascault, 2002, C. Paris, 2011)[82, 6].

La masse moléculaire moyenne entre les nœuds de réticulation peut être calculée en utilisant la théorie de l'élasticité caoutchoutique :

$$\overline{M_C} = \frac{3.\rho.R(T_\alpha+50°C)}{E'_{Ta+50}}\phi \qquad (2\text{-}33)$$

Où ρ est la densité du matériau, ϕ le facteur de front que l'on assume comme étant égal à 1 et E'_{Ta+50} le module réel du matériau dans l'état caoutchoutique à l'équilibre, que l'on estime atteint 50°C après la transition T_α. La densité de réticulation μ est calculée par Levita & al. (Levita, 1991) par la relation suivante, utilisant le nombre d'Avogadro N :

$$\mu = \frac{dN}{1{,}5\overline{M_C}} \qquad (2\text{-}34)$$

Pascault & al. (J.P. Pascault, 2002)[82] ont introduit la largeur de pic à mi-hauteur L_A et la hauteur de pic H_A (voir construction sur la Figure 2-45 pour la courbe ω=10Hz) comme étant liées à l'homogénéité du réseau et à la mobilité des chaines respectivement. Plus la largeur de pic à mi-hauteur est élevée,

c'est-à-dire plus le spectre de la relaxation est large, plus le réseau est hétérogène. La hauteur de pic quant à elle est croissante avec l'amplitude de mouvement des chaines macromoléculaires.

Les valeurs de densité, de largeur et de hauteur de pic de transition α pour les cycles recommandés et optimisés des préimprégnés A et B sont récapitulées dans le Tableau 2-8 et le Tableau 2-9 respectivement.

	CYCLE	TAN Δ (°C)	E' A TG+50°C (MPA)	H_A	L_A	MC	µ*10E-20
A 10 HZ	**Reco**	239,6	388	0,35	31,3	43,8	110,9
	Opt	244,5	452	0,29	32,4	37,9	128,1
A 5 HZ	**Reco**	238,0	348	0,38	34,6	48,7	99,8
	Opt	240,2	345	0,37	36,6	49,3	98,5
A 1 HZ	**Reco**	232,4	329	0,28	38,7	50,9	95,3
	Opt	234,2	364	0,35	35,2	46,2	105,1

Tableau 2-8. Valeurs obtenues par DMA sur des éprouvettes sollicitées en traction fabriquées à partir du préimprégné A – cycle recommandé par le fournisseur et cycle optimisé

	CYCLE	TAN Δ (°C)	E' A TG+50°C (MPA)	HA	LA	MC	µ*10E-20
B 10 HZ	**Reco**	177,0	703	0,14	37,7	21,47	222,5
	Opt	173,8	767	0,15	36,4	19,55	244,3
B 5 HZ	**Reco**	176,4	681	0,15	42,1	22,14	215,8
	Opt	173,8	663	0,15	52,2	22,62	211,2
B 1HZ	**Reco**	172,3	624	0,14	40,3	23,96	199,3
	Opt	166,6	713	0,14	49,4	20,73	230,4

Tableau 2-9. Valeurs obtenues par DMA sur des éprouvettes sollicitées en traction fabriquées à partir du préimprégné B – cycle recommandé par le fournisseur et cycle optimisé

Plusieurs remarques peuvent être effectuées à partir de ces résultats :

- Les densités de réseau sont très différentes entre les deux matériaux, il y a plus de molécules entre les nœuds de réticulation dans le préimprégné B, de masse moléculaire inférieure, et probablement de dimension également inférieure,
- L'intensité du pic α n'est pas exploitable entre les cycles recommandés et optimisés dans le cas du préimprégné A, étant donné qu'il n'existe pas de tendance claire entre les fréquences. Dans le cas du préimprégné B, l'augmentation de la mobilité des chaines coïncide avec l'augmentation du nombre de molécules entre 2 nœuds, la polymérisation ayant lieu à plus haute température durant le premier palier, il est possible que l'étape correspondant à l'élongation des chaines soit favorisée par l'énergie apportée, avant la création de liaisons entre les chaines.
- Le fait que la largeur à mi-hauteur du pic α soit quasi-identique pour tous les cycles et toutes les fréquences dans le cas du préimprégné B laisse penser que la réticulation du réseau est influencée par la présence de particules dispersées dans la matrice, offrant une

« microstructure » à la réticulation. La largeur à mi-hauteur du pic α n'est que peu affectée par les différents cycles pour le préimprégné A, l'inexistence de tendances dans ce cas également permet de penser que les écarts de mesures sont dus à un manque de reproductibilité des mesures.

- Les modules au plateau caoutchoutique sont plus élevés dans le cas des cycles optimisés, pour les deux résines, pour les fréquences 1Hz et 10Hz.

2.7. Conclusion du chapitre

Les préimprégnés conçus pour une cuisson à basse température ne possèdent pas de mécanismes particuliers différents des préimprégnés à cuisson à haute température, toutefois une pluralité de réactions peut donner lieu à l'apparition d'un mécanisme spécifique.

Dans le cas des préimprégnés A et B, c'est l'application d'un modèle autocatalytique qui permet de correspondre au mieux aux valeurs expérimentales obtenues par les essais isothermes et anisothermes en Calorimétrie Différentielle à Balayage.

Dans le cas du préimprégné de C, la pluralité de réactions chimiques bien séparées n'a été simulable que par l'utilisation d'un modèle autocatalytique doublé, différent en conditions isothermes et en anisothermes, où a été ajouté un terme adimensionnel considérant l'évolution du poids des constantes cinétique en fonction de la température.

Le couplage de ces modèles permet de prédire de façon précise le comportement cinétique de pièces minces fabriquées à partir des préimprégnés étudiés pour n'importe quel cycle considéré. Ces résultats combinés aux diagrammes TTT permettront par la suite d'étudier les paramètres du procédé hors-autoclave tout en ayant une idée précise de l'état de la matrice à n'importe quel instant.

La présence de charges sous forme particulaire a pu être mise en évidence par calorimétrie et par microscopie optique sur le préimprégné B, toutefois l'influence de ces charges sur la cinétique de réaction n'a pas pu être mise en évidence, la matrice et les particules ne pouvant être séparées à partir du semi-produit.

Un cycle de cuisson respectant les critères de sélection a été défini avec succès grâce au suivi de la réponse en cisaillement d'un stratifié en cuisson par Vanhographe. La réticulation de la matrice n'est que très peu affectée par le changement de température de premier palier lors du cycle de cuisson. D'autres phénomènes tels que la qualité de la consolidation, le retrait chimique pouvant entrainer un retrait mécanique, la présence de porosités par le manque d'imprégnation des fibres ou bien par évaporation de volatils, devront être considérés avant d'approuver le changement de cycle de cuisson.

Pour cela, il serait intéressant d'avoir une idée précise des mouvements de la matrice lors du procédé de cuisson, notamment ses effets sur la qualité de l'extraction de l'air au sein des laminés fabriqués par procédé Vacuum Bag Only

Chapitre 3

Analyse et caractérisation des porosités dans le composite par Tomographie à rayons X

3.1. Défauts et analyse de la santé matière de pièces composite ..... - 85 -

3.2. Partie expérimentale : Analyse du procédé de pré-compactage ..... - 92 -

3.3. Partie expérimentale : Analyse du procédé de fabrication (Vacuum Bag Only) ..... - 101 -

3.4. Restriction de l'extraction de l'air : effets sur la porosité de plaques composite ..... - 114 -

3.5. Conclusions sur l'analyse et la caractérisation des porosités ..... - 118 -

3. Analyse et caractérisation des porosités dans le composite par Tomographie à rayons X

3.1. Défauts et analyse de la santé matière de pièces composite

Comme indiqué dans le chapitre 1 dédié à l'étude bibliographie, les défauts engendrés au cours des phases de fabrication au sein des pièces composites peuvent être de plusieurs natures :

Des contraintes résiduelles qui sont le propre des matériaux composites. Elles peuvent avoir plusieurs origines que le lecteur trouvera synthétisées dans la référence (P. Olivier, 2005)[85] :

- Des poches de résine non renforcées qui constituent des hétérogénéités et sont liées aux phénomènes de compactage et d'écoulement de résine dans le réseau fibreux. La plupart du temps de telles hétérogénéités se trouvent dans des jonctions/courbures où les fibres ne peuvent pas accéder ou sont déplacées lors des phases de compactage),
- De la porosité provoquée par de l'humidité, une mauvaise imprégnation des fibres, ou bien de l'air emprisonné entre les plis n'ayant pas pu s'échapper durant le pré-compactage et le cycle de cuisson.

L'absence de pression additionnelle sur le stratifié lors de la cuisson par procédé Vacuum Bag Only par rapport au procédé autoclave augmente la sensibilité des stratifiés mis en œuvre à la création de porosités. Plusieurs auteurs (J-M. Tang, 1987 ; F.Y.C. Boey, 1990 ; P. Olivier, 1995 ; L. Liu, 2006)[86, 87, 41, 88] ont mis en avant l'importance de la pression durant la cuisson en autoclave sur le taux volumique de porosités, ainsi que l'influence des porosités sur les propriétés mécaniques (Figure 3-1).

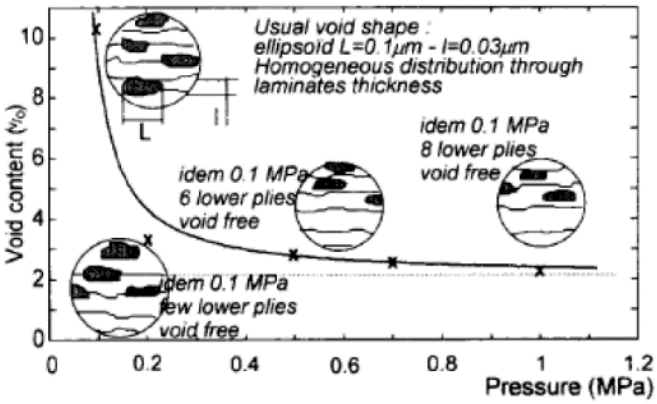


Figure 3-1. Taux de porosité en fonction de la pression appliquée sur un stratifié cuit en autoclave (P. Olivier, 1995)[41]

3.1.1. Influence des défauts sur la qualité des pièces composites

Le taux volumique de porosité (noté V_p%) d'une pièce composite est un critère très important de validation d'un procédé de fabrication, étant donné l'influence de ce taux sur certaines propriétés mécaniques telles que la résistance en compression longitudinale (J-M. Tang, 1987)[86] (Figure 3-2), le module en flexion (F.Y.C. Boey, 1990)[87] (Figure 3-3), le module de tension transverse ainsi que les propriétés en cisaillement (P. Olivier, 1995)[41].

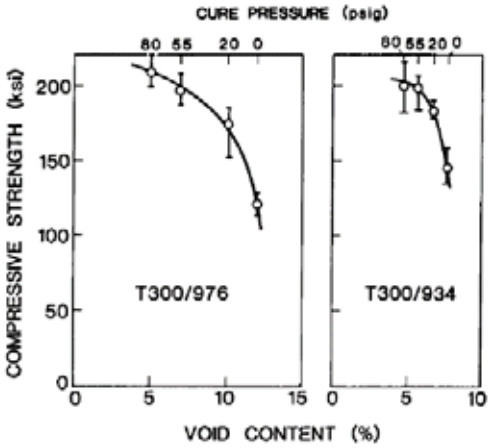


Figure 3-2. Résistance en compression en fonction du pourcentage volumique de porosités et de la pression externe pendant la cuisson pour 2 types de composites (976/T300 & 934/T300), fabrication en autoclave (J-M. Tang, 1987)[86]

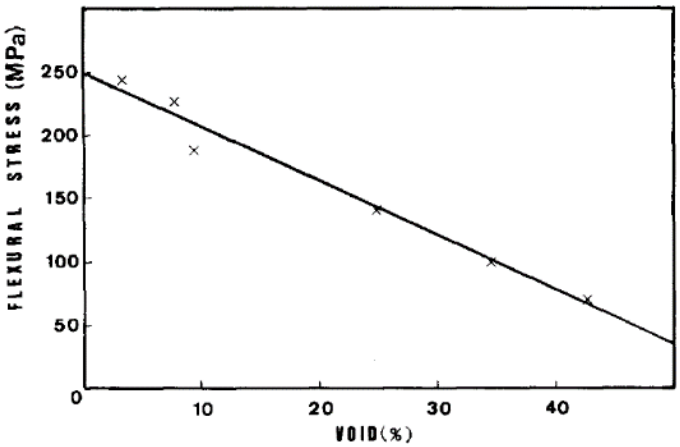


Figure 3-3. Résistance en flexion en fonction du pourcentage volumique de porosités pour un composite fabriqué en autoclave (F.Y.C. Boey, 1990)[87]

Un résumé de l'effet de la présence de porosités sur les propriétés mécaniques aux faibles valeurs de taux de porosités volumiques a été proposé par Liu & al (L. Liu, 2006)[88] (Figure 3-4).

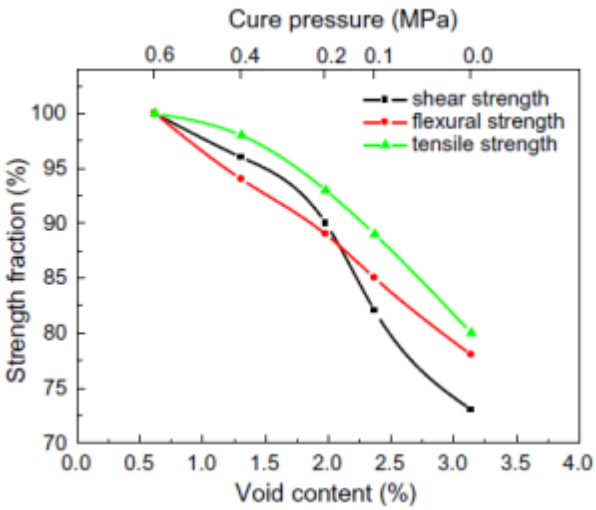


Figure 3-4. Taux de résistance en cisaillement, flexion et traction en fonction de la pression appliquée durant la cuisson et le pourcentage volumique de porosités dans un composite. (L. Liu, 2006)[88]

L'ensemble de ces résultats démontrent à quel point il est critique de maitriser le taux de porosité au sein d'une pièce composite, étant donné que des faibles pourcentages sont suffisants pour avoir un impact notable sur les propriétés mécaniques.

Il est important de préciser qu'Olivier & al. (P. Olivier, 1995)[41] ont mis en avant l'importance de l'emplacement des vides ainsi que de leur taille sur la réponse mécanique d'une pièce composite, la répartition ayant une influence sur la réponse du matériau en cisaillement interlaminaire. C'est pourquoi il est important de comprendre et de maitriser les mécanismes liés à la création et au développement de porosités au sein de stratifiés.

Pour cela, il faut être capable soit d'observer l'intérieur de la pièce, ou de pouvoir estimer par calcul de masse et de densité le taux de porosités présent dans le matériau. Il existe plusieurs méthodes pouvant permettre la détermination du taux de porosités dans un stratifié à l'issue de sa cuisson. Celles-ci sont divisées en deux catégories : les analyses destructives et non-destructives.

3.1.2. Méthodes d'analyse destructive

Ces méthodes consistent à utiliser un matériau témoin ayant subi le même traitement thermique et possédant la même configuration que la pièce à étudier, ou bien à prélever un échantillon du matériau et lui faire subir des tests dont les effets sont intrusifs et non réversibles.

Parmi ces essais, les suivants sont les plus courants :

- Par pesée du composite immergé dans l'eau et pesée dans l'air, dissolution de la matrice thermodurcissable par un mélange d'acide (H_2SO_4/HNO_3) puis pesée des fibres (F.Y.C. Boey, 1990)[87]. Ce type de méthode fait l'objet d'une norme NF-EN-2564.

- Un ensemble de coupes micrographiques analysées par microscopie (P. Olivier, 1995 ; L. Liu, 2006 ; Y. Ledru 2009, S. Sassi, 2016)[41, 88, 65], obtenues par découpe d'échantillons, de façon perpendiculaire aux fibres pour avoir la répartition des porosités et de façon parallèle pour obtenir la forme de celles-ci (Figure 3-5).

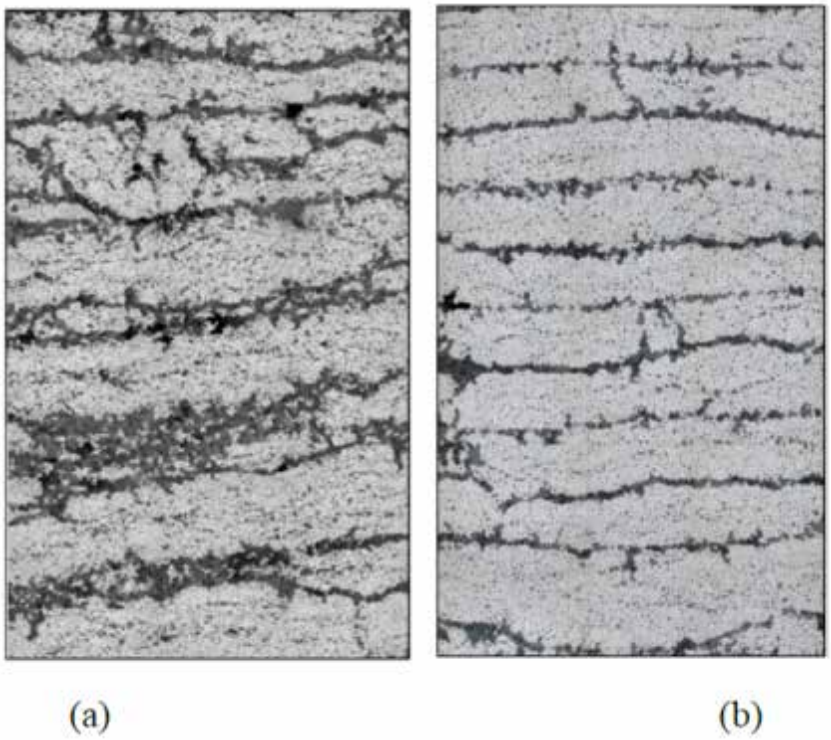


Figure 3-5. Tranches d'épaisseur du stratifié T700/M21 obtenues dans le plan (T, Z) dans le cas de cuisson à l'étuve (a) et à l'autoclave (b) (S. Sassi, 2016)[65]

Si la méthode des coupes micrographiques est possible sur des spécimens cuits, il est en revanche impossible d'effectuer ce type d'analyse sur des préimprégnés non polymérisés.

3.1.3. Méthodes d'analyse non destructive

Les méthodes d'analyses non destructives permettent d'obtenir des informations sur la santé matière d'une pièce sans l'altérer, ainsi que d'avoir des informations sur l'architecture interne de celui-ci de façon non intrusive.

Deux de ces méthodes sont les plus répandues : le contrôle par Ultrasons C-Scan et la tomographie à Rayons X.

3.1.3.1. Caractérisation de la porosité par contrôle Ultrasons C-SCAN

L'analyse par ultrasons est la méthode la plus couramment utilisée industriellement. En effet, l'atténuation voire la disparition du signal émis d'une face de la pièce vers l'autre (ou par réverbération dans le cas du pulse écho) est liée à la présence ou non de vide dans le matériau (L. Liu, 2006)[88] (Figure 3-6) et Figure 3-7 (P. Olivier, 2007)[89]. Sur la base de ces mesures certains auteurs proposent de lier le niveau d'atténuation ultrasonore dans une composite au niveau de porosités. Une fois cet étalonnage fait, il suffit en production de déterminer le niveau de l'atténuation

ultrasonore sur une pièce du même matériau pour accéder au taux de porosité. Les travaux vont même plus loin avec l'analyse des signaux rétrodiffusés et leur transformation en images 3D des porosités comme initié dans la thèse de N. Dominguez (N. Dominguez, 2005)[90].

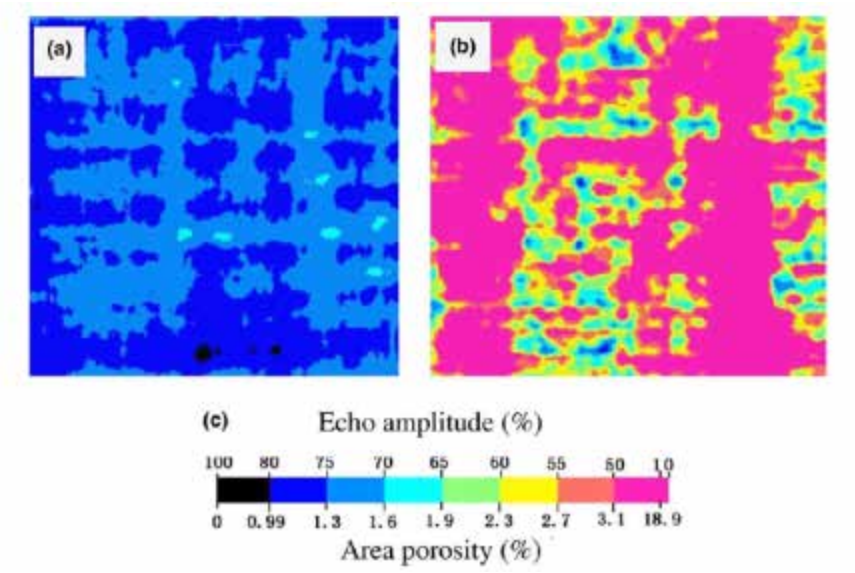


Figure 3-6. Images obtenues par analyse ultrasons montrant plusieurs taux de porosités de pièces cuites sans pression externe (a), avec une pression de 0,6 MPa (b), ainsi que les niveaux de gris et l'amplitude associée. (L. Liu, 2006)[88]

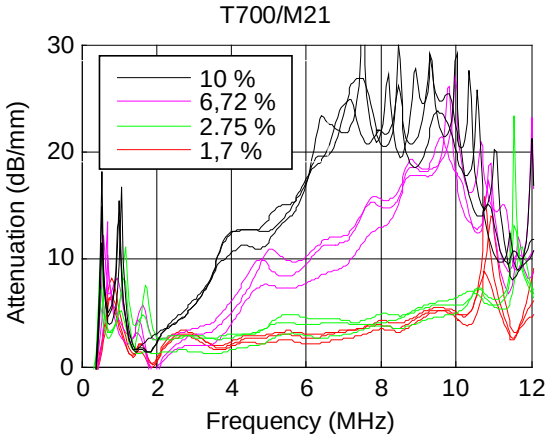


Figure 3-7. Atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence de la sonde US de contrôle pour différents taux de porosité. Stratifiés unidirectionnel [0°$_8$] en T700/M21 produits en autoclave sous différentes valeurs de pression (P. Olivier, 2007)[89]

3.1.3.2. Processus d'analyse par tomographie à rayons X

La tomographie à rayons X, consiste à soumettre la pièce à analyser à un rayonnement de longueur d'onde de 10 à 100.10^{-12} m, le rayonnement traversant est reçu par un capteur de l'autre côté de la pièce, qui lui donne une image du rayonnement non absorbé par la matière. Cette absorption dépendant de la densité, les porosités qui correspondent à une absence de matière sont facilement observables. La dimension des pièces n'est en théorie limitée que par la résolution souhaitée, étant donné que les images sont prises à partir un échantillon en rotation sur un axe. En général, la résolution moyenne atteignable est de l'ordre de quelques microns, ce qui est suffisant pour observer les porosités ayant une influence sur les propriétés mécaniques.

Centea & al (T. Centea, 2011)[28] ont choisi cette méthode pour analyser la forme ainsi que le taux de porosité dans des stratifiés destinés à la fabrication hors autoclave, composés à partir de renfort tissu satin de 5. Ces auteurs démontrent ainsi qu'il existe dans leur matériau à renfort textile 2 types de porosités : les porosités inter pli, dues à l'air emprisonné entre ceux-ci, et les porosités intra pli, dues aux mèches de fibres sèches, non imprégnées durant le procédé de Hot Melt (Figure 3-8).

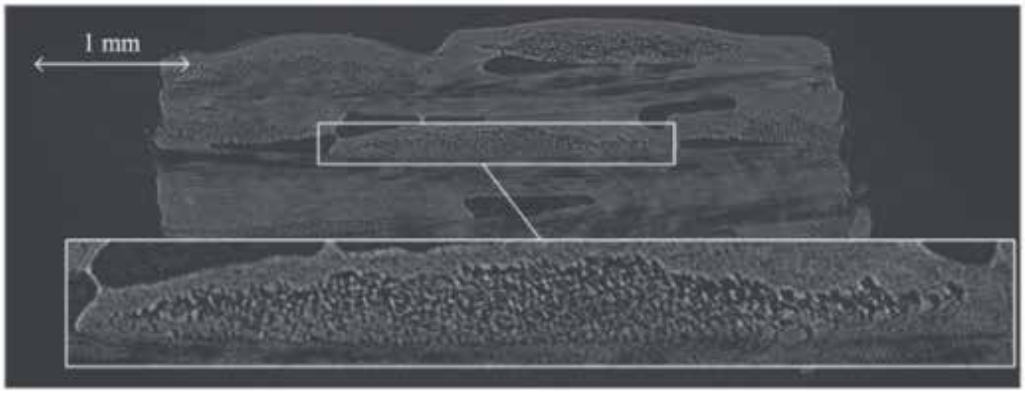


Figure 3-8. Lit de fibres sèches observé par microtomographie RX sur un échantillon de préimprégné à renfort tissu satin de 5. (T. Centea, 2011)[28]

Dans les préimprégnés développés pour la cuisson hors autoclave, les fibres sèches forment en théorie des canaux pouvant servir à faciliter l'évacuation de l'air de façon transverse dans le plan de stratification, toutefois, tant que la résine n'est pas polymérisée, ces canaux de mèches sèches restent non imprégnés, et - dans la limite d'élasticité des mèches - sont source de porosités au sein du laminé avant la cuisson.

Cette distinction entre zones riches en résine et zones sèches a à nouveau été montrée par tomographie en 2014 par Centea & al (T. Centea, 2014)[24] sur deux préimprégnés possédant des renforts différents : un préimprégné avec renfort tissu satin de 8 (5320/8HS) et un préimprégné unidirectionnel (5320/UD) (Figure 3-9). L'intérêt de cette imprégnation partielle a également été mis en avant par l'usage d'éléments permettant l'évacuation de l'air sur les côtés de la pièce appelés « Edge Breathing » (voir chapitre 1.3.2.3).

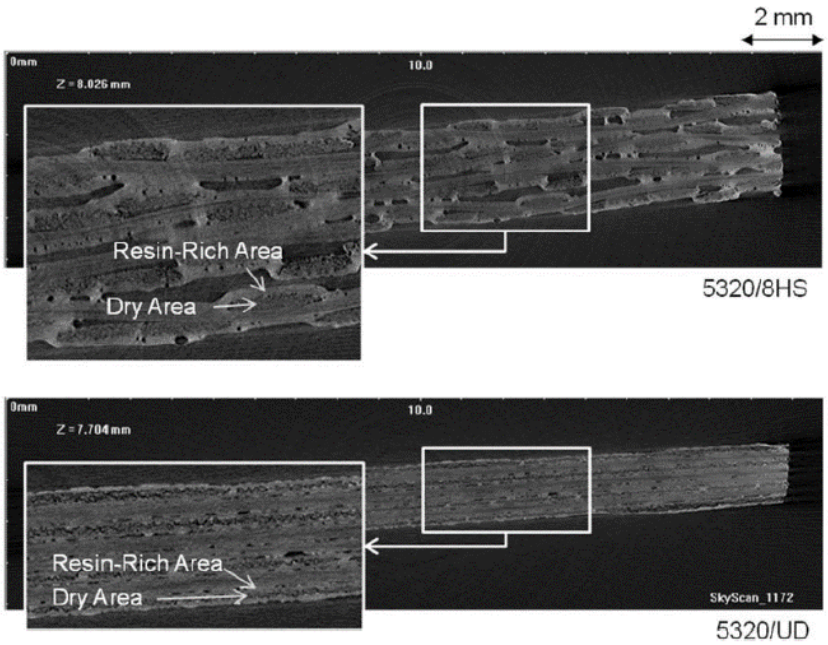


Figure 3-9. Zones riches en résines et zones sèches observées par tomographie à Rayons X sur 2 types de préimprégnés : 5320/8HS et 5320/UD (T. Centea, 2014)[24]

La visualisation spatiale grâce à des images 3D de tomographie RX a été utilisée par Centea & al (T. Centea, 2011)[28] afin d'étudier la répartition spatiale des porosités et leur évolution en fonction du temps de cuisson (Figure 3-10).

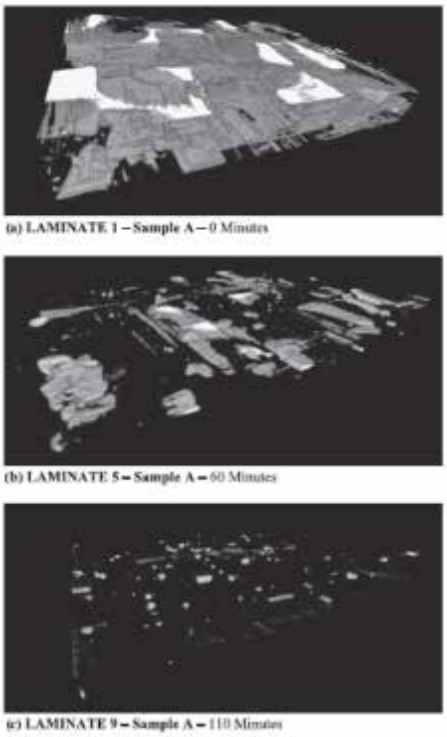


Figure 3-10. Rendu tridimensionnel de la porosité dans un échantillon de composite à 0 minutes, 60 minutes et 110 minutes du cycle de cuisson hors autoclave. (T. Centea, 2011)[28]

La visualisation en 3 dimensions du vide au sein d'échantillons de stratifiés de préimprégné non cuit ou partiellement cuit a également été effectuée par Torres & al (J.J. Torres, 2016)[91] via un tomographe Nanotom 160NF Phoenix, sur des échantillons de 24 plis de dimensions 20x20 mm de préimprégné Hexply M56/IM7. Contrairement à Centea & al, Torres y a représenté les différentes orientations des porosités ellipsoïdales en couleur (Figure 3-11).

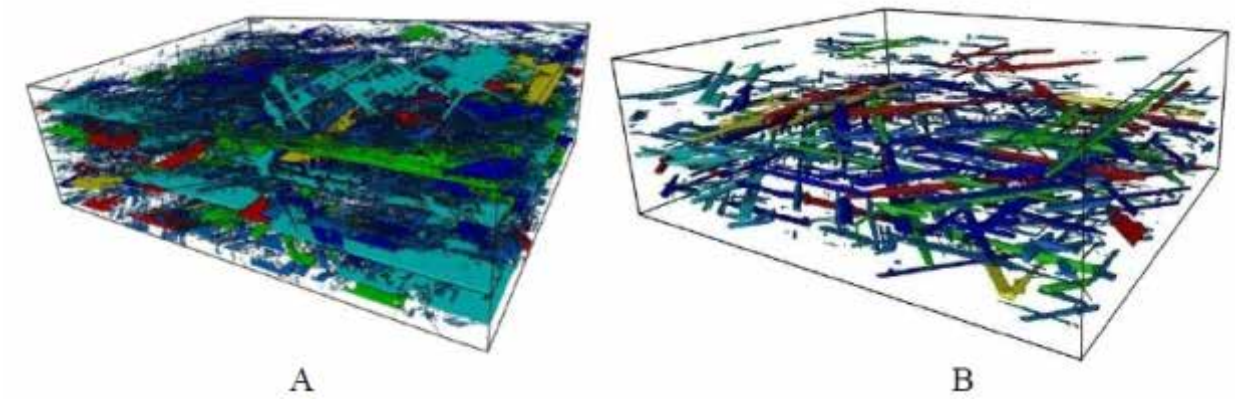


Figure 3-11. Distribution du vide dans un laminé de 24 plis – sans cuisson (A) et après cuisson (B) (J.J. Torres, 2016)[91]

Cette dernière méthode a été considérée dans nos travaux afin d'observer de façon non intrusive l'évolution du taux de porosité dans des stratifiés de préimprégnés destinés à la fabrication hors autoclave. L'avantage de cette méthode réside dans la rapidité avec laquelle il est possible de faire des acquisitions d'une multitude d'images, dans toutes les directions de l'espace avec une résolution définie sur tout type d'échantillon, polymérisé ou non. Rappelons qu'il est difficilement envisageable de faire de l'analyse d'images à partir de différents plans de coupe telle que pratiquée sur des stratifiés polymérisé.

L'influence de paramètres tels que l'exposition à l'humidité des préimprégnés en particulier durant leur stockage, le vieillissement à température ambiante (L. K. Grunenfelder, 2013)[10] ont été étudiés en tant que principales causes de la création de porosités au sein des composites fabriqués par procédé VBO.

Dans le cadre de cette étude, c'est sur les porosités liées à une fabrication dans des conditions normales de mise en œuvre que notre intérêt s'est porté. Les principales finalités étant la compréhension des mécanismes de retrait de l'air, la consolidation dans des conditions de vide et de température recommandées ainsi que leur modélisation, dans le but d'apporter de nouveaux éléments de compréhension.

3.2. Partie expérimentale : Analyse du procédé de pré-compactage

Dans la littérature, toutes les analyses non destructives utilisées l'ont été pour des pièces entièrement, peu ou non polymérisées, l'effet du compactage sur les porosités quant à lui, n'a jamais été étudié autrement que par mesure de l'épaisseur des stratifiés (Y. Ma, 2014)[22].

Dans cette partie nous nous proposons donc d'amener des éléments originaux avec l'étude du comportement des préimprégnés lié au pré-compactage. Pour cela, ce sont les 2 semi-produits du fournisseur X destinés à la fabrication hors autoclave qui ont été sélectionnés : A (cuisson 180°C) et B (cuisson 125°C). L'ensemble des mesures ainsi que le conditionnement des échantillons ont été effectués à température ambiante et humidité contrôlée en salle blanche avec RH = 50 ± 2%.

La procédure de traitement des images obtenues par tomographie est détaillée en annexe 4.

3.2.1. Matériau préimprégné A : Contrôle du taux de porosité par Tomographie RX

Dans le but de limiter la porosité inter pli, les stratifiés sont en général pré-compactés à température ambiante sous vide, permettant d'évacuer au maximum l'air emprisonné entre les plis. Industriellement, 2 types de pré-compactages sont préconisées : un compactage tous les 2 plis d'une durée faible (5 à 10 minutes), puis un compactage sur l'ensemble du stratifié, et ceci pendant une longue durée (en général 24 heures). L'effet de ce pré-compactage sur la présence, l'évolution et la suppression des zones de porosité peut être étudié par tomographie à rayons X. Pour cela, il faut considérer plusieurs spécimens de même dimension, de même drapage (orientation, produits d'environnement et nombre de plis), subissant un pré-compactage d'une durée variable.

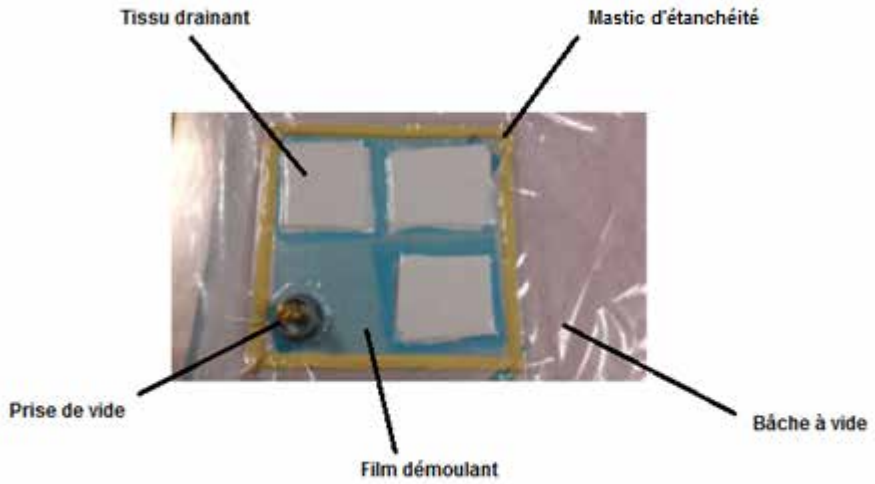


Figure 3-12. Illustration du montage de pré-compactage de stratifies

Afin d'étudier l'extraction de l'air au sein des laminés par tomographie, il est important de prendre en compte la dimension maximale des échantillons pouvant être analysés sur le tomographe de l'ICA, celle-ci étant directement liée à la résolution souhaitée, qui doit être suffisante pour observer les porosités, tout en étant suffisamment faible pour éviter des mesures trop longues qui pourraient être affectées par le mouvement de l'éprouvette (non polymérisée).

3.2.1 Matériau préimprégné A : Contrôle du taux de porosité par Tomographie RX

Afin de pouvoir être analysés en une seule fois sans découpe qui pourrait modifier l'état de la matière, des échantillons de 4 plis à 0° [$0°_4$] de dimensions 50 mm de long pour 10 mm de large ont été découpés à partir d'une plaque de préimprégné dit « frais » ayant subi une décongélation à température ambiante pendant 24h. Le pré-compactage a été effectué selon la photographie de la Figure 3-12, en présence des produits d'environnement selon le schéma suivant :

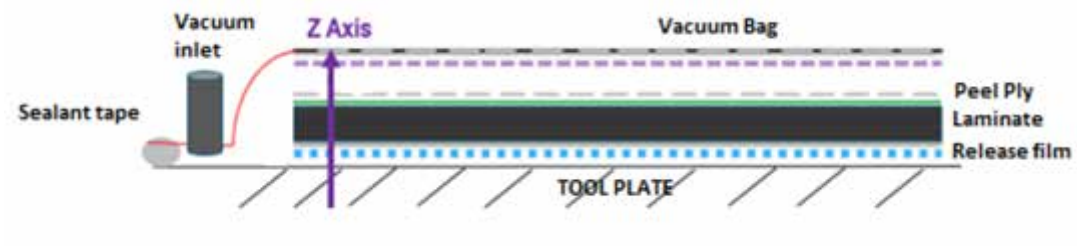


Figure 3-13. Schéma de mise en œuvre des stratifies par procédé Vacuum Bag Only.

Le niveau de vide du pré-compactage est celui du vide du réseau du bâtiment de l'Institut Clément Ader, il a été mesuré et discuté en annexe 4 de ce document. Le pré-compactage est arrêté simplement par coupure du vide et retour à pression atmosphérique de l'empilement des plis de préimprégnés.

Ces spécimens sont dans des délais brefs amenés vers l'analyse par tomographie RX, sans découpe ou polymérisation afin de ne pas altérer le matériau, (délai maximal de 10 minutes entre la suppression du vide et l'analyse en tomographie) pour éviter une éventuelle relaxation consécutive à la suppression du vide qui pourrait modifier la géométrie de l'échantillon.

La mesure des taux de porosités est effectuée après reconstruction d'images selon l'axe perpendiculaire aux fibres (Figure 3-14), par seuillage de niveau de gris et calcul des proportions sur l'ensemble des images via 2 codes Python (processus en annexe 4).

Le papier de support, conservé pour donner de la structure aux spécimens partiellement polymérisés entraine une augmentation du taux volumique de porosités à cause de la nature poreuse de la matière dont il est constitué. De fait, pour s'affranchir de cet artefact une mesure du taux de porosités du papier ou film protecteur des plis de préimprégnés a été effectuée par analyse de tomographie RX. A partir de ce résultat (porosité du film protecteur en papier) le taux de porosités réel de l'empilement de plis de préimprégné a été calculé en mesurant la proportion de papier de support sur ces échantillons grâce au logiciel ImageJ.

La première constatation importante sur cette analyse est qu'il existe 2 types de contributions du vide au sein du préimprégné A, entrainant par conséquent la nécessité d'appliquer 2 seuillages numériques de l'image différents : le premier ne considère que les vides inter-plis et bulles dans la résine, et le second considère l'ensemble des vides, y compris les mèches non imprégnées.

Figure 3-14. Image obtenue par reconstruction sur les images de tomographie d'un échantillon de préimprégné A pré-compacté pendant 30 minutes à température ambiante

En travaillant à plusieurs temps de compactage, et donc sur plusieurs échantillons pour éviter un compactage du lit fibreux par action mécanique, il est possible de tracer l'évolution du taux de porosité apparent en fonction du temps de pré-compactage (Figure 3-15) en traitant les images obtenues grâce aux méthodes expliquées précédemment.

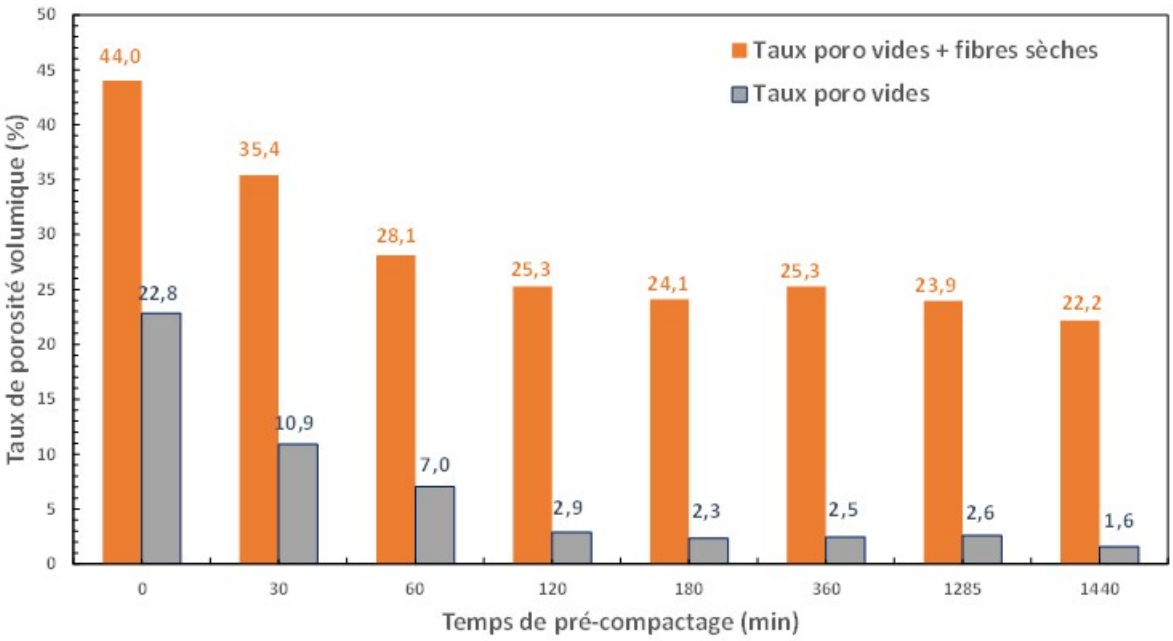


Figure 3-15. Taux de porosité en fonction du temps de compactage sur empilement 4 plis UD de préimprégné A pour les vides seuls (gris) et pour les vides seuls ainsi que les fibres sèches (orange)

Un équilibre est rapidement atteint peu après 180 minutes, soit 3 heures de pré compactage sous vide (près de 2% de bulles au lieu des 22,8% initiaux). Toutefois, cela n'a aucune conséquence sur la contribution des fibres sèches, qui reste constante (environ 20%) même à des temps longs.

En parallèle de cette étude, afin de déterminer si la surface brute des préimprégnés (surface telle que découverte immédiatement après le retrait des films protecteurs du préimprégné) a une influence sur le compactage, celle-ci a été analysée par microscopie confocale sur un seul échantillon de surface de 8 mm x 4 mm avec une résolution de 0,33 nm (Figure 3-16).

Figure 3-16. Image 3D de la topographie du préimprégné A obtenue par Microscopie Confocale

Sur cette figure, les plis de préimprégné ne sont pas texturés étant donné que le film de protection est lisse, les différences de hauteur sont faibles (moins de 0,1 mm pour une résolution du capteur de 0,33 nm) l'air emprisonné entre les plis est extrait rapidement grâce aux canaux d'extractions horizontaux formés par les réseaux de fibres sèches (Figure 3-14). Un temps de compactage suffisamment long permet de réduire presque à zéro la contribution du vide due à la présence d'air entre des plis. Toutefois l'architecture particulière de ce matériau (A) hors autoclave fait qu'il n'y a pas de certitude que les canaux de fibres sèches seront parfaitement imprégnés de résine et qu'il n'y aura par conséquent aucune porosité dans ces canaux après la cuisson. C'est pourquoi cette dernière hypothèse sera vérifiée par l'étude de l'influence du cycle de cuisson sur la structure du stratifié par tomographie RX dans la partie 3.3.3.

3.2.2. Matériau préimprégné B : Contrôle du taux de porosité par Tomographie RX

La même analyse a été effectuée sur le matériau B, préimprégné destiné à la fabrication hors autoclave, dont la température de cuisson préconisée par le producteur est de 125°C. Les surfaces du pli de matériau préimprégné ont été également analysées par microscopie confocale afin de comparer leur architecture avec celles du matériau précédent, le préimprégné A (Figure 3-17).

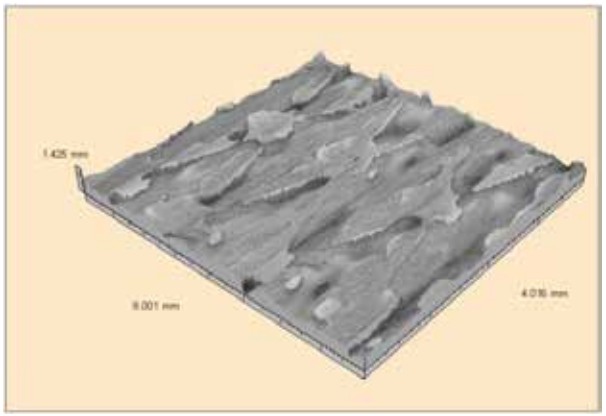


Figure 3-17. Image 3D de la topologie du préimprégné B obtenue par Microscopie Confocale

On constate que la surface de ce préimprégné est texturée : un motif est formé par la résine sur les 2 couches du préimprégné. Ce motif est dû au papier/film protecteur, dont la profondeur d'empreinte est d'environ 0,2 mm pour un capteur de résolution 0,33 nm.

Contrairement au matériau analysé précédemment, celui-ci ne possède pas de fibres sèches (Figure 3-18). Les vides inter-plis sont très nombreux, à cause de la texturation de surface, par ailleurs, des éléments de faible densité sont observables :

- Des fibres longues en verre (révélé par une analyse thermique en DSC sur les fibres dépourvues de résine après dissolution chimique), tissées dans chaque pli de préimprégné (vagues claires sur la photo)
- Des particules dispersées dans la matrice (points clairs sur la photo), d'une dimension supérieure ou égale à la résolution, soit une dizaine de microns (résolution de l'image : 10 µm).

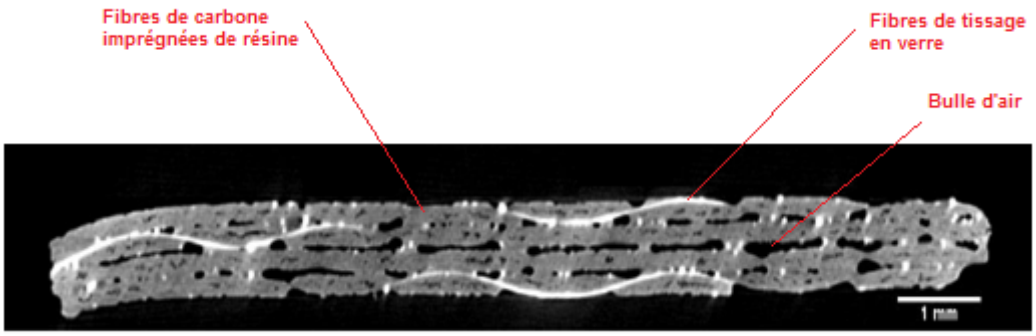


Figure 3-18. Empilement de 4 plis unidirectionnel, compacté sous vide pendant 30 min à température ambiante, observé par microtomographie RX

La présence et la répartition de ces charges supplémentaires ont pu être mises en évidence par reconstruction tridimensionnelle de ce même empilement de 4 plis unidirectionnel compacté sous vide pendant 30 minutes via le logiciel 3D Slicer en effectuant un seuillage « haut » (pour observer ce qui constitue les niveaux de gris les plus clairs observables sur la Figure 3-18) (Figure 3-19).

3.2.2 Matériau préimprégné B : Contrôle du taux de porosité par Tomographie RX

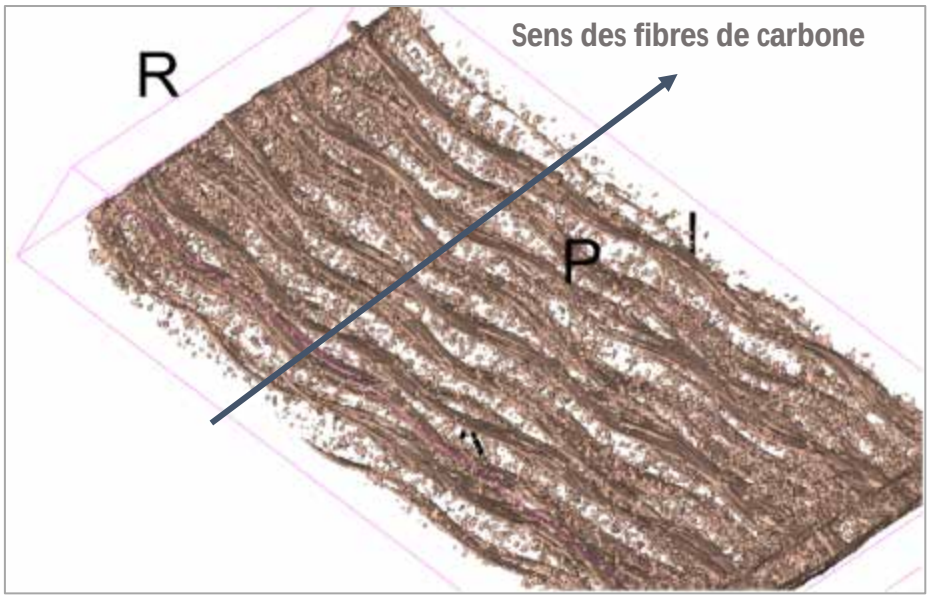


Figure 3-19. Reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de préimprégné B compacté pendant 30 minutes à température ambiante

On observe alors que les fils de couture ont une disposition ordonnée, ceux-ci étant entremêlés au sein de chaque pli de préimprégné, et d'orientation transverse aux fibres de carbone. Afin d'observer si le comportement d'un tel préimprégné diffère de celui étudié précédemment, une étude similaire du taux volumique de porosité en fonction du temps de pré-compactage a été menée.

Une seule contribution du vide a été considérée, celle des bulles d'air, étant donné l'absence de fibres sèches dans le préimprégné B. Le calcul des taux volumiques de porosité a été effectué de la même manière que dans la partie 3.2.1, en appliquant le processus en annexe 4.

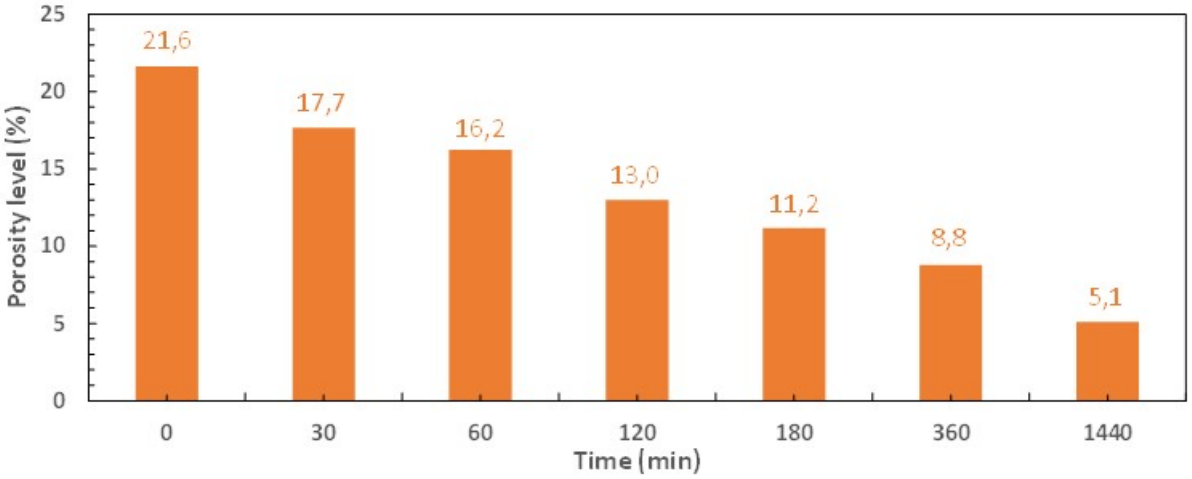


Figure 3-20. Evolution du taux de porosité du préimprégné B en fonction du temps de compactage. Mesures réalisées sur des empilements de 4 plis de type [0°$_4$].

Au temps initial de pré-compactage t = 0min, les valeurs de taux de porosité des deux matériaux A et B sont très proches avec respectivement 22,8% et 21,6% de porosité. Toutefois, comme le montrent la Figure 3-15 et la Figure 3-20 les façons dont les taux de porosité décroissent avec l'augmentation de la durée de maintien sous vide ne sont pas identiques. Contrairement au matériau A, il n'y a pas de diminution rapide, ni de véritable stabilisation du taux de porosité tout au moins pour des durées de compactage de 24h.

Ceci est dû à l'architecture du préimprégné : lors du drapage, une grande quantité d'air est emprisonnée entre les plis, ne pouvant être retirée sans diminuer la viscosité de la résine, trop élevée à température ambiante pour permettre un écoulement.

3.2.3. Modélisation de l'extraction de l'air pendant le pré-compactage

Le temps nécessaire pour extraire l'air d'un préimprégné a été défini par Fernlund et al. (G. Fernlund, 2016)[92] selon l'équation suivante dérivée de la loi de Darcy :

$$t = \frac{\mu}{p_0}\frac{\Phi L^2}{K}\left[-\frac{1}{0{,}9}ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)\right]^{\frac{1}{0{,}6}} \qquad (3\text{-}1)$$

Dans cette relation μ est la viscosité de l'air, Φ la porosité de l'empilement de plis préimprégnés, p_0 est la pression initiale, L la longueur que l'air doit traverser pour être extrait du laminé, K la perméabilité du milieu fibreux dans le sens des fibres et $\frac{\eta}{\eta_0}$ fraction molaire de gaz présente dans le laminé.

En considérant le volume occupé par le laminé comme étant constant durant le pré-compactage (la résine étant solide à température ambiante), Fernlund et al. en sont venus à la conclusion que la fraction molaire de gaz pouvait être remplacée par le rapport entre le taux volumique de porosité après fluage de la résine Φ_F c'est-à-dire lorsque l'équilibre de pression est rétabli par le mouvement de la résine pendant la cuisson et le taux volumique initial de porosité Φ. L'équation suivante est alors obtenue :

$$t = \frac{\mu}{p_0}\frac{\Phi}{K}\left[-\frac{1}{0{,}9}ln\left(\frac{\Phi_F}{\Phi}\right)\right]^{\frac{1}{0{,}6}} L^2 \qquad (3\text{-}2)$$

En appliquant cette équation au préimprégné A, il est possible de déterminer le temps de pré-compactage minimal pour atteindre une valeur de taux de porosité finale spécifique en fonction de la longueur étudiée. La valeur de perméabilité dans le sens des fibres K provient de la littérature (J.J. Torres, 2016)[91].

3.2.3 Modélisation de l'extraction de l'air pendant le pré-compactage

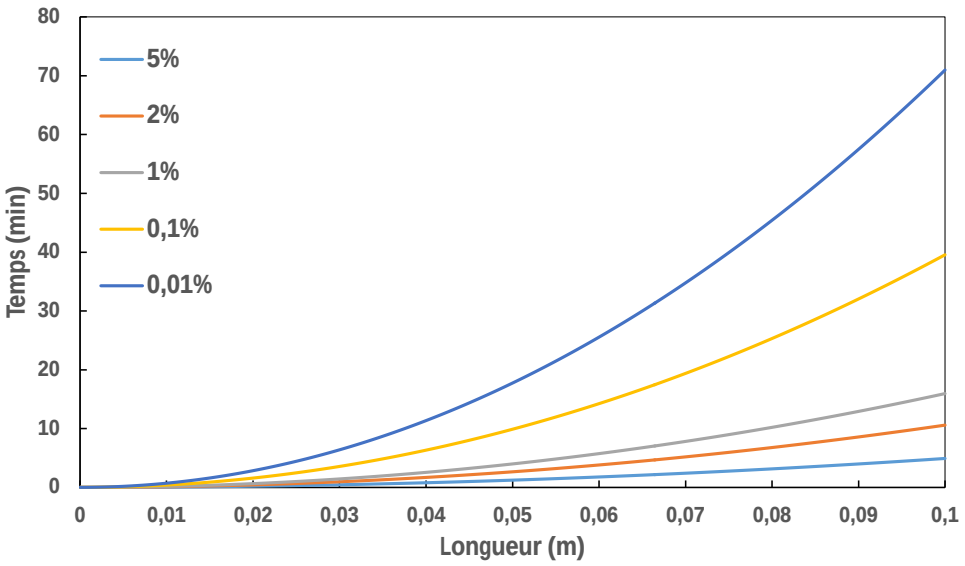


Figure 3-21. Modélisation du temps d'évacuation de l'air en fonction de la longueur (G. Fernlund, 2016)[92]

En utilisant la valeur expérimentale de taux volumique de porosité obtenue par tomographie RX dans la partie 3.2.1 pour un stratifié de 4 plis $[0°]_4$, en ne considérant que la part de porosités provenant des fibres sèches dans le préimprégné A non compacté (soit 21,2%), et en appliquant une valeur minimale de porosité après cuisson très faible mais non nulle, que l'on choisira arbitrairement comme étant égale à 0,0005%, l'application de cette équation permet d'estimer, en fonction de la dimension du spécimen, les temps de pré-compactage minimaux nécessaires (Figure 3-22).

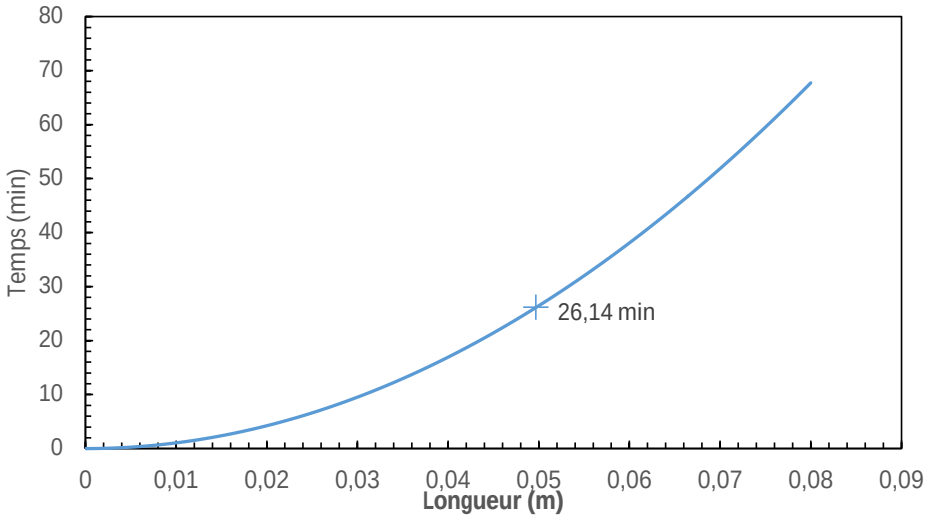


Figure 3-22. Evolution du temps nécessaire à la mise sous vide en fonction de la longueur à traverser pour obtenir 0,025% de taux de porosité après cuisson

Pour une longueur d'échantillon de 50 mm, telle qu'utilisée expérimentalement dans les parties 3.2.1 et 3.2.2, en théorie il faut un temps de pré-compactage supérieur ou égal à 26,14 minutes. C'est donc la valeur de temps de pré-compactage la plus proche obtenue en partie 3.2.1 (30 minutes de pré-compactage) qui sera utilisée pour la suite de l'étude.

Ce modèle ne donne aucune information quant à l'évolution du taux volumique de porosité au cours de la cuisson, de plus, il ne tient pas compte de la déformation du préimprégné à température

ambiante par différence de pression entre l'extérieur - à pression atmosphérique - et le vide au sein de la porosité. C'est l'influence de ces phénomènes sur les valeurs de taux de porosité pouvant être achevées que nous chercherons à démontrer expérimentalement dans la prochaine partie.

3.3. Partie expérimentale : Analyse du procédé de fabrication (Vacuum Bag Only)

Le procédé de fabrication est crucial pour la santé matière des pièces fabriquées, les paramètres variables étant la température, la pression, et le vide. Dans le cas du procédé hors autoclave considéré (Vacuum Bag Only), aucune pression n'est appliquée sur la pièce, le retrait de l'air et la bonne imprégnation des fibres sont d'autant plus importants qu'ils ne dépendent que du vide et de la maitrise de la viscosité pendant le cycle de cuisson.

Sassi & al. (S. Sassi, 2016)[65] ont étudié l'évolution de la santé matière par compilation de coupes micrographiques, tout au long du cycle de polymérisation, pour différentes valeurs de pression, dans le cas d'une fabrication en autoclave, en interrompant le vide et la température afin d'avoir une image proche de l'instant t sélectionné (Figure 3-23).

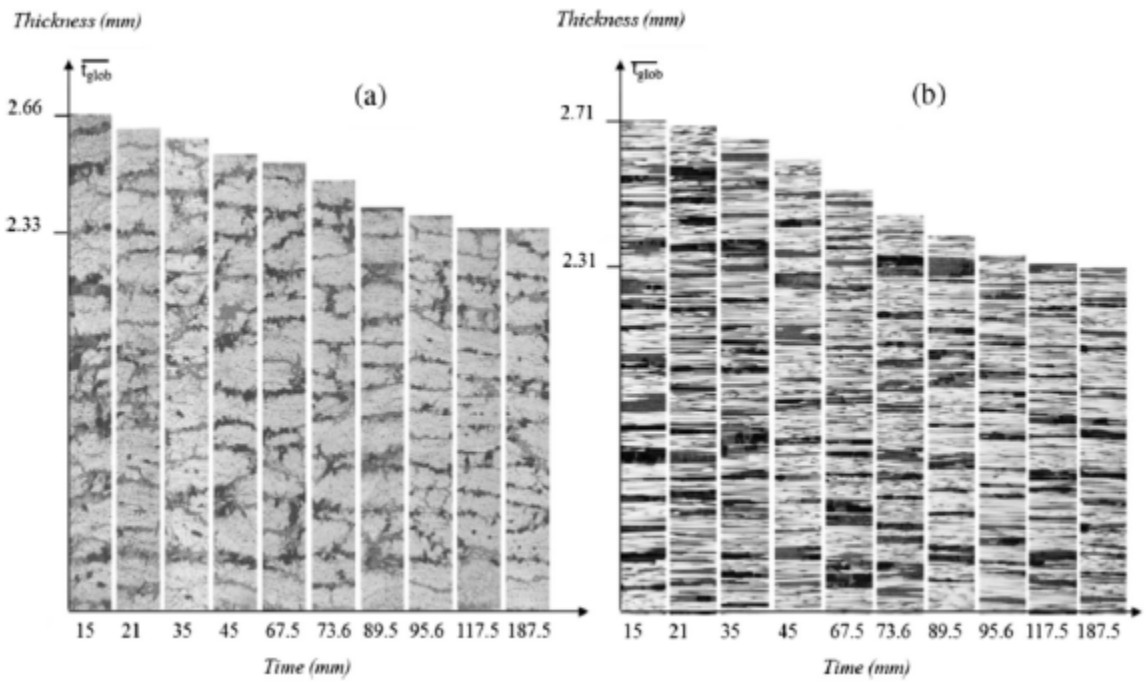


Figure 3-23. Reconstruction des épaisseurs globales dans les plans (L,Z) à gauche et (T,Z) à droite en fonction du temps auquel le vide a été interrompu. Stratifiés en T700/M21 16 plis unidirectionnels. (S. Sassi, 2016)[65]

Une fois l'ensemble des valeurs obtenues aux différents points du cycle, S. Sassi & al ont pu alors regrouper les épaisseurs en une épaisseur globale et comparer celle-ci au cycle de cuisson. (Figure 3-24).

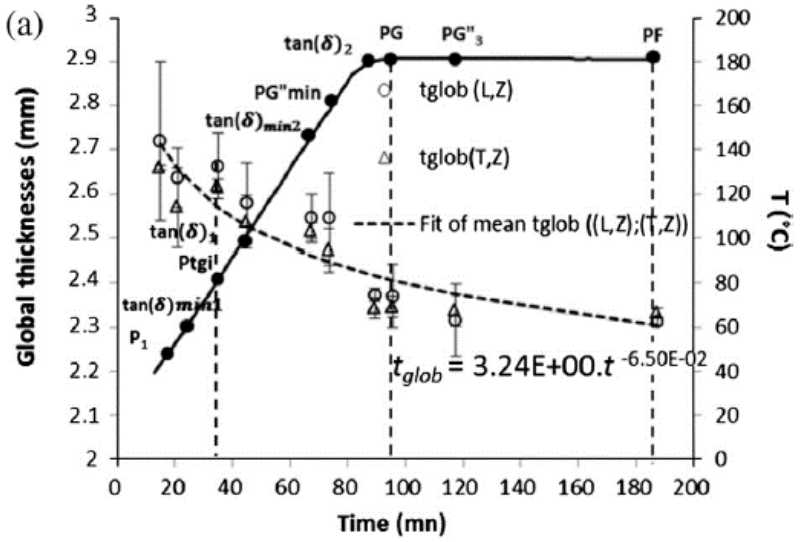


Figure 3-24. Evolution de l'épaisseur globale de l'échantillon [0°$_{16}$] en T700/M21 en fonction du temps de cycle, pour une cuisson en autoclave. (S. Sassi, 2016)[65]

En ce qui concerne l'étude de l'évolution de l'épaisseur dans le cas d'une cuisson hors autoclave, Centea & al ont étudié l'effet du cycle de cuisson et notamment de l'efficacité de la mise sous vide sur l'épaisseur d'un stratifié (Figure 3-25).

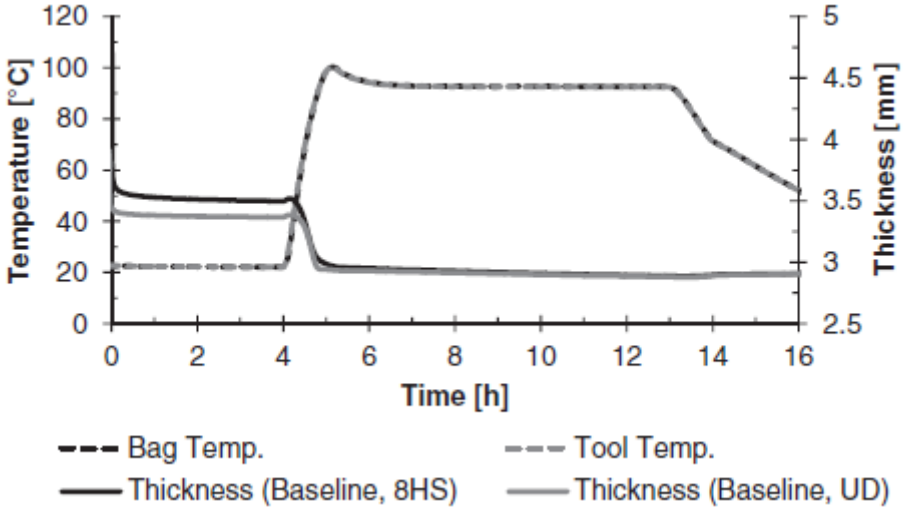


Figure 3-25. Vitesse de modification de l'épaisseur d'une pièce composite cuite par VBO en fonction du temps et de la température – 5320/8HS (noir) et 5320/UD (gris) (T. Centea, 2013)

Dans le cas présent, c'est la valeur de porosité en fonction du temps de cycle sur laquelle s'est porté notre intérêt. C'est cette même porosité qui a été étudiée par Centea & al (Centea, 2011) en fonction du cycle de cuisson par interruption de cycle (Figure 3-26), avec une résolution de 7 µm/pixel, sur le préimprégné MTM45-1/5HS.

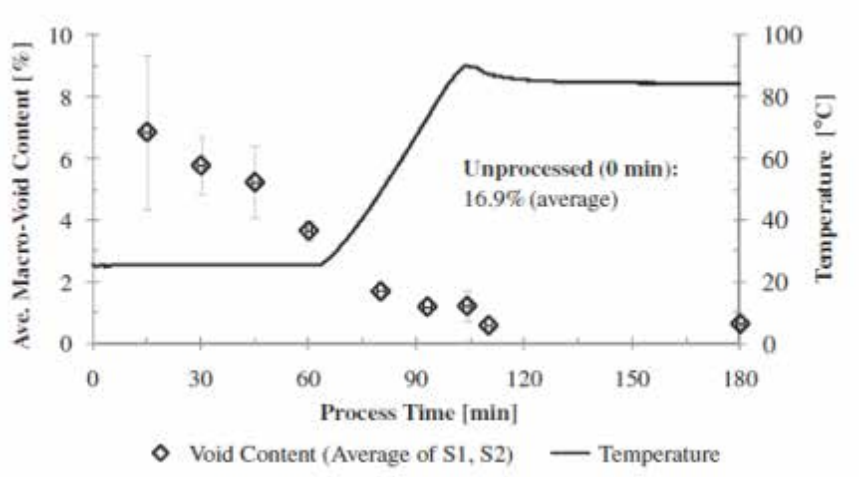


Figure 3-26. Taux de porosité d'une pièce composite cuite par VBO en fonction du temps et de la température MTM45-1/5HS (T. Centea, 2011)[28]

Le taux de porosités est relativement faible dès le départ (16,9% à t=0 min), et sa décroissance se produit pendant la première heure à température ambiante, correspondant à la diminution de l'épaisseur sur la Figure 3-25 entre 0 et 1h, dans le cas du matériau possédant un renfort tissé (satin de 8 dans la Figure 3-25, et satin de 5 dans la Figure 3-26). Dans le cas du renfort unidirectionnel, la diminution de l'épaisseur à température ambiante par mise sous vide est moins importante, par conséquent, il est possible d'émettre l'hypothèse suivante : le retrait de l'air pendant le pré-compactage des préimprégnés de renforts unidirectionnels est moins efficace que dans le cas des renforts tissés.

3.3.1. Paramètres de l'étude expérimentale

Des spécimens de dimensions identiques à ceux fabriqués pour l'étude précédente (50 mm x 10 mm) ont été pré-compactés pendant 30 minutes, en accord avec le calcul réalisé dans la partie précédente, puis cuits par fabrication Vacuum Bag Only (c'est-à-dire en étuve sous poche à vide). Les points sélectionnés pour la mesure des taux de porosité sont les points sur la Figure 3-27. Ils correspondent à :

- des évolutions marquées de la viscosité, dans le cas des points B, C et D,
- le point E sert quant à lui à observer l'effet du palier à faible viscosité (courbe bleue sur la Figure 3-27) sur l'imprégnation des fibres et la consolidation du matériau, étant donné que la viscosité continue de baisser durant la seconde rampe,
- le point F permet d'observer non seulement les effets du fluage de la résine mais également celui de la gélification,
- le point G permet quant à lui d'avoir le taux volumique de porosité en fin de cycle.

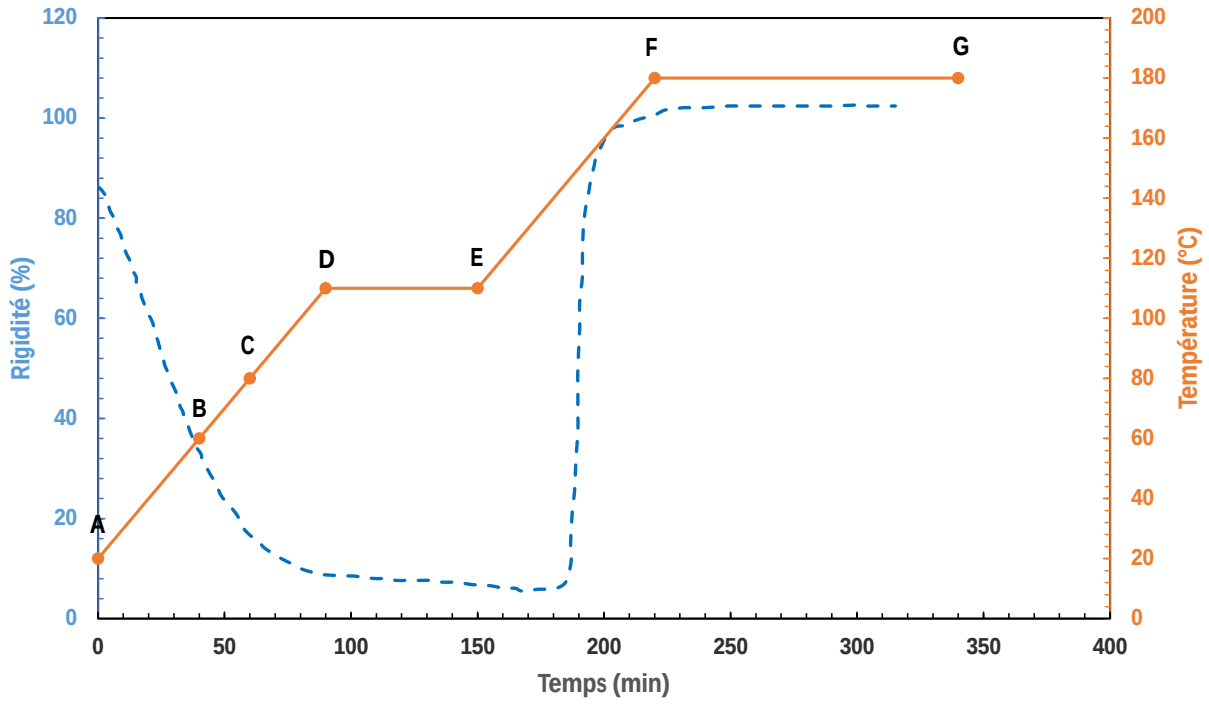


Figure 3-27. Cycle de cuisson recommandé par le fournisseur, courbe de rigidité et points d'arrêts du cycle pour les échantillons destinés à la tomographie RX – Préimprégné A

3.3.2. Suivi du taux de porosité par tomographie RX – Cycle recommandé fournisseur

De la même façon que pour l'étude du pré-compactage, des images de coupe ont été sélectionnées afin d'observer le phénomène de réduction des taux et de disparition des porosités, cette fois-ci non seulement en fonction du temps, mais également de la température appliquée (Figure 3-28). L'échantillon au point D est de géométrie différente des autres, mais étant donné que le calcul du taux de porosité ne tient compte que de l'espace occupé par la matière, la valeur est cohérente par rapport aux points C et E.

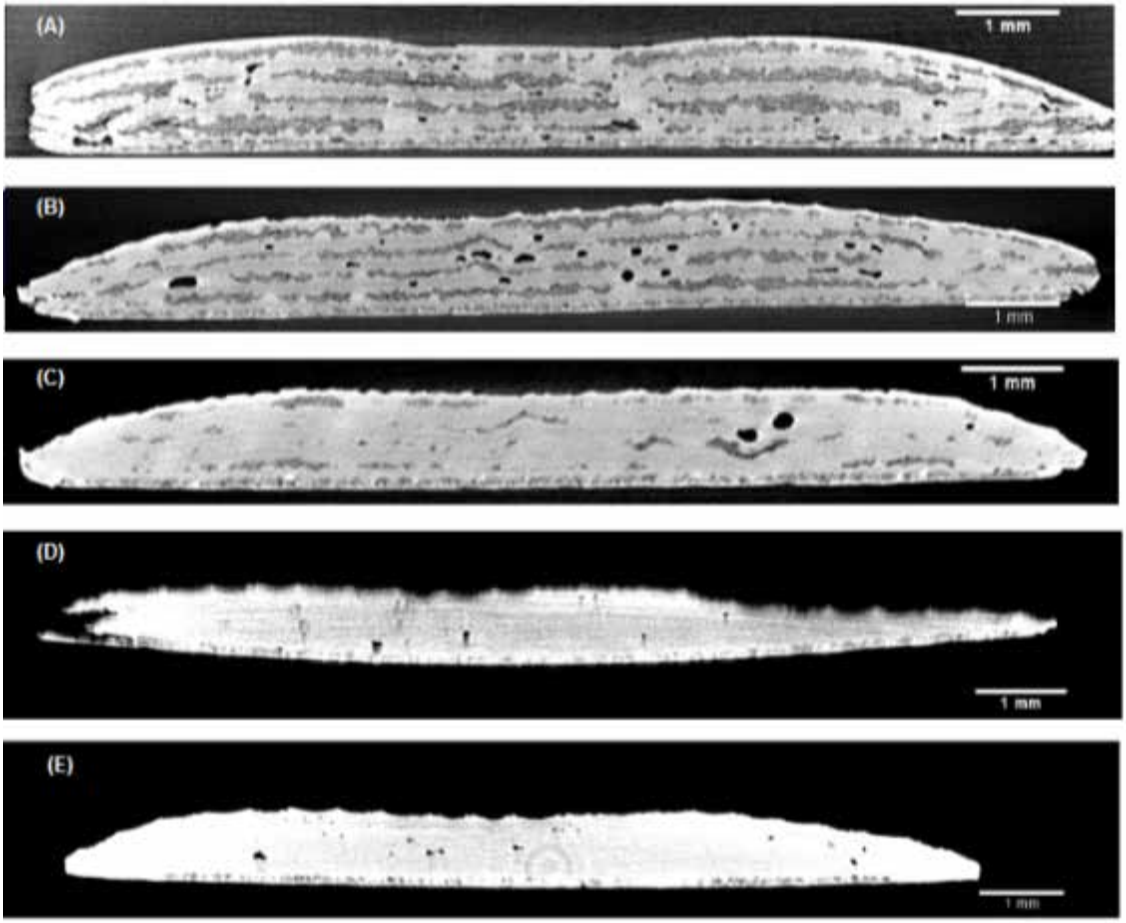


Figure 3-28. Images de coupe obtenues par reconstruction à partir des images de tomographie pour des échantillons retirés aux points (A) à (E) du cycle recommandé par le fournisseur – préimprégné A

Sans tenir compte des valeurs de porosités volumiques pouvant être obtenues à partir du même processus que dans la partie 3.2.1 et décrit dans l'annexe 4, il est déjà possible à partir des images A à E de cette figure d'effectuer les constatations suivantes :

L'imprégnation des fibres sèches s'effectue pendant la montée en température : une fois le palier atteint, il n'y a pas ou peu de canaux de fibres sèches dans l'échantillon, les porosités observées sont alors soit liées à l'extraction de l'air entre les plis, soit à des endroits où les canaux ne se sont pas remplis de résine, potentiellement par auto étanchéité sur le bord du spécimen.

D'un point de vue surfacique, le taux de porosités diminue fortement entre les points (B) et (C), correspondant au début de la variation significative de la viscosité (voir Figure 3-29).

3.3.2 Suivi du taux de porosité par tomographie RX – Cycle recommandé fournisseur

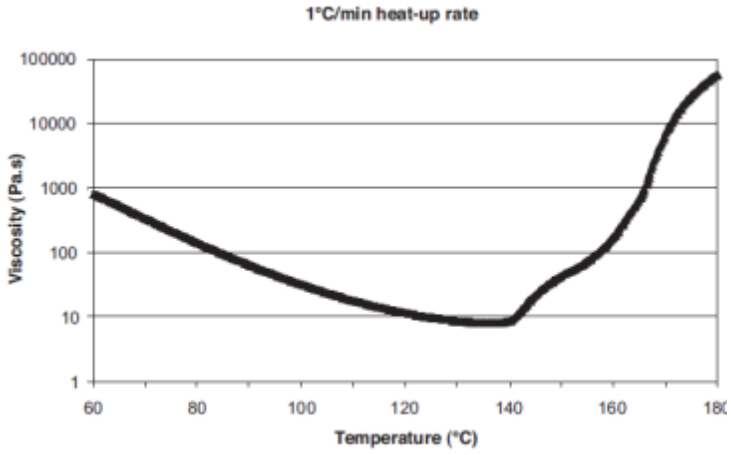


Figure 3-29. Evolution de la viscosité en fonction de la température pour la résine A à 1°C/min. (données techniques fournisseur)

Comme observé par Centea & al (T. Centea, 2013), l'épaisseur de l'échantillon varie en fonction du moment auquel a été interrompu le cycle de cuisson. Cela rejoint tout à fait les conclusions de S. Sassi (cf. Figure 3-23) sur un matériau « autoclave » (système T700/M21). Toutefois à cause de la forme particulière des échantillons et du fait qu'ils soient tous différents, il n'est pas possible de relier l'épaisseur de ceux-ci à la durée de cuisson.

Par association avec la courbe de gélification du système obtenue par Vanhographe (Figure 3-30), l'absence de variation du taux de porosités entre les points (F) et (G) peut être associé au fait que la gélification a été dépassée. Plus aucune variation du taux de porosité n'est possible au-delà de la gélification, en dehors d'une possible contraction physique du matériau.

Le retrait des porosités par advection durant le premier palier est faible, mais semble renforcé durant la seconde rampe en estimant que la résine est figée après le point de gélification vers 190 minutes : on peut alors supposer que la migration de résine est très importante durant cette seconde rampe.

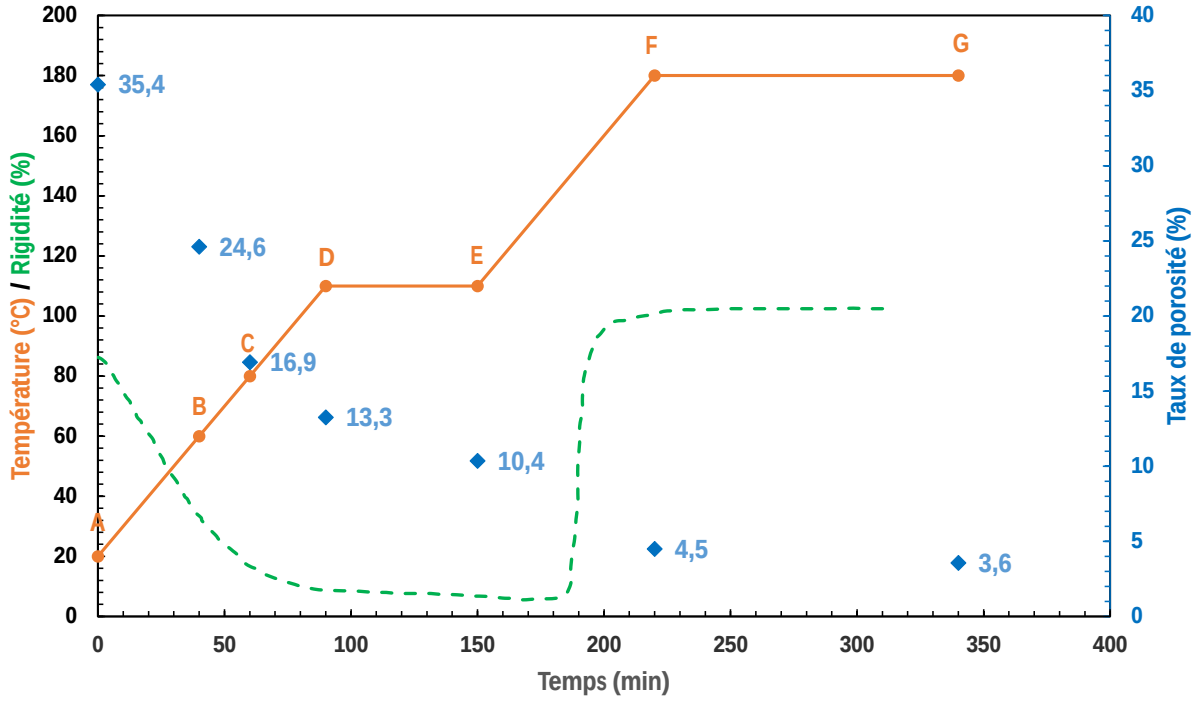


Figure 3-30. Taux de porosité, rigidité et température en fonction du temps – Préimprégné A cycle recommandé par le fournisseur

Les valeurs initiales de taux volumique de porosités sont bien supérieures aux valeurs surfaciques observées par Centea & al sur le préimprégné MTM45-1/5HS (31,9 % contre 16,9 %). Il en est de même pour les valeurs finales. Quand bien même les renforts sont de différentes natures, plusieurs interprétations sont possibles :

- La répartition spatiale des porosités est telle que les observations surfaciques ne tiennent pas en compte de la forme complète de l'échantillon.

- Le taux minimal de porosité ayant été obtenu est celui correspondant à la fin de cycle. Sa valeur est de 3,57 %, soit supérieur aux valeurs souhaitées pour les pièces de structure primaire.

En se référant à l'évolution de la viscosité en fonction de la température (Figure 3-29), force est de constater que le minimum de viscosité n'est pas atteint pour une température de 110°C.

En déplaçant la température de palier à 140°C tel que considéré pour l'optimisation du cycle de cuisson dans la partie 2.6.2, non seulement le minimum de viscosité est atteint, permettant une meilleure fluidification de la résine, mais la gélification est également déplacée sur le premier palier isotherme, phénomène au-delà duquel plus aucun changement physique n'est possible comme établi auparavant.

3.3.3. Suivi du taux de porosité par tomographie RX – Cycle optimisé

Afin d'observer les effets du cycle optimisé obtenu dans le chapitre précédent, dans lequel la gélification a été déplacée sur le premier palier grâce à l'augmentation de la température du premier palier à 140°C pendant une durée de temps similaire, de nouveaux échantillons ont été observés par tomographie RX, conditionnés et préparés dans les mêmes conditions opératoires (température et humidité), et de dimensions similaires. Les points A et B sont les mêmes que ceux obtenus dans la partie précédente, et afin de pouvoir les comparer avec les résultats obtenus pour le cycle recommandé par le fournisseur, les points suivants ont été nommés C', D', E', F' et G'.

Une diminution accrue du taux de porosité est observable du point A au point E', avec très peu de différence entre les points E' et G'. Ceci s'explique par une viscosité plus faible atteinte au premier palier (visible sur la Figure 3-31) améliorant l'imprégnation des fibres ainsi que le retrait des bulles par advection, puis une stabilisation du taux de porosité au-delà de la gélification, se produisant 15 minutes avant le point E'. Les taux volumiques de porosités atteignables à la fin du cycle sont plus faibles que pour le cycle recommandé par le fournisseur de semi-produit : 0,79 % au lieu de 3,57 % de porosité apparente.

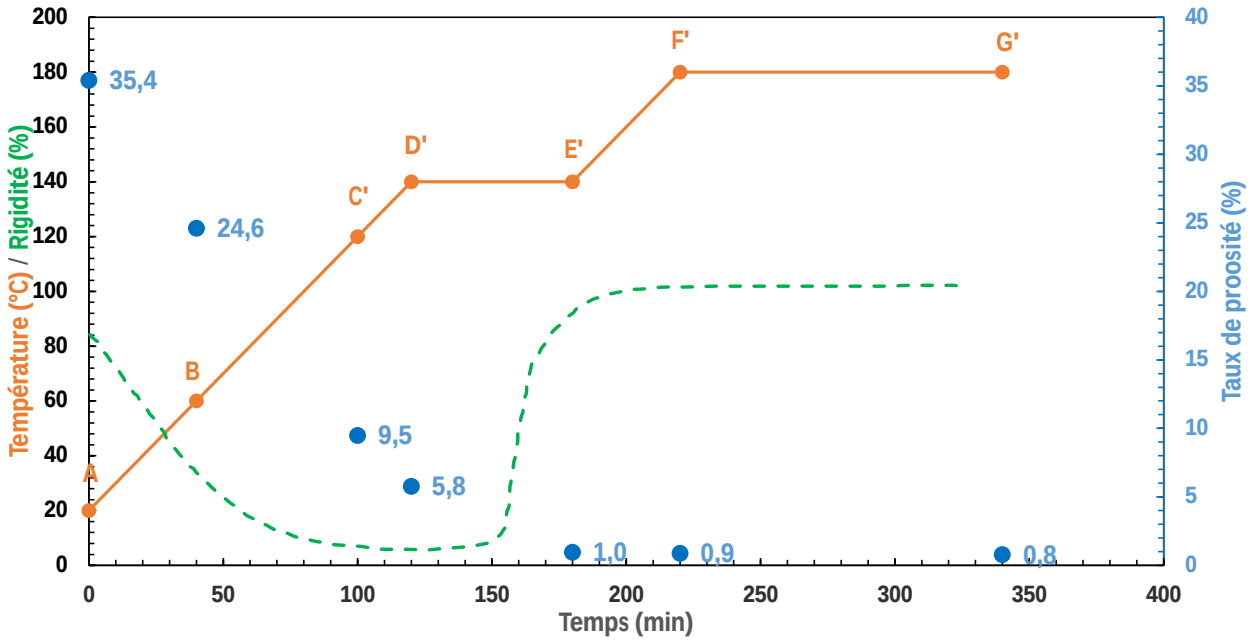


Figure 3-31. Taux de porosité, rigidité et température en fonction du temps – Préimprégné A cycle optimisé

Concernant l'aspect et les dimensions des porosités, il est possible de les observer en effectuant un seuillage sur les reconstructions d'images en 3 dimensions via le logiciel 3D Slicer. Sans seuillage, l'image suivante est obtenue, où peuvent être observés la texturation de la surface par le tissu d'arrachage, les fibres ainsi qu'un excédent de résine tout autour du spécimen, et des porosités au sein du laminé (Figure 3-32).

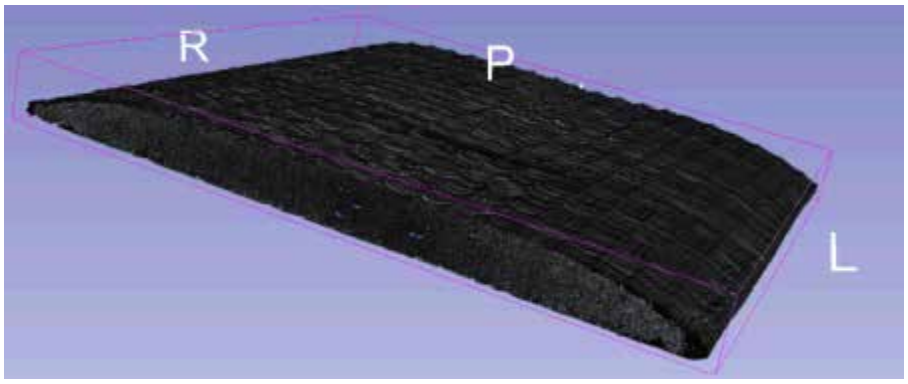


Figure 3-32. Reconstruction tridimensionnelle d'images obtenues par tomographie pour un échantillon de préimprégné A cuit par cycle optimisé – spécimen totalement polymérisé

Ces reconstructions permettent d'observer la présence de « canaux » d'où la résine ainsi que les fibres sont absentes. Il n'y a que très peu de porosités isolées, et les porosités inter plis - correspondant à l'air emprisonné pendant le drapage - sont totalement absentes. En prenant 2 points d'intérêt : le point C' sur lequel sont visibles des porosités à un taux relativement élevé (Figure 3-33), et le point G' sur lequel le taux est proche de zéro (Figure 3-34), certaines hypothèses peuvent être émises quant à la consolidation pendant la cuisson en étuve du préimprégné A.

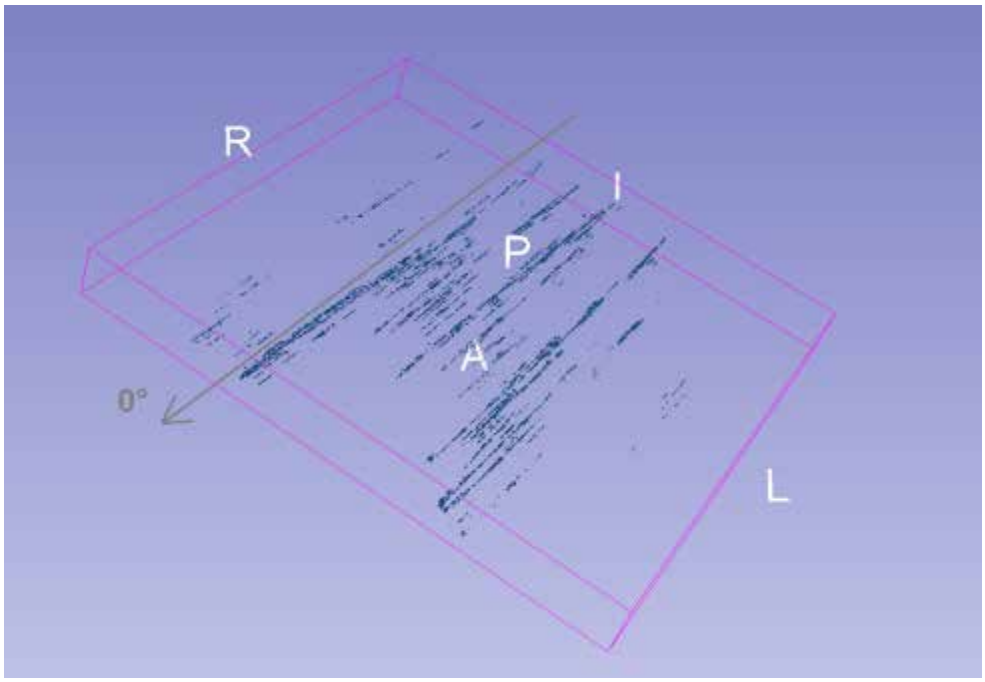


Figure 3-33. Reconstruction tridimensionnelle d'images obtenues par tomographie pour un échantillon de préimprégné A, porosités seules au point C' du cycle de cuisson.

3.3.3 Suivi du taux de porosité par tomographie RX – Cycle optimisé

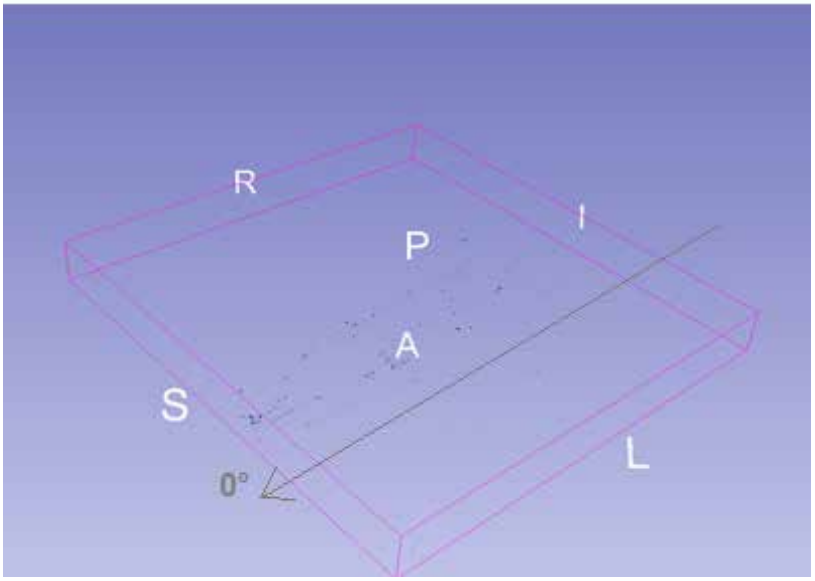


Figure 3-34. Reconstruction tridimensionnelle d'images obtenues par tomographie pour un échantillon de préimprégné A cuit par cycle optimisé, porosités seules au point G' du cycle de cuisson.

Les canaux observables au point C' correspondent à des zones de très faible densité de fibres au cœur des mèches de fibres sèches, atteignables par la résine seulement après l'imprégnation des fibres. Pendant le premier palier, ils se remplissent de résine, ceci jusqu'à la gélification du système. A la fin de la cuisson (au point G' sur la Figure 3-31), très peu de porosités sont visibles (Figure 3-34), la majorité des porosités présentes dans l'échantillon sont ponctuelles et ne sont dues qu'à une différence de pression insuffisante entre la pression atmosphérique et le niveau de vide, différence pouvant être expliquée par un phénomène d'auto étanchéité se produisant lorsque les canaux se referment sur les bords de la pièce par contact entre les matrices de 2 plis de préimprégnés consécutifs, empêchant la diminution locale de la pression donc l'évacuation totale de l'air emprisonné.

Afin d'observer l'évolution des porosités pendant le cycle de cuisson, des reconstructions tridimensionnelles ont été effectuées, toujours avec un seuillage identique correspondant à l'absence de matière, pour l'ensemble des points du cycle recommandé par le fournisseur de semi-produit (Figure 3-35) et pour le cycle optimisé (Figure 3-36).

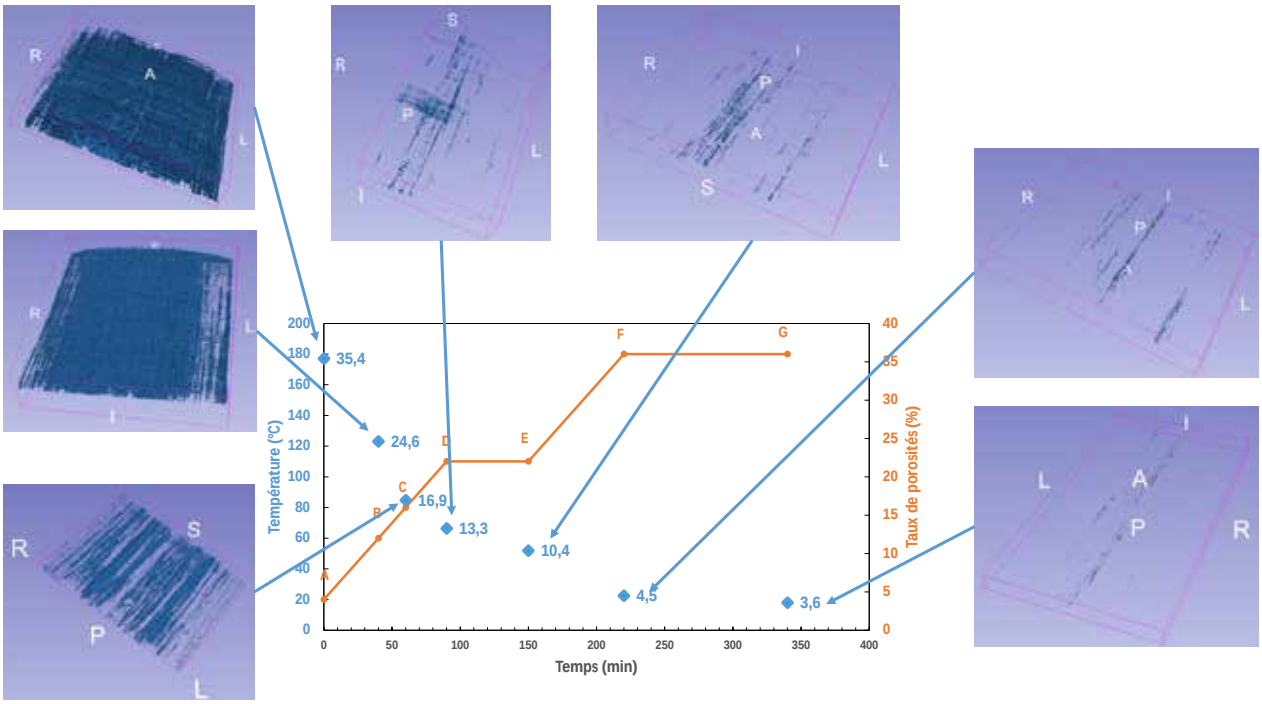


Figure 3-35. Cycle de polymérisation, évolution du taux volumique de porosité et reconstructions tridimensionnelles des porosités dans les échantillons pour le préimprégné A cuit par cycle recommandé.

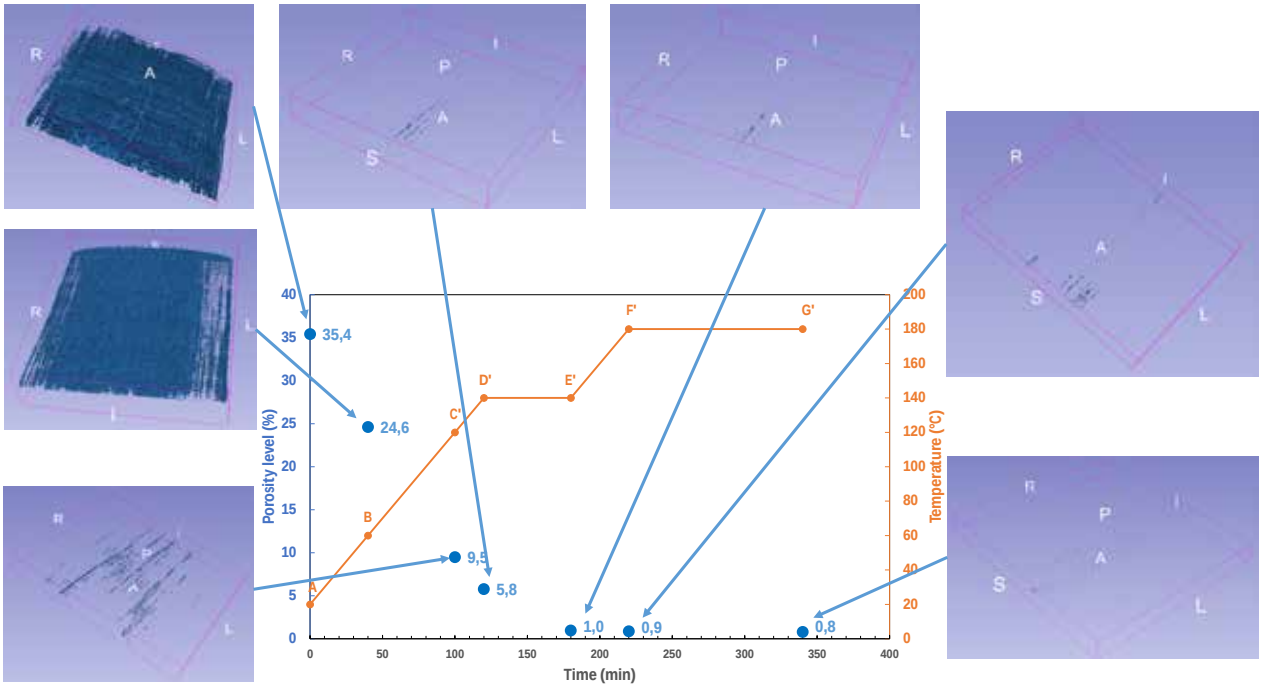


Figure 3-36. Cycle de polymérisation, évolution du taux volumique de porosité et reconstructions tridimensionnelles des porosités dans les échantillons pour le préimprégné A cuit par cycle optimisé.

En comparant les points G et G', on constate que les porosités longues ne sont pas présentes dans ce second spécimen, seules quelques porosités ponctuelles sont visibles. L'essentiel desdites porosités disparaissent entre les points C' et E', c'est-à-dire lorsque la viscosité est portée à un niveau faible. La théorie développée précédemment selon laquelle un niveau de viscosité inférieur permet une meilleure imprégnation des fibres est alors confirmée. En l'absence de visualisation in-situ, il serait

intéressant de corréler ces résultats à ceux pouvant être obtenus sur des pièces de de plus grandes dimensions.

3.3.4. Comparaison entre les cycles de cuisson fournisseur et optimisé sur des pièces de taille supérieure

Afin de vérifier l'applicabilité de la mesure du taux de porosité par tomographie à rayons X sur des plaques de plus grande dimension, et donc avec une résolution moins élevée que précédemment, des plaques de 100 x 150 mm ont été fabriquées, de 16 plis de drapage quasi-isotrope $[+45,90,-45,0]^4_S$, et cuites selon les cycles recommandés par le fournisseur ainsi que les cycles optimisés vu précédemment dans le cas du préimprégné A, et vus dans la partie 2.6.2 pour les deux autres préimprégnés.

Les taux volumiques de porosité sont mesurés par tomographie à rayons X, de la même façon que dans la partie précédente, mais cette fois-ci avec une résolution moindre, puisque la distance par rapport à la source est proportionnelle à la largeur du spécimen étudié, celui-ci effectuant une rotation sur lui-même pendant l'acquisition. Cette résolution est de 98 µm par voxel, c'est-à-dire un pixel en trois dimensions de 98 µm de côté.

Etant donné que les pièces sont de dimensions supérieures, et que les plis ne sont pas tous orientés dans la même direction, l'extraction de l'air ainsi que l'imprégnation n'ont supposément pas un comportement identique, de plus, plus le chemin de l'extraction de l'air est long, plus le temps qu'il mettra à le parcourir est élevé (voir partie 3.2.3) et plus le risque que le phénomène d'autoétanchéité se produise est élevé. Les porosités de dimension inférieure à la résolution ne sont pas identifiables.

Les reconstructions tridimensionnelles sont effectuées sur les images de tomographie de la même façon que dans la partie précédente, les porosités étant identifiées et reconstruites en trois dimensions par seuillage et leur taux étant calculé à l'aide de la procédure expliquée en annexe 4.

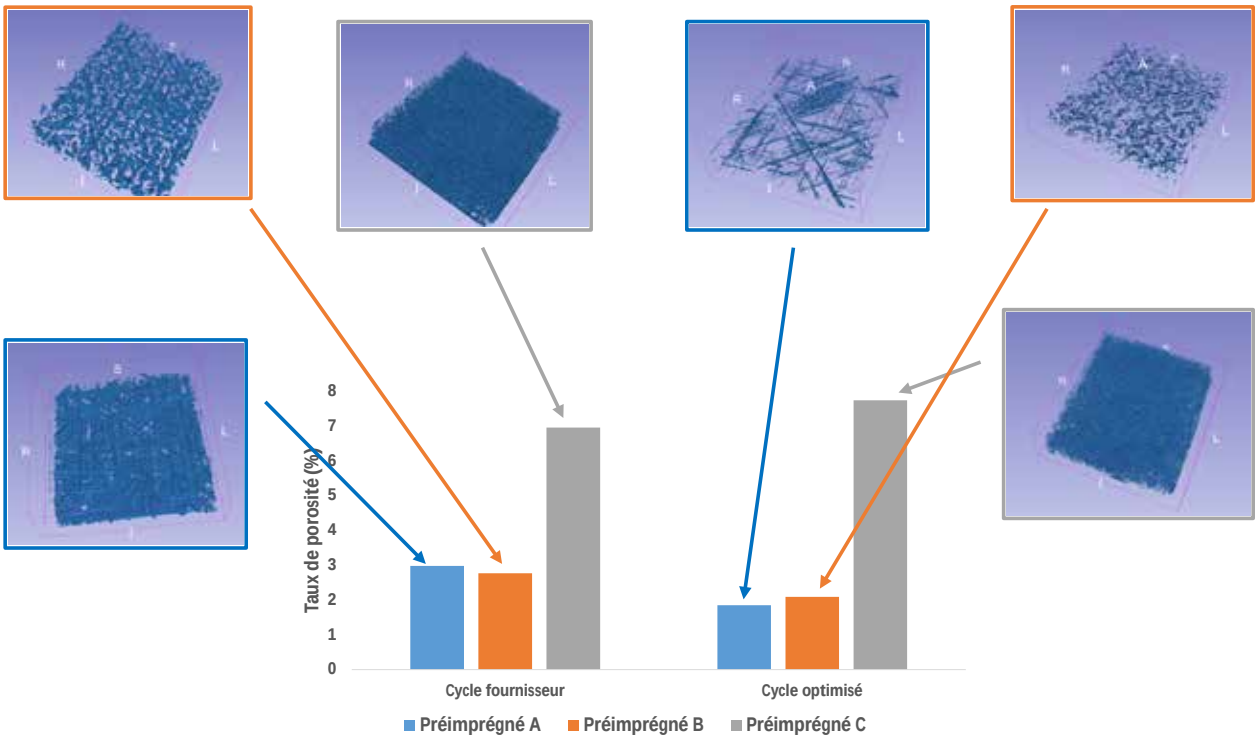


Figure 3-37. Taux de porosité en fonction du cycle de fabrication considéré, pour l'ensemble des préimprégnés

Sur la Figure 3-37 ci-dessus, certaines constatations sont possibles : tout d'abord, le taux de porosité après cuisson avec le cycle recommandé par le fournisseur dans le cas du préimprégné A est proche de la valeur estimée sur le stratifié de 4 plis de la partie 3.3.2 (2,98% et 2,81% respectivement). La forme des porosités visibles est la même que sur le point G de la Figure 3-35, celles-ci sont longues et fines, et correspondent à des fibres non-imprégnées. L'influence du cycle optimisé quant à elle existe mais elle est amoindrie par rapport à l'effet observé sur le spécimen étudié dans la Figure 3-36.

L'effet de l'optimisation du cycle de cuisson est également observé pour le préimprégné B, où cette fois-ci les porosités observables sont principalement réparties entre les plis et possèdent la forme spécifique de la texturation des plis observés en Figure 3-17.

Concernant le préimprégné C, les porosités observables sont plus petites que dans le cas des deux autres préimprégnés, et elles sont réparties de façon homogène dans les spécimens, cuits aussi bien par le cycle recommandé par le fournisseur que le cycle optimisé, de plus, la cuisson par cycle optimisé n'apporte aucune amélioration de la qualité des pièces (7,74% de porosités au lieu de 6,96% par le cycle fournisseur). Ce résultat est en accord avec l'hypothèse selon laquelle seul le préimprégné A possède une imprégnation partielle facilitant par conséquent l'extraction de l'air.

3.4. Restriction de l'extraction de l'air : effets sur la porosité de plaques composite

L'importance de l'extraction de l'air de façon horizontale sur des préimprégnés à renforts unidirectionnels a été mise en évidence dans la littérature par Centea & al. (T. Centea, 2012[20] ; T. Centea 2014) dans le cas de pièces monolithiques de géométrie simple.

Dans l'étude menée par Centea & al. (T. Centa, 2014), 2 types de renforts, unidirectionnel et satin de 8 sont étudiés conjointement avec une même matrice, la résine de Solvay 5320.

Deux types de porosités ont été mises en évidence par coupe micrographique : des micro-porosités entre les plis, correspondant aux porosités inter-pli observées dans la partie 3.2.1 de ce travail de thèse ; et des macro-porosités, résultant de la mauvaise imprégnation des fibres sèches. Ces deux éléments sont visibles sur la Figure 3-38, en trait plein et en pointillés respectivement.

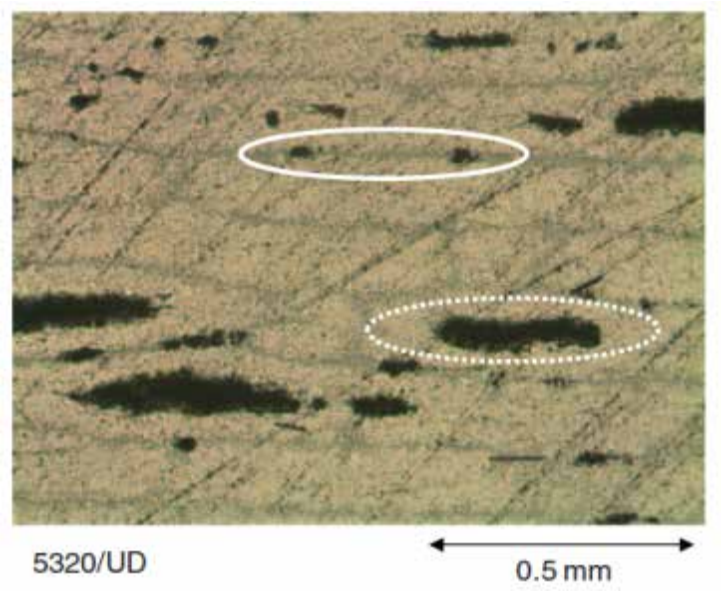


Figure 3-38. Image de coupe micrographique où sont visibles des micro-porosités (trait plein) et macro-porosités (pointillés) (T. Centea, 2014)[24]

Deux paramètres sont analysés dans cette étude, l'épaisseur du laminé (Figure 3-39) et le taux de porosité surfacique (Figure 3-40), sous différentes conditions de pression externe (normale dans la cas du résultat « baseline » et réduite sous cloche par mise sous vide à 77,5%, 55% et 22,5% de la pression atmosphérique) et de mise sous vide (par fuites contrôlées et mesurée sous la bâche à vide), et sous restriction de l'évacuation de l'air, c'est-à-dire sans extraction de l'air dans le plan des fibres.

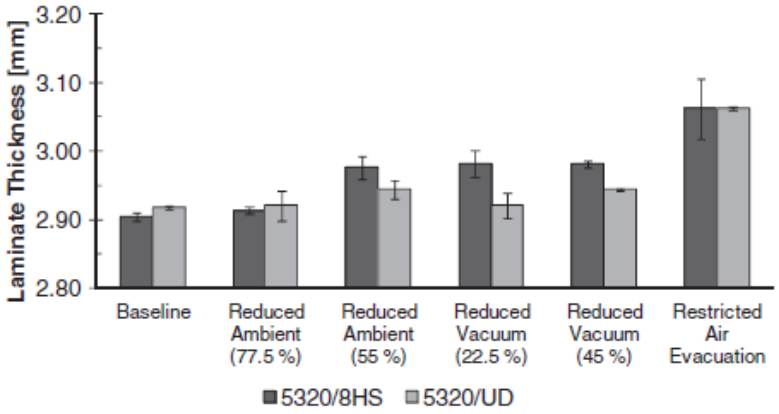


Figure 3-39. Epaisseurs de pièces fabriquées à partir de 5320/8HS et 5320//UD en variant les paramètres de pression, de vide et de chemins d'évacuation. Baseline: référence (T. Centea, 2014)[24]

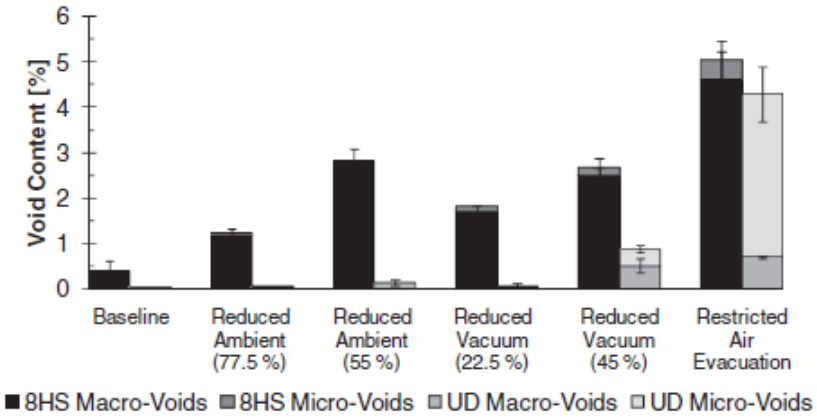
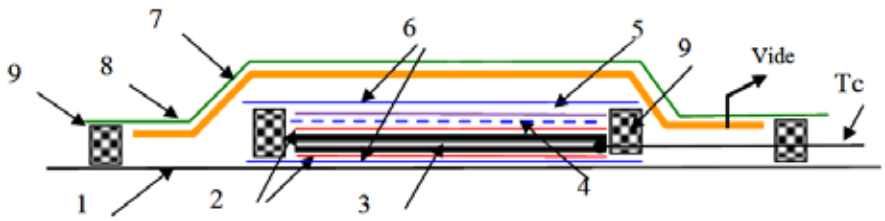


Figure 3-40.Taux de porosité surfacique de pièces fabriquées à partir de 5320/8HS et 5320//UD en variant les paramètres de pression, de vide et de chemins d'évacuation. Baseline : référence (T. Centea, 2014)[24]

En conclusion de cette étude, les chemins d'évacuation d'air dans le plan sont cruciaux pour l'obtention de pièces minces et peu poreuses, étant donné que même dans les pires conditions de mise en œuvre en termes de pression et de vide, le taux de porosité n'excède pas les 2%. La microstructure du préimprégné 5320/UD étant similaire à celle du préimprégné A observée par tomographie dans la partie 3.2.1, c'est cette dépendance à la qualité de l'évacuation de l'air que nous souhaitons mettre en évidence dans ce document, tout en mettant l'accent sur l'influence du cycle de cuisson telle qu'observée par tomographie.

La mise en évidence de l'importance de l'évacuation horizontale pour les matériaux destinés à être mis en œuvre en étuve sans pression externe est effectuée en réalisant deux campagnes d'essais en cisaillement interlaminaire. Dans la première campagne, les spécimens ont été fabriqués en respectant le schéma de drapage décrit dans la Figure 3-41. Dans la seconde campagne, la fabrication a été effectuée sans mastic de mise sous vide autour des pièces stratifiées, permettant ainsi hypothétiquement une meilleure évacuation de l'air.

3.4 Restriction de l'extraction de l'air : effets sur la porosité de plaques composite



Rep.	Désignation	Référence
1	Moule traité au démoulant liquide	Démoulant Marbocote (Dexter)
2	Tissus de délaminage	A100PS(A) WHITE 85g (Solvay)
3	Pièce stratifiée Carbone / époxyde	
4	Film séparateur perforé	A6000 BLUE P3 (Solvay)
5	Plis absorbeurs Verre E	Tissu S2/2 Réf 320097120 (Sicomin)
6	Film séparateur non perforé	A6000 BLUE NP (Solvay)
7	Feutre de drainage	AB100 WHITE 150g (Solvay)
8	Poche à vide - Film Nylon 6	VACF 400Y(Solvay)
9	Mastic de mise sous vide	SM 5142 YELLOW (Solvay)

Figure 3-41. Schéma de drapage de pièces composite sans évacuation d'air horizontale

L'absence de mastic autour de la pièce modifierait la géométrie de la pièce pendant le cycle de cuisson, la résine s'écoulant hors de la pièce provoquerait alors un changement drastique d'épaisseur, notamment lorsque de la pression est appliquée sur la pièce pendant la cuisson. Dans le cas d'une cuisson en étuve, les valeurs moyennes d'épaisseur obtenues à travers ces deux campagnes d'essai ont été répertoriées dans la figure suivante :

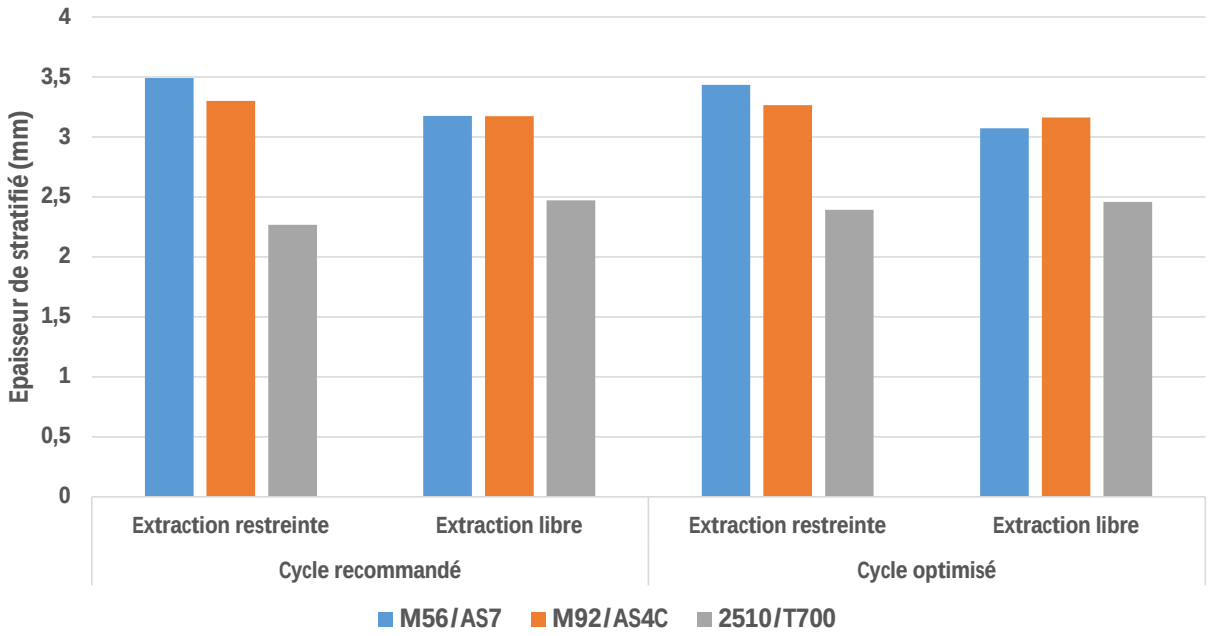


Figure 3-42. Epaisseurs de stratifiés fabriqués par Vacuum Bag Only suivant le cycle recommandé et le cycle optimisé, avec et sans extraction de l'air dans le plan

Les épaisseurs dépendent non seulement de l'épaisseur initiale de pli, mais également de la proportion de matrice contenue dans celui-ci. On constate que les épaisseurs ne sont quasiment pas affectées par le changement de cycle de cuisson, toutefois l'absence d'extraction d'air dans le plan

modifie légèrement l'épaisseur des pièces n'ayant pas pu évacuer d'air ou de résine dans le plan (10% dans le cas de pièces fabriquées à partir du préimprégné A, 4% pour le préimprégné B et 6% pour le préimprégné C).

Il n'y a pas eu d'écrasement comme cela peut se produire dans le cas de pièces fabriquées en autoclave, et les tolérances géométriques sont respectées puisque, en considérant les épaisseurs unitaires des plis, les valeurs obtenues sont proches de la valeur théorique d'épaisseur des pièces en multipliant la valeur donnée par la fiche technique de chaque produit par le nombre de plis.

Dans la Figure 3-43, les valeurs de porosité par dissolution de résine sont utilisées pour les échantillons sous extraction restreinte d'air fabriquées suivant les cycles recommandés et cycle optimisés, les taux de porosités sur l'ensemble des essais réalisés avec extraction d'air sont mesurés quant à eux à l'aide de la méthode par tomographie.

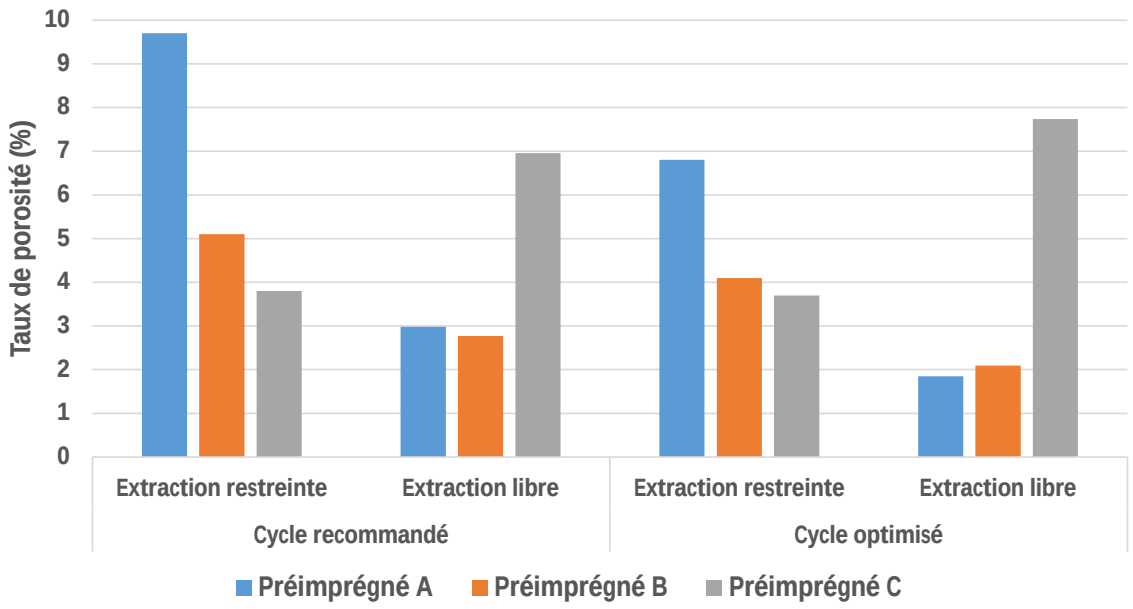


Figure 3-43. Taux de porosité en fonction des conditions d'essai pour l'ensemble des préimprégnés

Sur cette figure, on constate que la restriction d'évacuation de l'air à des conséquences sur les taux volumiques de porosité plus significatives que le changement de cycle de cuisson (environ 70% dans le cas du préimprégné A, 40 et 50% pour les préimprégnés B et C). Ceci s'explique pour deux raisons : la première est que l'usage d'un mastic d'étanchéité empêche non seulement l'air de s'évacuer par différence de pression, mais également par advection, c'est-à-dire par transport dans la résine qui flue hors du préimprégné. La seconde raison, ne s'appliquant que dans le cas du préimprégné A, est que le mastic diminue l'efficacité de l'extraction de l'air emprisonné dans les canaux de fibres sèches.

En conclusion, lors de la mise en œuvre par VBO, la combinaison d'une restriction libre ainsi que d'un cycle prenant en compte la viscosité minimale permet de diminuer jusqu'à 80% du taux volumique de porosité pouvant être obtenu dans des conditions proches de la mise en œuvre par autoclave. De plus, le taux de porosité final est de moins de 2% dans le cas du préimprégné A, ce qui correspond aux valeurs de porosité requises pour des pièces de structure.

3.5. Conclusions sur l'analyse et la caractérisation des porosités

L'analyse des porosités par tomographie permet non seulement d'isoler les contributions correspondant à chaque type de vide par contraste entre niveau de gris correspondant à la différence de densité de la matière traversée par les rayons X, mais il est également assez simple de quantifier chacune de ces contributions en effectuant des seuillages sur l'ensemble des images.

La microarchitecture des préimprégnés a pu être observée grâce à l'analyse par tomographie, ainsi la présence et la répartition de canaux de fibres sèches, de particules thermoplastiques et de fibres de tissage ont pu être mises en évidence. Toutefois afin d'avoir plus d'informations sur la nature des éléments observés, de futures analyses (FTIR, RMN,...) sont nécessaires.

Le pré-compactage est une étape cruciale pour la qualité des pièces fabriquées par Vacuum Bag Only, toutefois comme il a été démontré, dans le cas de pièces minces, des temps beaucoup plus courts sont suffisants pour extraire une majeure partie de l'air emprisonné entre les plis pendant l'étape de drapage, notamment grâce à la présence de lits de mèches sèches permettant l'extraction de l'air dans le plan.

Si on le regarde du point de vue de la matrice et de l'imprégnation des zones de fibres sèches alors un cycle de cuisson peut être décomposé en plusieurs étapes : l'imprégnation des canaux de fibres sèches pendant la première rampe de chauffe, le remplissage des zones « vides » par écoulement de la résine et le retrait des bulles de gaz par advection pendant le premier palier isotherme, la gélification pendant la fin du premier palier/seconde rampe de chauffe et par conséquent l'immobilisation de la résine, puis la fin de la polymérisation jusqu'à un degré d'avancement compris entre 80 et 90%.

L'application de ces phénomènes (extraction de l'air et imprégnation) à des échelles supérieures et pour des drapages différents reste à démontrer. Cependant, en prenant en compte la loi de Darcy décrite au paragraphe 3.2.3, et en considérant que la perméabilité dans le plan des fibres n'est pas affectée par l'orientation de celles-ci, les changements d'échelle, sans changer de géométrie, sont prévisibles.

Désormais, en connaissant le comportement cinétique des résines, les taux volumiques de porosités atteignables expérimentalement, ainsi que leur répartition spatiale, il serait intéressant d'observer et de comparer le comportement mécanique de ces préimprégnés par rapport à celui de pièces fabriquées en autoclave, connu et amplement documenté dans la littérature. Certaines des propriétés mécaniques étant sensibles à la qualité des pièces, l'influence des procédés de mise en œuvre tel que vus dans ce paragraphe, c'est-à-dire l'extraction de l'air, la température de fluidification de la résine, et les taux de porosité des pièces fabriquées.

Chapitre 4

Propriétés mécaniques de pièces fabriquées par procédé Hors Autoclave : Vacuum Bag Only

4.1. Comparaison des méthodes expérimentales de détermination des fractions volumiques de fibres et des taux de porosité ..... - 121 -
4.2. La Traction sur éprouvettes composite ..... - 124 -
4.3. Le Cisaillement ..... - 128 -
4.4. La Compression ..... - 134 -
4.5. Analyse des résultats et comparaisons avec matériaux classiques ..... - 144 -
4.6. Conclusions sur les propriétés mécaniques des composites hors autoclave ..... - 146 -

4. Propriétés mécaniques de pièces fabriquées par procédé hors-autoclave : Vacuum Bag Only

Certaines propriétés mécaniques de pièces fabriquées hors autoclave ont été comparées à celles fabriquées en autoclave dans la littérature, notamment Grunenfelder & al. (L.K. Grunenfelder, 2010)[10] qui ont comparé plusieurs propriétés mécaniques entre des pièces fabriquées par VBO et par autoclave, pour un seul type de matériau, le préimprégné MTM44-1/CF5804A), destiné aux applications hors autoclave.

Les conclusions de cette étude sont que les matériaux fabriqués par procédé VBO ont des propriétés mécaniques légèrement inférieures aux propriétés mécaniques pouvant être obtenues à partir de pièces fabriquées en autoclave. Toutefois, aucun benchmark n'a été réalisé quant aux propriétés mécaniques de plusieurs types de préimprégnés fabriqués par un même procédé, suivant des cycles de polymérisation recommandés par les fournisseurs de semi produits. De même, l'influence du cycle de polymérisation sur la qualité de la tenue des pièces composites, notamment monolithiques reste à être mise en évidence.

Sont considérés dans cette étude les 3 matériaux préimprégnés A, B et C, fabriqués par des drapages identiques, liés aux propriétés recherchées, et cuits selon les cycles recommandés par les fournisseurs. Les volumes de fibre obtenus dans le cas de ces matériaux sont de 60,2 % pour le préimprégné A (au lieu de 60% pour la normalisation selon la fiche technique associée), 47,4 au lieu des 45% pour le préimprégné B (au lieu des 45% pour la normalisation selon la fiche technique associée) et 57,2 % pour le préimprégné C (au lieu des 54,7 % pour la normalisation selon la fiche technique associée).

4.1. Comparaison des méthodes expérimentales de détermination des fractions volumiques de fibres et des taux de porosité

Dans cette partie, plusieurs méthodes de détermination des taux de porosités ont été utilisées en corrélation avec les contraintes en cisaillement interlaminaire.

Afin de savoir si celles-ci sont comparables entre elles, une analyse commune a été effectuée sur 3 plaques, fabriquées par procédé hors autoclave, suivant les cycles recommandés par les fournisseurs de semi-produit, puis testées en tomographie RX, dissolution de résine et coupes micrographique avec analyse de l'image pour détermination des surfaces occupées par les fibres, la matrice et les éventuelles porosités, cette dernière méthode donnant bien entendu une information surfacique et non volumique de la porosité.

Afin de comparer ces différentes méthodes, une plaque de 16 plis de préimprégné A de drapage $[+45,90,-45,0]^4_S$ et de dimensions planes initiales 500 mm x 300 mm a été polymérisée en étuve, sans contraintes d'évacuation d'air, suivant le cycle recommandé par le fournisseur de semi-produit. Le taux de porosité a été analysé par les 3 méthodes citées plus haut, et les valeurs suivantes ont été obtenues :

- 2,0 ± 0,3 % par dissolution de résine (moyenne sur 5 spécimens de 20 mm x 10 mm x 3 mm)

4.1 Comparaison des méthodes expérimentales de détermination des fractions volumiques de fibres et des taux de porosité

- 2,69 % par tomographie à rayons X (sur l'ensemble de la plaque soit 100 x 150 x 3 mm)
- 2,23 % par coupe micrographique (moyenne sur 3 bandes par grossissement x5)

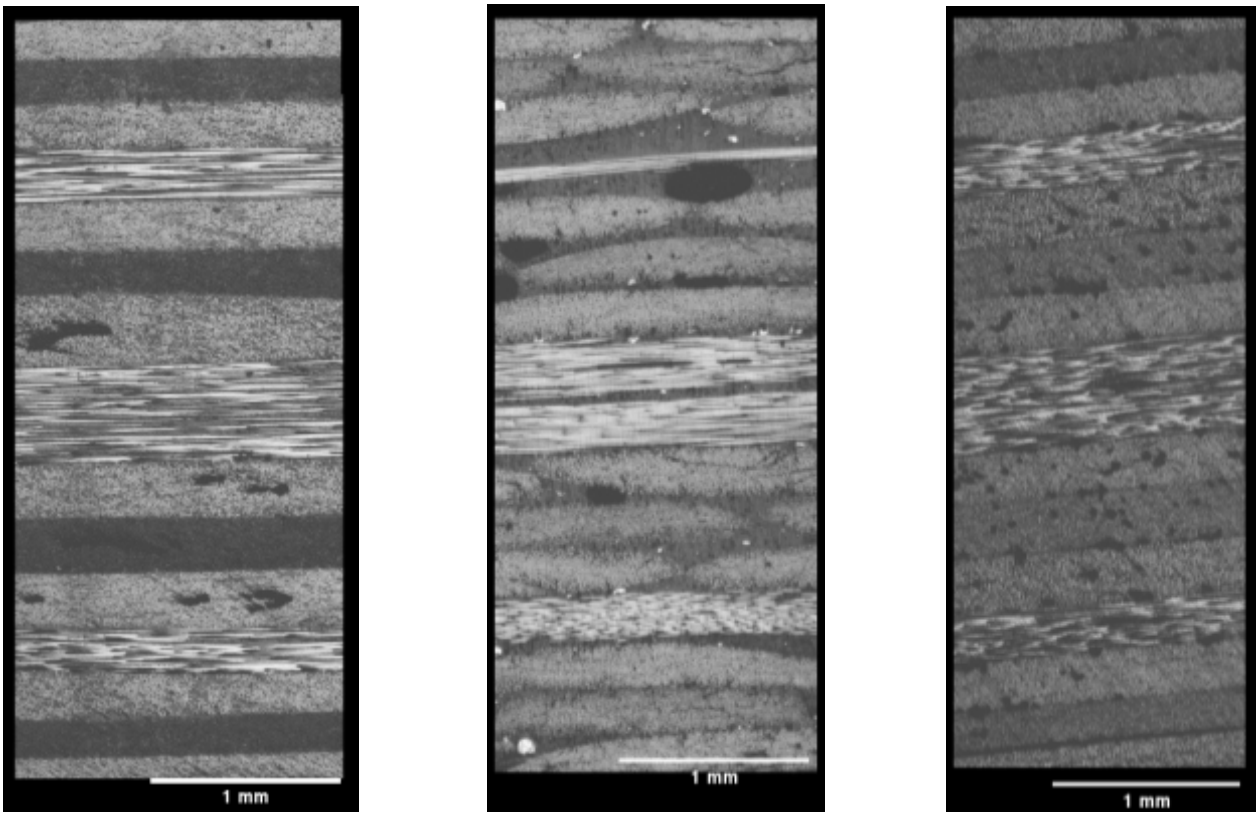
De la même façon pour le préimprégné B :

- 2,1 ± 0,6 % par dissolution de résine (moyenne sur 5 spécimens de 20 mm x 10 mm x 3,1 mm)
- 1,73 % par tomographie à rayons X (sur l'ensemble de la plaque soit 100 x 150 x 3 mm)
- 4,1 % par coupe micrographique (moyenne sur 3 bandes de grossissement x5)

Puis pour le préimprégné C :

- 6,5 ± 0,4 % par dissolution de résine (moyenne sur 5 spécimens de 20 mm x 10 mm x 2,42 mm)
- 6,96 % par tomographie à rayons X (sur l'ensemble de la plaque soit 100 x 150 x 2,42 mm)
- 6,96 % par coupe micrographique (moyenne sur 3 bandes de grossissement x5)

Les plaques de drapage quasi-isotrope dont sont issus les échantillons pour les essais de dissolution chimique de la matrice et les échantillons pour les images de microscopie optique sont passés en tomographie RX. Ils sont par la suite coulés dans de la résine, polis puis analysés par microscopie optique à faible grandissement (x5) afin de déterminer par seuillage sur les niveaux de gris la proportion de porosités sur la vue en coupe de l'échantillon reconstituée à partir de plusieurs images



(Figure 4-1).

Figure 4-1. Coupes micrographiques reconstruites pour les 3 préimprégnés, A (gauche), B (milieu) et C (droite) fabriqués hors autoclave selon les cycles recommandés par chacun de leurs fabricants..

Force est de constater que, sur l'épaisseur totale de l'échantillon, les porosités sont localisées au sein des plis dans le cas des pièces fabriquées avec les préimprégnés A et B, et réparties sur les zones entre les plis et au sein des plis pour le préimprégné C, confirmant ainsi les reconstructions tridimensionnelles obtenues dans le chapitre précédent.

Les valeurs obtenues par ces 3 méthodes sont résumées dans la Figure 4-2.

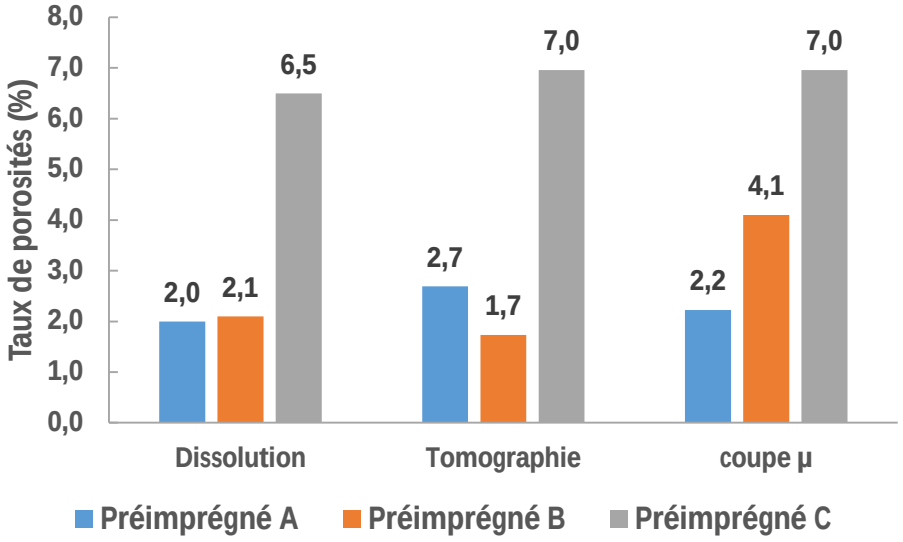


Figure 4-2. Comparaison des taux de porosités de plaques fabriquées à partir des 3 préimprégnés suivant plusieurs méthodes.

Les taux déterminés entre les différentes méthodes sont proches, sauf dans le cas de la coupe micrographique du spécimen B, dont la différence s'explique par le fait que la porosité est non seulement déterminée par une moyenne sur 24 images, sans information sur la profondeur des porosités, mais elle n'est effectuée que sur un spécimen de faibles dimensions.

4.2. La Traction sur éprouvettes composite

4.2.1. Traction sur éprouvettes avec drapage quasi-isotrope

La caractérisation mécanique en traction des éprouvettes ISO est réalisée suivant la Norme NF EN ISO-527 afin de déterminer les modules d'élasticité et la contrainte à rupture.

Les déformations sont mesurées par stéréo-corrélation soit la corrélation des images de deux caméras numériques synchronisées. Pour cela un mouchetis est réalisé sur la surface de chacune des éprouvettes à l'aide d'un spray de couleur blanche et d'un spray de couleur noire. Un calcul de triangulation permet de calculer un champ de position pour chaque paire d'images. Les différences des champs de position successifs à partir d'une situation de référence constituent les champs de déplacement. Les champs de déformation sont dérivés des champs de déplacement par un calcul local en chaque point.

Les modules sont ensuite calculés entre 10% et 50% de la charge à rupture grâce aux fichiers de points enregistrés par le système de corrélation d'images. Les charges et les contraintes à rupture sont directement données par la machine d'essais et figurent sur les procès-verbaux d'essais.

Les valeurs de contrainte à rupture en traction pour des éprouvettes à drapage quasi-isotrope sont du même ordre de grandeur dans l'ensemble des cas étudiés et comparés à la littérature (C. Huchette, 2009)[97]. Le module quant à lui est le plus faible dans le cas du préimprégné B, ceci s'explique par un module des fibres plus faibles que pour les 2 autres préimprégnés, ainsi qu'un taux de résine élevé du préimprégné (et par conséquent un volume de fibres faible : 47,4%) et donc plus fragile.

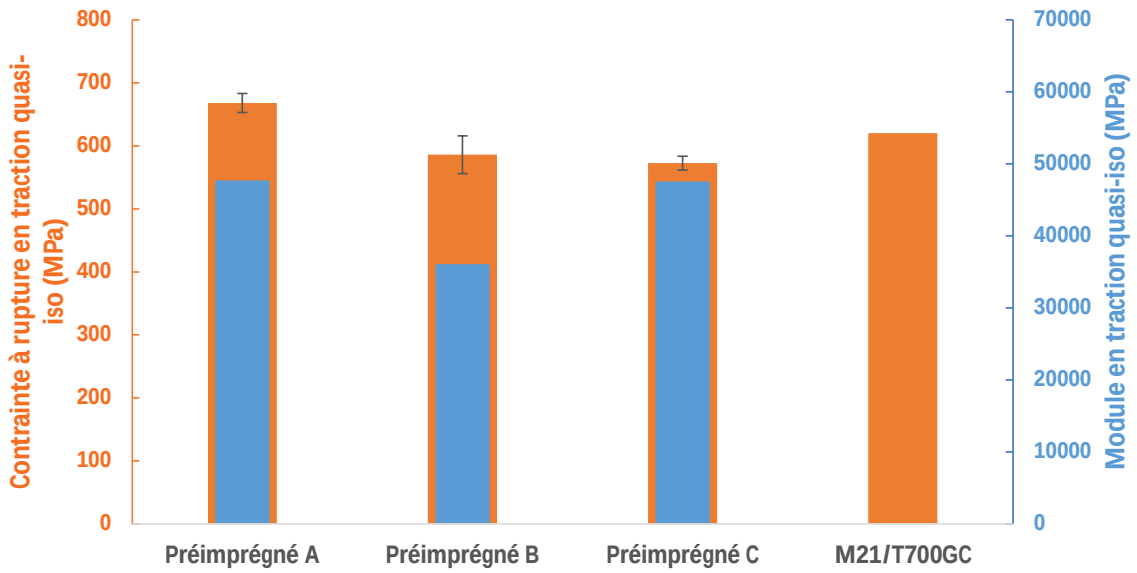


Figure 4-3. Valeurs de contrainte et de module en traction pour des pièces à drapage quasi-iso pour l'ensemble des préimprégnés y compris le préimprégné autoclave d'Hexcel M21/T700GC (C. Huchette, 2009)[97].

Dans le cas des modes de rupture constatés, la plupart des ruptures sont inter-laminaires puisque sur les spécimens des délaminations sont observables, celles-ci interviennent principalement proche des talons, sans être toutefois localisées directement sur les talons.

4.2.2. Traction sur éprouvettes à drapage unidirectionnel à 0°

La caractérisation mécanique en traction des éprouvettes 0° est réalisée suivant la Norme NF EN ISO-527 afin de déterminer les modules d'élasticité et la contrainte à rupture.

Les déformations sont mesurées par stéréo-corrélation soit, par la corrélation des images de deux caméras numériques synchronisées. Pour cela un mouchetis est réalisé sur la surface de chacune des éprouvettes à l'aide d'un spray de couleur blanche et d'un spray de couleur noire. Un calcul de triangulation permet de calculer un champ de position pour chaque paire d'images. Les différences des champs de position successifs à partir d'une situation de référence constituent les champs de déplacement. Les champs de déformation sont dérivés des champs de déplacement par un calcul local en chaque point.

Les modules sont ensuite calculés entre 10% et 50% de la charge à rupture grâce aux fichiers de points enregistrés par le système de corrélation d'images. Les charges et les contraintes à rupture sont directement données par la machine d'essais et figurent sur les procès-verbaux d'essais.

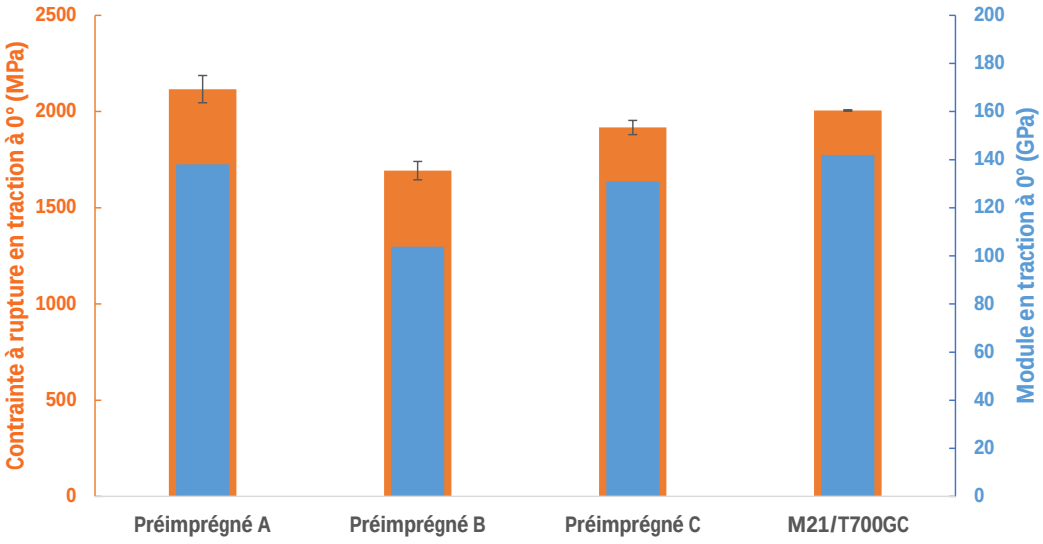


Figure 4-4. Valeurs de contrainte et de module de traction pour des drapages unidirectionnels à 0° pour l'ensemble des préimprégnés y compris le préimprégné autoclave d'Hexcel M21/T700GC (M. Mulle, 2004).

De la même façon que pour les essais sur les spécimens de drapage quasi-isotrope, les valeurs sont proches des valeurs obtenues pour le préimprégné mis en œuvre en autoclave, dont la valeur est obtenue à partir des résultats du PEA Americo, réalisé à l'Institut Clément Ader (M. Mulle, 2004). A la différence des résultats précédents, c'est le module et la résistance des fibres qui constituent le préimprégné qui décrivent majoritairement le comportement en traction unidirectionnelle, c'est pourquoi les spécimens fabriqués à partir du préimprégné B donnent les valeurs les moins élevées.

Les modes de rupture observés pour les éprouvettes de traction est un mode de rupture fragile dans le sens des fibres, trans-laminaire (c'est-à-dire indépendamment des plis et des interfaces entre les plis) (B.W. Smith, 1993), avec un arrachage des fibres de tissage (points blancs sur les spécimens de gauche) dans le cas du préimprégné B, cet arrachage limite le nombre de fissurations le long de l'orientation des fibres observées sur les éprouvettes.

4.2.3. La traction sur éprouvettes à drapage unidirectionnel à 90°

La caractérisation mécanique en traction des éprouvettes 90° est réalisée suivant la Norme NF EN ISO-527 afin de déterminer les modules d'élasticité et la contrainte à rupture sens travers. Les déformations dans le sens de la sollicitation sont mesurées par un extensomètre. Les modules et les contraintes à rupture sont directement donnés par la machine d'essais et figurent sur les procès-verbaux d'essais.

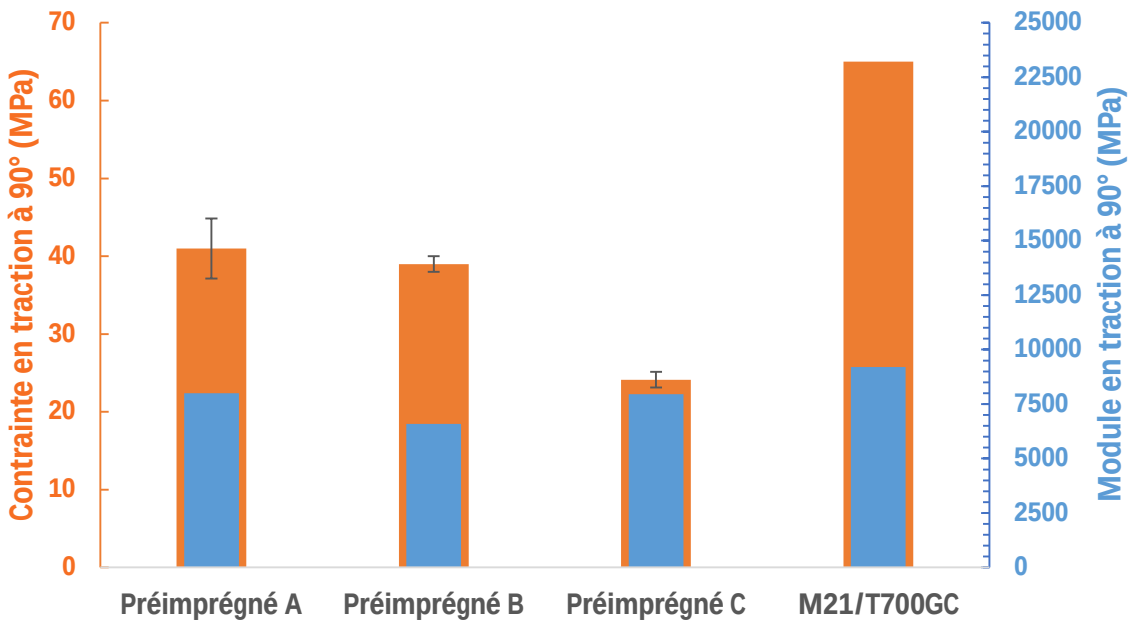


Figure 4-5. Valeurs de contrainte et module de traction pour des drapages unidirectionnels à 90° pour l'ensemble des préimprégnés y compris le préimprégné autoclave d'Hexcel M21/T700GC (M. Mulle, 2004).

La contrainte à rupture semble très affectée par le taux de porosités, étant donné qu'en traction à 90°, seule la matrice est sollicitée. Les modules restent toutefois très proches les uns des autres, ceux-ci étant légèrement plus faibles dans le cas du système B, qui possède le volume de résine le plus élevé (53%, contre 40% et 43% pour les plaques fabriquées à partir du préimprégné A et C respectivement). Cette faible valeur s'explique par la fragilité de la résine chargée par rapport aux 2 autres systèmes.

Les modes de rupture sur les éprouvettes sont tous identiques, la rupture est fragile et trans-laminaire, les éprouvettes sont coupées en 2 morceaux de façon nette, parallèle aux fibres, à des emplacements divers (parfois proche des talons, parfois au milieu).

Les valeurs obtenues sont plus faibles que la valeur récupérée à partir des résultats du PEA Americo (M. Mulle, 2004) pour des échantillons mis en œuvre en autoclave à partir du préimprégné M21/T700. Cette différence peut s'expliquer par la présence de porosités qui peuvent affaiblir la résistance de la résine en étant le point de départ de la fissuration des spécimens.

4.3. Le Cisaillement

4.3.1. Le Cisaillement interlaminaire : conditions expérimentales

4.3.1.1. Cisaillement interlaminaire sur les éprouvettes cuites suivant les cycles fournisseurs

La caractérisation mécanique en Cisaillement Inter Laminaire est réalisée suivant la Norme NF EN 2563.

Des spécimens de dimension (10x20 mm) ont été découpés dans les plaques composées de 16 plis de drapage [-45/0/+45/90]s, polymérisées selon le cycle de cuisson recommandé par le fabriquant du préimprégné considéré.

Les valeurs de contrainte de cisaillement interlaminaire τ_{IL} obtenues sont répertoriées dans la Figure 4-6. Les valeurs de taux de porosité sont celles déterminées par coupes micrographiques, que nous venons de voir.

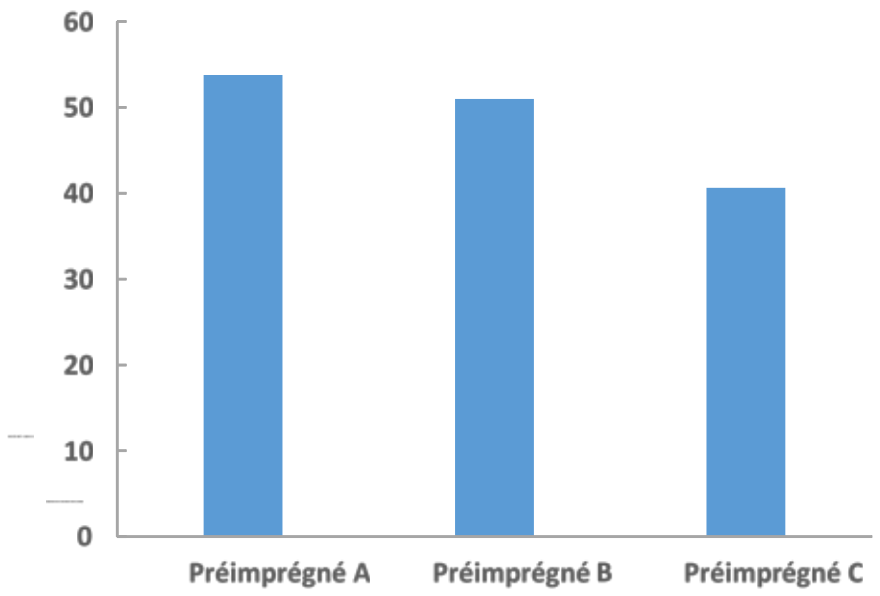


Figure 4-6. Valeurs de contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire, pour des pièces fabriquées suivant le cycle recommandé par le fournisseur.

D'après ces résultats, le cisaillement interlaminaire est fortement influencé par l'épaisseur des spécimens étudiés, étant donné que la résistance à l'interface est proportionnelle à l'épaisseur de la matrice et la fragilité de l'interface est fonction de la présence de porosités, de leur forme ainsi que de leur géométrie.

4.3.1.2. Cisaillement interlaminaire sur les éprouvettes cuites suivant le cycle optimisé et comparaison entre les deux cycles de cuisson

Des spécimens de dimension (10x20 mm) ont été découpés dans des plaques composées de 16 plis de drapage $[+45,90,-45,0]^4_S$, polymérisées selon le cycle de cuisson optimisé défini dans la partie 2.6.2 et dont l'effet sur le taux volumique de porosité a été vérifié dans la partie 3.3.3 par tomographie à rayons X.

Pour rappel, dans le cas du préimprégné A, l'optimisation de cycle a permis de diminuer le taux volumique de porosités de 2,81 % à 0,68 % observé par tomographie RX, et de 3 % à 1,8 % par coupe micrographique sur les spécimens obtenus à partir de la même plaque que ceux utilisés pour le cisaillement interlaminaire.

De la même façon, les valeurs de porosité observées par coupe micrographique sont de 2,8 % à 2,1 % pour le préimprégné B, et 7,0 % à 7,7 % pour le préimprégné C, fabriqués selon le cycle recommandé et le cycle optimisé respectivement. La comparaison des valeurs de porosités est développée dans la partie 4.1.

Les valeurs de cisaillement interlaminaire obtenues ainsi que les taux de porosités associés sont répertoriés dans la Figure 4-7.

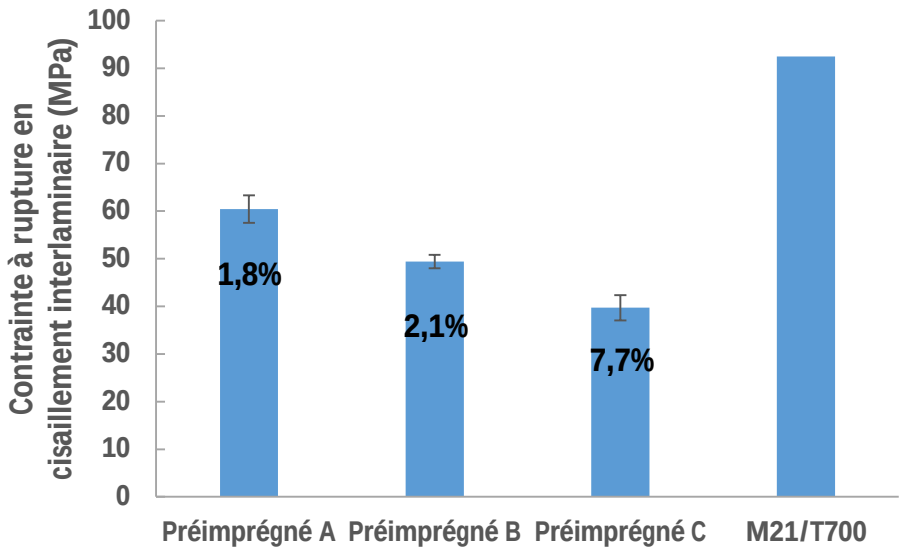


Figure 4-7. Valeurs de contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire et taux volumiques de porosités, pour des pièces fabriquées suivant le cycle optimisé et pour le préimprégné M21/T700 fabriqué en autoclave (G. Gohorianu, 2008)[93]

C'est toujours le préimprégné A qui résiste le mieux au cisaillement interlaminaire. En comparant les valeurs à la valeur de contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire sur une pièce de 16 plis de drapage $[90°,+45°,0°,-45°]^4_s$ réalisée en autoclave à partir du préimprégné M21/T700 dans la thèse de Gina Gohorianu à l'ICA (G. Gohorianu, 2008)[93], dont la valeur est de 92,5 MPa, on constate une différence significative de résistance au cisaillement (dans le meilleur des cas, celui du préimprégné A, 33%) entre les matériaux mis en œuvre en autoclave, par rapport à ceux mis en œuvre par procédé VBO. Toutefois, tel qu'indiqué par Gohorianu, le cisaillement interlaminaire est très sensible

à la mise en œuvre. Effectivement, il est évident que non seulement la pression autoclave permet de bien maîtriser les niveaux de taux de porosité mais aussi les fractions volumiques de fibres.

Dans les travaux de Gina Gohorianu, Vf% était de 60 % alors que pour nos 3 préimprégnés hors autoclave Vf% est de 60,2% pour le préimprégné A, 47,4% pour le préimprégné B et 57,2% pour le préimprégné C. Il y a donc aussi des effets nets de Vf% sur les valeurs. La figure suivante propose une comparaison pour chaque matériau des valeurs de contraintes à la rupture en cisaillement interlaminaire pour les 2 cycles de polymérisation (recommandé par le fabricant du préimprégné / optimisé – cf. chapitre 2) :

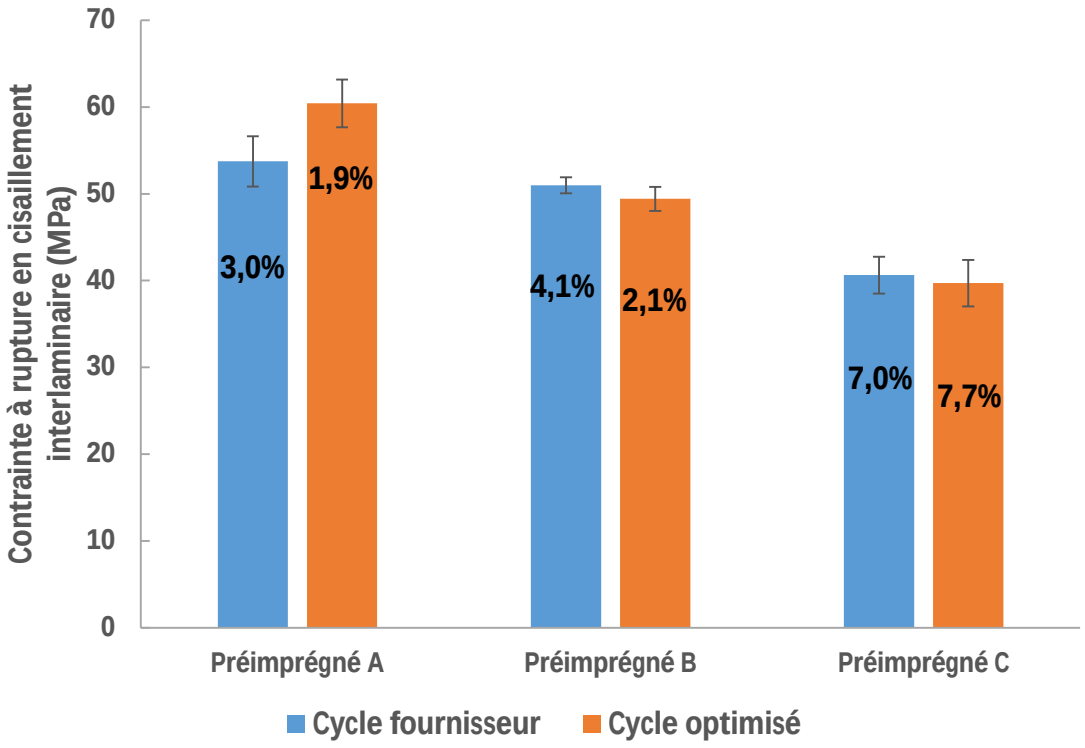


Figure 4-8. Comparaison entre les valeurs de contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire de pièces fabriquées par cycles fournisseur et optimisés.

Seule une légère amélioration est notable dans le cas du préimprégné A, tandis que les valeurs de contrainte à rupture pour les préimprégnés B et C sont proches dans les deux cas.

Les taux volumiques de porosités sont plus élevés dans le cas des pièces fabriquées via les cycles recommandés que dans le cas des cycles optimisés, et en accord avec les résultats d'Olivier et al. (P. Olivier, 1995)[41] il existe une dépendance entre les taux volumiques de porosité et la contrainte en cisaillement interlaminaire. Un des principaux paramètres pouvant affecter ce taux de porosités est l'évacuation de l'air pendant la cuisson, c'est pourquoi dans la partie suivante sera étudié l'évacuation de l'air dans le plan des fibres, également appelé « Edge Breathing » et étudié dans la partie 3.4.

4.3.1.3. Mise en évidence de l'importance de l'extraction de l'air sur la qualité du cisaillement interlaminaire

Nous revenons maintenant sur l'étude que nous avons présentée dans le chapitre 3 sur les effets des conditions de marouflage (installation des produits d'environnement) des empilements de plis de préimprégné sur la « respiration des bords – faces latérales ^ au plan de stratification» ou « Edge breathing » de ces empilement en vue de l'évacuation de l'air contenu dans les plis (zones de fibres sèches). Nous avons vu dans le chapitre 3 que bloquer avec un joint mastic la périphérie des plaques stratifiées pendant la cuisson conduisait à des taux de porosité très élevés montrant ainsi toute l'importance du processus d'évacuation de l'air dans les systèmes de préimprégnés hors autoclave par les faces latérales perpendiculaires au plan de stratification.

Nous avons poussé l'analyse jusqu'à la comparaison de la tenue mécanique des stratifiés produits avec suppression de la respiration des bords (comme si on avait produit des stratifiés avec des préimprégnés pour procédé autoclave).

L'effet sur les propriétés mécaniques (c'est bien entendu provoqué par les très forts taux de porosités) est mis en évidence en traçant les valeurs de contrainte à rupture en cisaillement pour l'ensemble des paramètres et pour un même drapage dans la figure suivante :

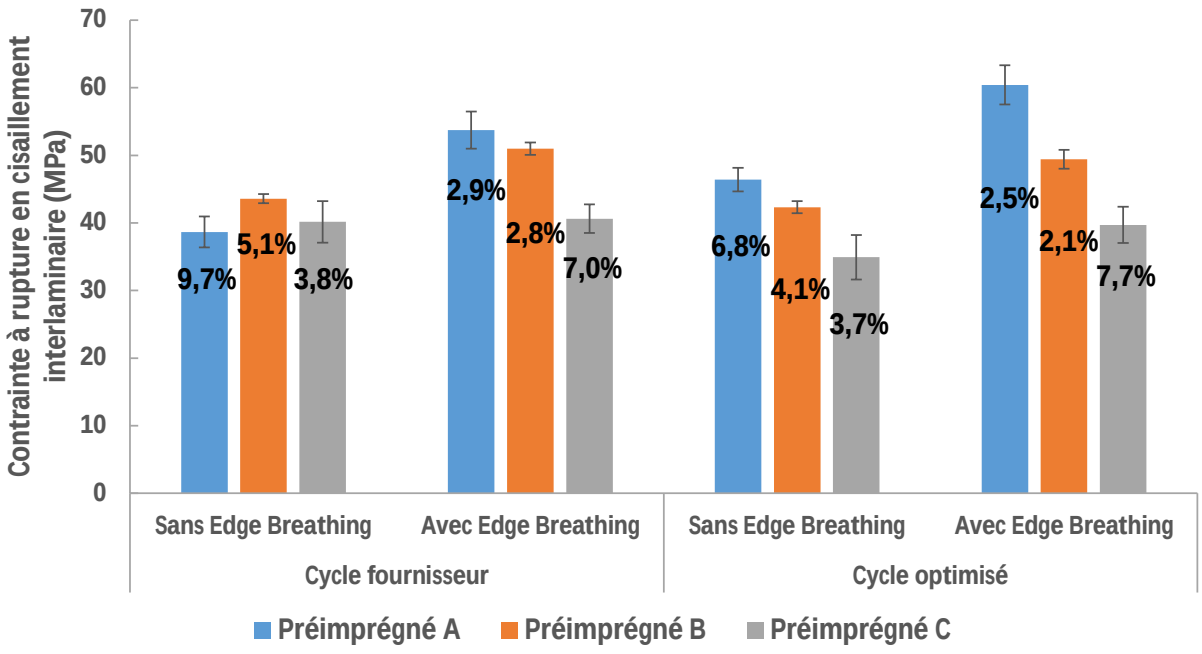


Figure 4-9. Contrainte de cisaillement à rupture de stratifiés fabriqués par Vacuum Bag Only suivant le cycle recommandé et le cycle optimisé, avec et sans restriction de l'évacuation d'air.

Les valeurs de contrainte à rupture sont encore plus sensibles à l'évacuation de l'air de façon horizontale qu'à l'optimisation du cycle de cuisson et par conséquent à l'imprégnation des fibres, dans le cas des préimprégnés A et B, tandis que le préimprégné C n'est pas affecté. Augmenter la fluidité de la résine pendant la cuisson sans permettre l'évacuation de l'air dans le plan des fibres n'a

donc que peu d'influence sur les porosités et par conséquent sur la valeur de contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire.

En comparant les valeurs de contrainte à rupture aux taux de porosités présentés dans la Figure 4-9, on constate une bonne concordance entre les évolutions : plus le taux de porosité est faible, plus la contrainte à rupture est élevée. Les valeurs de contrainte à rupture des pièces fabriquées par procédé hors autoclave sont significativement plus faibles que la valeur de référence d'une pièce fabriquée en autoclave. Reste à vérifier si le cisaillement plan est également affecté par la différence de procédé de mise en œuvre, en considérant uniquement le cycle recommandé par les fournisseurs.

4.3.2. Le Cisaillement plan

La caractérisation mécanique en cisaillement s'effectue par un essai de traction sur 6 éprouvettes drapées à ±45° comportant 8 plis destinées à déterminer la contrainte maximale de cisaillement τ. La caractérisation mécanique en cisaillement des éprouvettes est réalisée suivant la Norme AITM 1-0002.

Les résultats sur les 3 préimprégnés sont résumés dans le Figure 4-10. Est également ajoutée la valeur de contrainte à rupture en cisaillement plan déterminée par Olivier & al. (P. Olivier, 2007)[89] pour des spécimens fabriqués à partir du préimprégné M21/T700 en autoclave avec une pression de 7 bar.

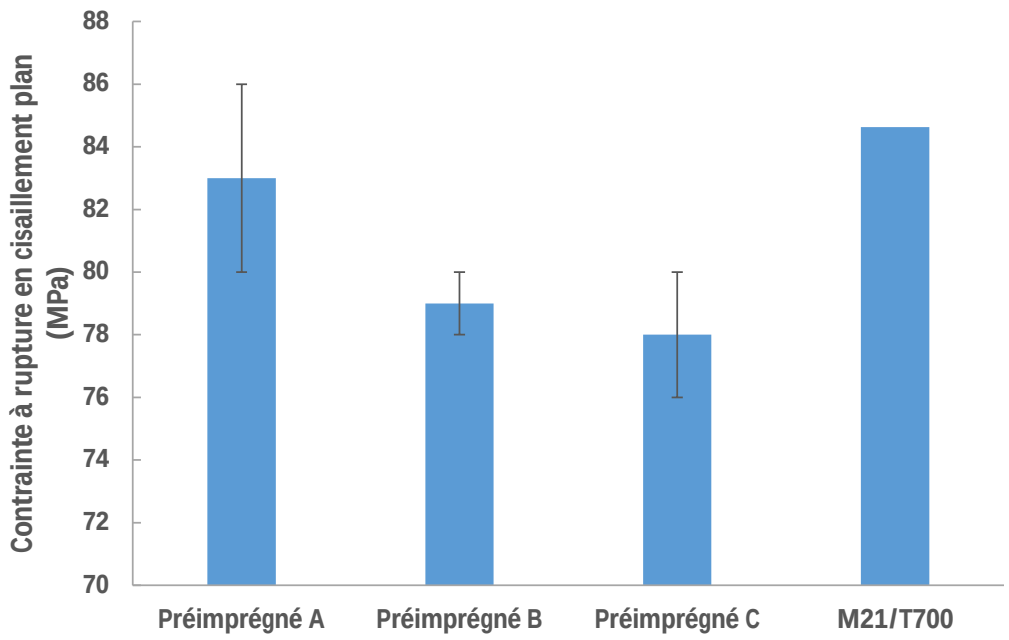


Figure 4-10. Valeurs de contrainte à rupture en cisaillement plan pour l'ensemble des préimprégnés, y compris le préimprégné mis en œuvre en autoclave M21/T700 (P. Olivier, 2007)[89].

Les valeurs de déplacement à la rupture sont les plus importantes, à contrainte de cisaillement proches, pour le préimprégné B, or Phong & al. (N.T. Phong, 2013)[94] ont démontré que dans le cas d'une matrice possédant des charges de type Core Shell Rubber permet la stabilisation et la

propagation graduelle des ruptures au sein de la matrice. Les valeurs de cisaillement plan sont quasi-identiques dans les cas des préimprégnés A et M21/T700.

Les modes de rupture des éprouvettes testées par cisaillement plan sont les mêmes pour l'ensemble des préimprégnés étudiés expérimentalement. La rupture est une rupture fragile, interlaminaire qui se produit vers le centre des éprouvettes.

Dans le cas du préimprégné M21/T700, Olivier & al. (P. Olivier, 2007)[89] ont démontré l'existence d'un lien entre le taux de porosité et la valeur de contrainte à rupture en cisaillement plan (Figure 4-11). Sur cette même figure, un taux de porosité d'un peu plus de 2% entraine une perte de 10% de la valeur de contrainte à rupture de cisaillement plan, et un taux de porosité de presque 6% entraine une perte de 30% de cette même contrainte. Tout ceci pour une valeur de Vf% évoluant entre 58 et 69%, cette dernière valeur étant liée à la dernière plaque dont le taux de porosité est de 19,59 %.

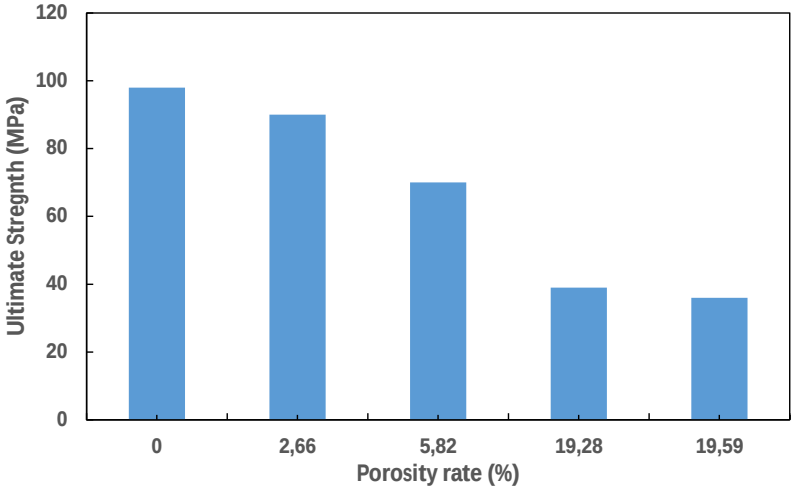


Figure 4-11. Contrainte de cisaillement plan en fonction du taux de porosité de pièces fabriquées à partir du préimprégné M21/T700 par autoclave (P. Olivier, 2007)[89].

Les matériaux étant de nature similaire (matrice thermodurcissable, fibres unidirectionnelles), il est possible d'estimer les valeurs à taux de porosité volumique nul pour les pièces fabriquées par Vacuum Bag Only pour les 3 préimprégnés : 91,3 MPa pour le préimprégné A, 86,9 MPa pour le préimprégné B et 101,4 pour le préimprégné C.

4.4. La Compression

4.4.1. La Compression sur éprouvette trouée

La caractérisation mécanique en compression sur éprouvettes trouées (Open Hole Compression) s'effectue par un essai de compression sur 6 éprouvettes de drapage quasi-isotrope $[+45,90,-45,0]^4_S$, préalablement percées et alésées d'un trou de diamètre Ø 4,82 mm, le trou a été préparé par découpe au jet d'eau, puis terminé par perçage au foret et enfin alésage à l'aide d'un outil en carbure. Cette caractérisation est destinée à déterminer la contrainte maximale en compression d'une éprouvette trouée. La caractérisation mécanique en compression sur éprouvettes trouées est réalisée selon la norme AITM 1-0008.

Figure 4-12. Photographie du montage réalisé pour les essais de Compression trouée.

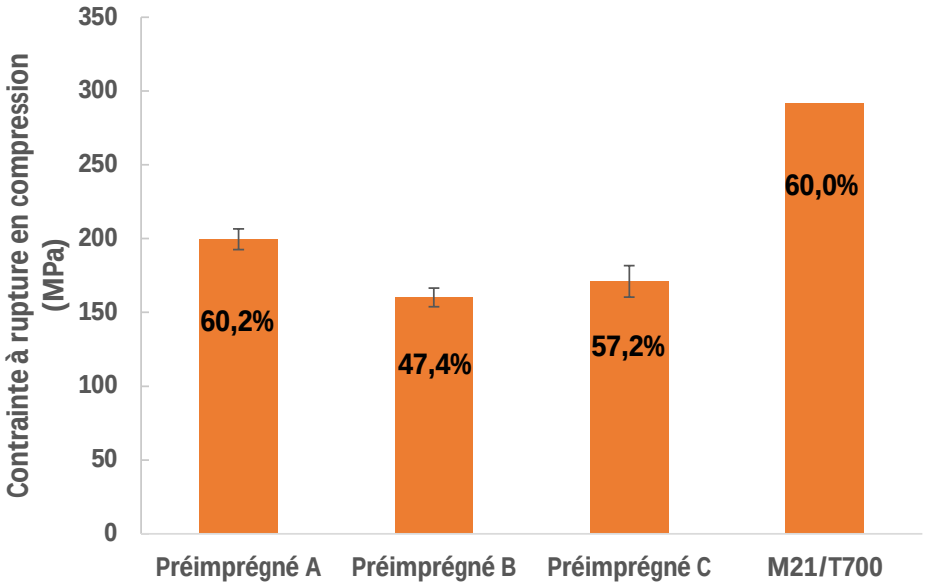


Figure 4-13. Valeurs de contrainte maximale en compression trouée pour l'ensemble des préimprégnés y compris pour le préimprégné autoclave M21/T700 (Fiche produit Hexcel Hexply M21).

Les valeurs de contrainte à rupture des essais de compression trouée effectués pour les 3 préimprégnés sont sensiblement égales (15% maximum d'écart entre les valeurs) et les écarts de valeurs sur 5 éprouvettes sont relativement faibles. Les meilleurs résultats obtenus sont avec le

préimprégné A, les valeurs élevées peuvent s'expliquer par une meilleure qualité de liaison interfaciale entre les fibres et la matrice. Toutefois l'ensemble de ces résultats sont inférieurs à ceux obtenus par le préimprégné d'Hexcel M21/T700, mis en œuvre en autoclave et testés dans les mêmes conditions opératoires (drapage, dimensions,...) que les préimprégnés destinés aux applications hors autoclave. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette différence : la présence de porosités fragilisant les éprouvettes, des épaisseurs d'éprouvettes trop différentes, des qualités de perçage/alésage différentes...

Cette première hypothèse a été analysée par Bhat & al. (M.R. Bhat, 2012)[95] sur des stratifiés à matrice époxy mis en œuvre en autoclave, sous différentes conditions opératoires (pression externe variable, avec ou sans mise sous vide pendant la cuisson). Ainsi des spécimens de dimensions 300 mm x 36 mm x 6 mm ont été percés en leur centre et testés en compression suivant la norme américaine ASTM D 648, puis les valeurs de contrainte en compression ont été tracées en fonction des taux volumiques de porosité (Figure 4-14).

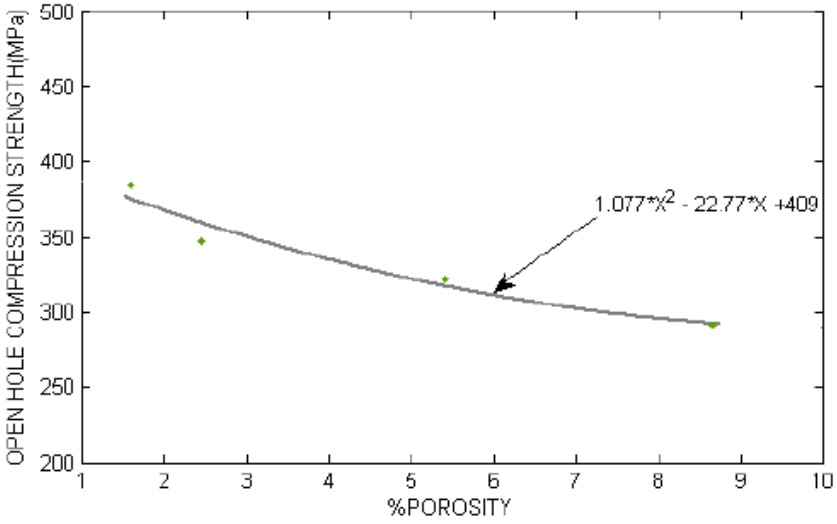


Figure 4-14. Contrainte en compression en fonction du taux de porosité de plaques testées par OHC (M.R. Bhat, 2012)[95].

En considérant la valeur de contrainte pour une pièce de taux volumique nul de porosité (x=0 dans l'équation de la Figure 4-14), on peut constater une chute de la valeur de contrainte de 409 à 350 MPa entre 0% et 2,4% de taux de porosité, soit une diminution d'environ 17%. Or la différence entre les valeurs de contrainte en compression des éprouvettes fabriquées à partir du préimprégné A par rapport au préimprégné d'Hexcel M21/T700 est d'environ 46%, ce qui permet de penser que les seules porosités ne sont pas responsables de la différence élevée entre les valeurs de contrainte en compression trouée. Les écarts entre volumes de fibres (visibles sur la Figure 4-13) et le perçage étant également des éléments influant la valeur de contrainte à rupture en compression.

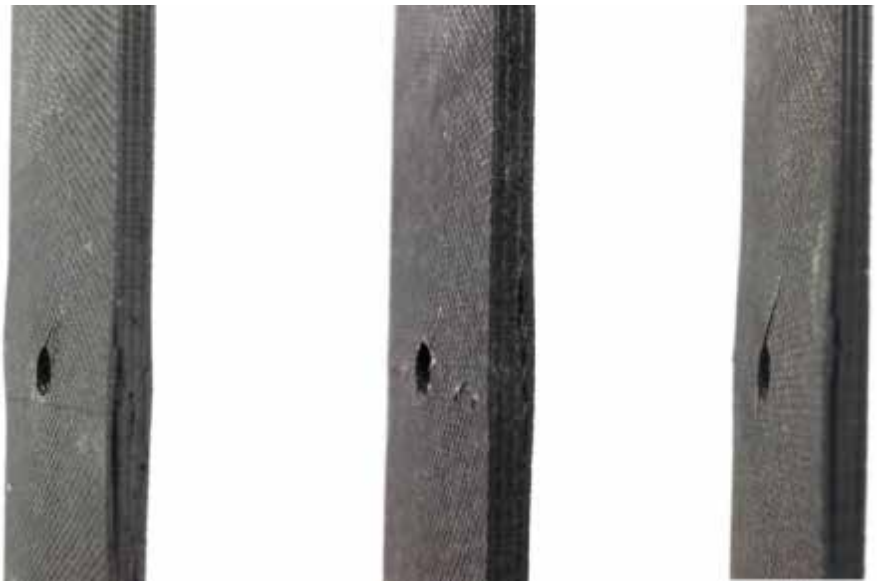


Figure 4-15. Eprouvettes de compression trouée pour des pièces à drapage quasi-isotrope pour le préimprégné A (gauche), B (milieu) et le préimprégné C (droite).

Sur la Figure 4-15, la rupture se produit au sein du laminé, avant d'apparaitre à la surface de celui-ci, au voisinage du trou. Cette rupture est initiée par le délaminage autour de la zone percé dont la qualité et la présence de porosités au sein de la matrice influent sur la contrainte maximale à rupture des spécimens.

4.4.2. La compression après impact

Des plaques de dimension 100 mm x 150 mm et de drapage quasi-isotrope $[+45,90,-45,0]^4_S$ toutes produites en étuve suivant les cycles de polymérisation recommandés par les fabricants des préimprégnés ont été impactées en leur milieu par un poids tombant de géométrie sphérique d'un diamètre de 16 mm et d'une masse de 2 kg. L'énergie d'impact est déterminée par la hauteur de chute via l'équation 4-1 et par acquisition de la vitesse via l'utilisation d'un LASER sur des raies présentes sur le côté de l'impacteur, via l'équation 4-2.

$$E = mgh \quad (4\text{-}1)$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (4\text{-}2)$$

Les surfaces délaminées post-impacts sont mesurées par analyse non destructive, notamment par C-scan (voir ultrasons partie 3.1.3.1). Cette méthode d'analyse exige une calibration à l'aide d'une plaque « saine » non impactée et sans porosités, or dans les cas expérimentaux considérés, les plaques fabriquées à partir des 3 préimprégnés possèdent toutes un taux de porosité non nul. De plus, dans le cas du préimprégné B, la présence de charges et de fibres de verre transversales (cf. figures 18 et 19 du chapitre 3) perturbe également la mesure.

C'est pourquoi la méthode considérée et mise en œuvre dans cette thèse pour mesurer les surfaces délaminées est la tomographie à Rayons X. Contrairement à l'analyse par ultrasons, la différence de

densité des fibres transversales et des particules ne parasitent pas la mesure, au contraire, elles permettent d'augmenter le contraste en niveaux de gris entre les zones délaminées et les zones non affectées par l'impact (voir Figure 4-16).

Figure 4-16. Image de tomographie RX d'une plaque fabriquée hors autoclave à partir du préimprégné B, impactée à 29 J.

La mesure des différentes délaminations s'effectue par tracé à la main des contours des surfaces délaminées, visibles par contraste de niveau de gris sur l'image (Figure 4-17, gauche). Une même mesure par ultrasons (également nommé C-scan) a été effectuée sur une plaque de M21/T700, fabriquée par autoclave et impactée à 24,42 J (Figure 4-17, droite), sur cette image, l'atténuation des signaux ultrasonores en dB est traduite en épaisseur (THK), observable pour les zones délaminées (C2 sur l'image, C1 et C3 correspondant à des fixations métalliques).

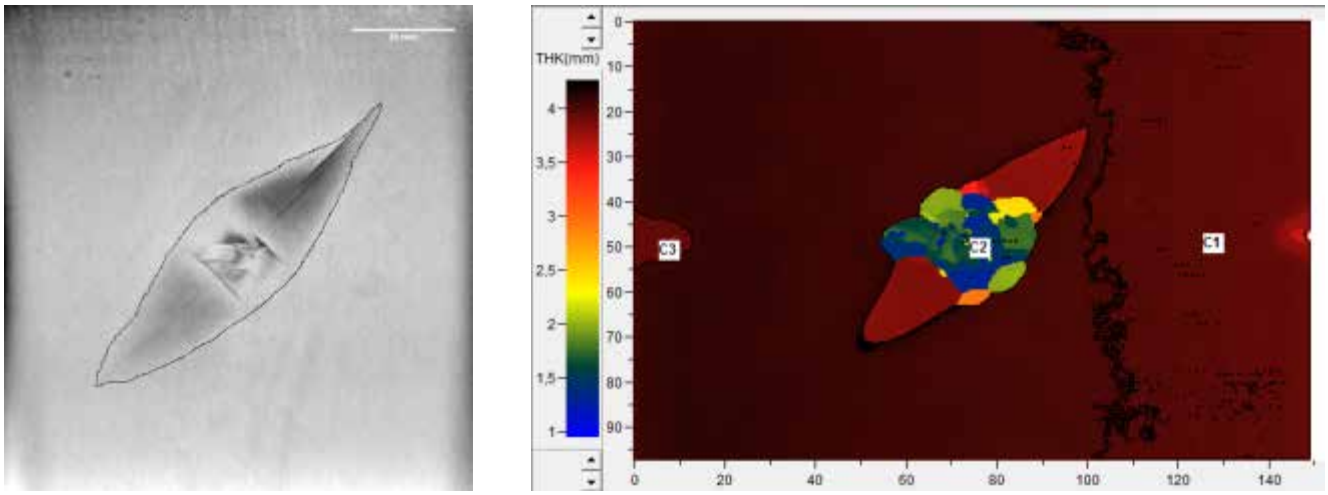


Figure 4-17. Image de tomographie (gauche) et image C-scan (droite) d'une même plaque de M21/T700 impactée à 24 J.

Les valeurs de surfaces délaminées sont déterminées par mesure de la surface totale (contour global) de l'ensemble des délaminations, sans considérations tridimensionnelles. Par cette méthode de calcul, les valeurs de surfaces délaminées sont proches (1013 mm² pour la tomographie, et 1075 mm² pour le C-scan).

Toutefois, étant donné que la tomographie permet d'avoir des images de coupe sur la totalité de l'épaisseur, contrairement aux ultrasons qui ne donne pas d'informations dans l'épaisseur, il est par conséquent possible de mesurer toutes les surfaces délaminées entre chaque plis, et c'est cette dernière méthode qui sera appliquée pour l'étude expérimentale sur l'ensemble des préimprégnés.

4.4.2 La compression après impact

Le logiciel Slicer 3D a également été utilisé pour observer la géométrie globale des surfaces délaminées sur une plaque de 16 plis à drapage quasi-isotrope (Figure 4-18) fabriquée hors autoclave à partir du préimprégné d'Hexcel M21/T700. On constate que la délamination est globalement répartie de façon homogène, jusqu'à la face inférieure, où l'absorption de l'énergie est la plus forte et provoque un délaminage beaucoup plus intense dans le sens des fibres du dernier pli.

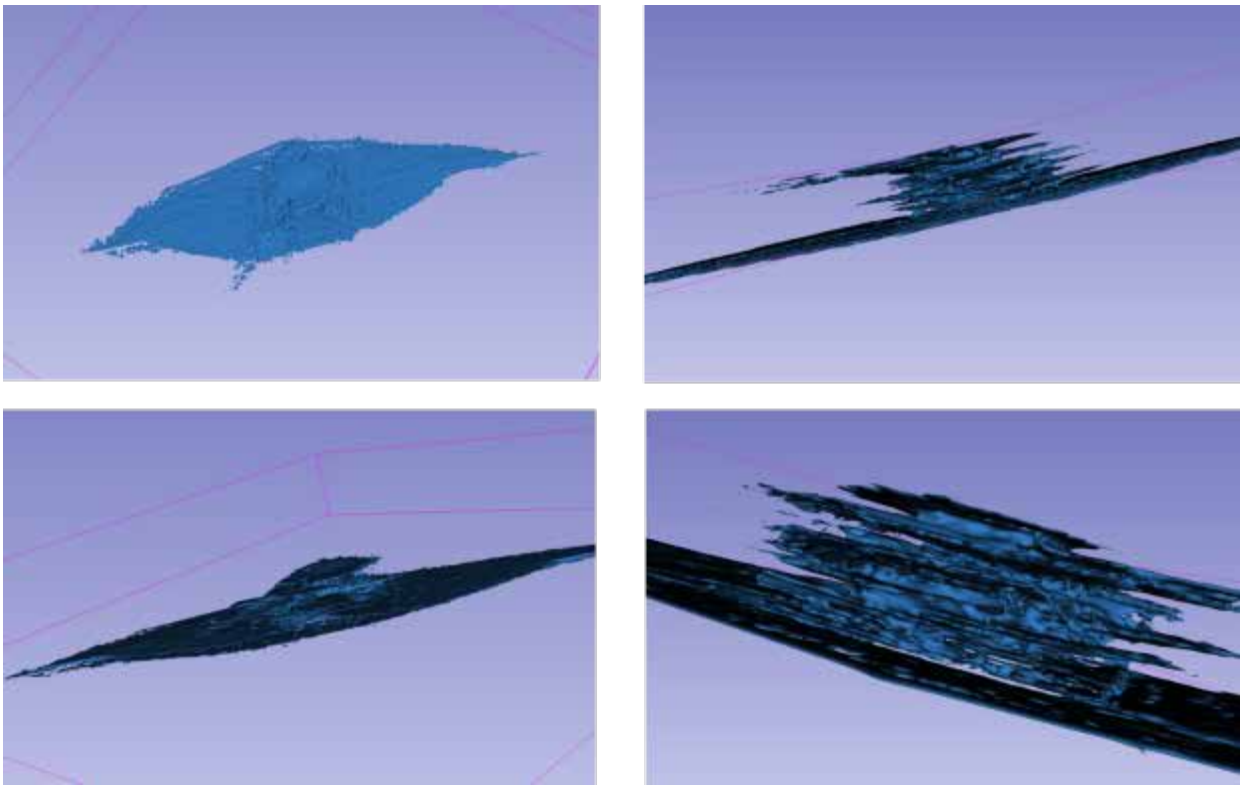


Figure 4-18. Reconstruction tridimensionnelle des surfaces délaminées au sein d'une plaque fabriquée à partir du préimprégné M21/T700 impactée à 24 J.

Grâce aux images obtenues par tomographie, dont on a vu auparavant que les niveaux de gris sont associables aux surfaces délaminées telles qu'observables par C-Scan, il est possible de tracer les surfaces délaminées en fonction des énergies d'impact pour l'ensemble des préimprégnés pour des plaques de 16 plis, fabriquées par procédé Vacuum Bag Only, via les cycles recommandés par les fournisseurs (Figure 4-19).

Afin de prendre en compte l'influence de l'épaisseur des stratifiés dans l'absorption d'énergie d'impact des plaques de stratifiés, l'énergie est normalisée par rapport à l'épaisseur des plaques impactées. Les plaques fabriquées à partir du préimprégné A sont en moyenne de 3 mm d'épaisseur, les plaques fabriquées à partir du préimprégné B sont en moyenne de 3,10 mm d'épaisseur, et les plaques fabriquées à partir du préimprégné C sont en moyenne de 2,42 mm d'épaisseur.

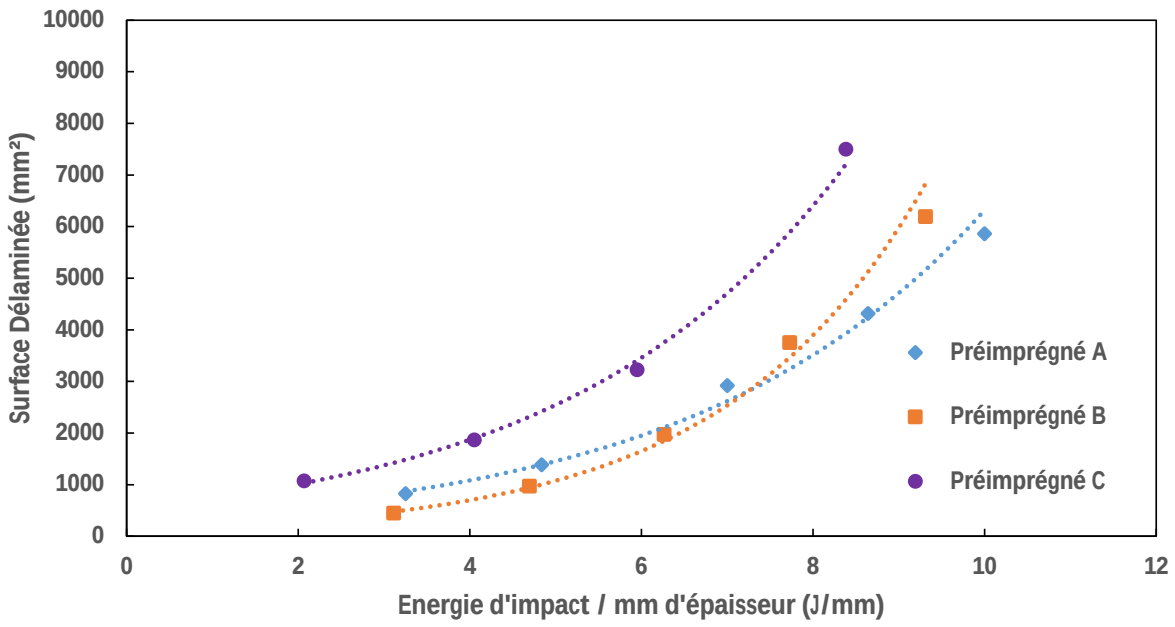


Figure 4-19. Courbes correspondant aux surfaces délaminées en fonction de l'énergie d'impact par millimètre d'épaisseur pour l'ensemble des préimprégnés.

Dans les trois cas, le comportement est non linéaire, le préimprégné C étant le plus sensible à l'impact des 3 matériaux. Des valeurs supérieures n'ont pas été mesurées étant donné qu'au-delà d'une certaine valeur d'énergie, l'impacteur passe directement à travers la plaque (au-delà de 20 Joules pour le préimprégné C et au-delà de 30J pour les préimprégnés A et B).

La caractérisation mécanique en compression après impact est réalisée suivant la norme AITM1-0010. Pour cela les éprouvettes impactées sont placées à l'intérieur du montage d'essai spécifique qui est ensuite lui-même positionné entre un plateau posé sur le mors inférieur de la machine et un appui supérieur pris dans les mâchoires supérieures de la machine.

Les valeurs d'indentation résiduelles sont déterminées avant compression, grâces aux images de coupes telles qu'observées sur la Figure 4-17, elles sont ensuite tracées en fonction de l'énergie d'impact. En traçant une droite à 1mm, correspondant au damage à peine visible (ou BVID en anglais pour *Barely Visible Impact Damage*), il est possible de déterminer les valeurs d'énergie au BVID (Figure 4-20).

Ainsi pour le semi-produit A la valeur d'énergie au BVID est de 24,5 J ; pour le préimprégné B la valeur d'énergie au BVID est de 24 J et pour finir, pour le préimprégné C la valeur de BVID est de 12,7 J. Cette dernière valeur est bien inférieure aux deux autres, notamment à cause de la faible épaisseur des plaques fabriquées à partir de ce dernier préimprégné, par conséquent plus fragile. Transformées en énergie par millimètre d'épaisseur, ces valeurs sont respectivement de 8,1 J/mm, 7,75 J/mm et 5,2 J/mm.

4.4.2 La compression après impact

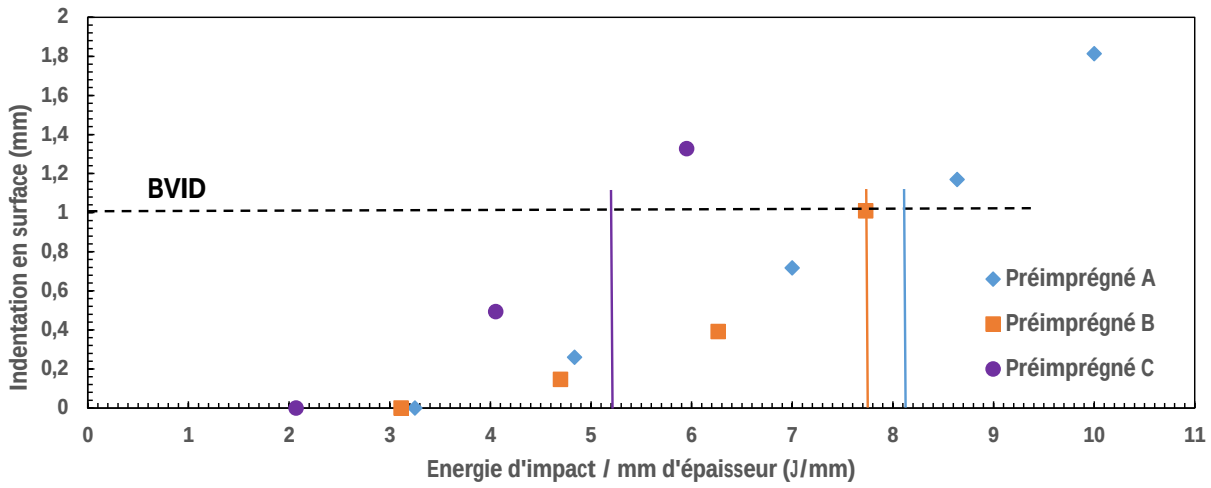


Figure 4-20. Profondeur d'empreinte en fonction de l'énergie d'impact pour l'ensemble des préimprégnés.

L'ensemble des valeurs de charge résiduelle et de contrainte en compression en fonction des énergies d'impact sont tracées en Figure 4-21 et Figure 4-23 respectivement.

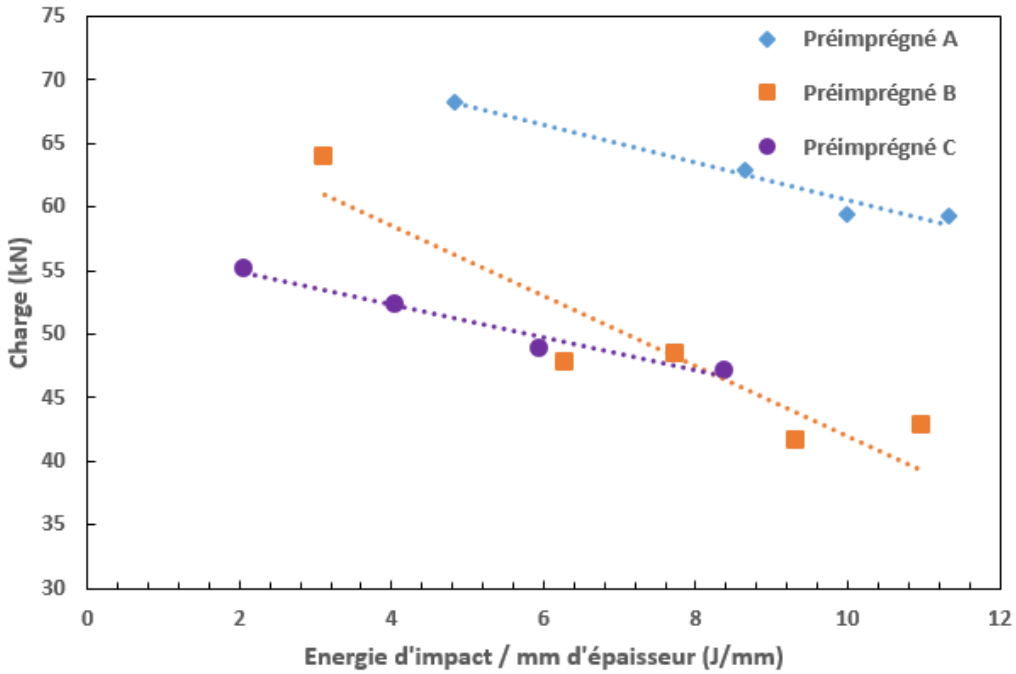


Figure 4-21. Courbes de charge résiduelle en fonction de l'énergie d'impact par millimètre d'épaisseur pour l'ensemble des préimprégnés.

A partir des dimensions des pièces, des énergies d'impact et des charges de la Figure 4-21, il est possible de lier l'endommagement visible en tomographie à la résistance en compression à rupture (Figure 4-22).

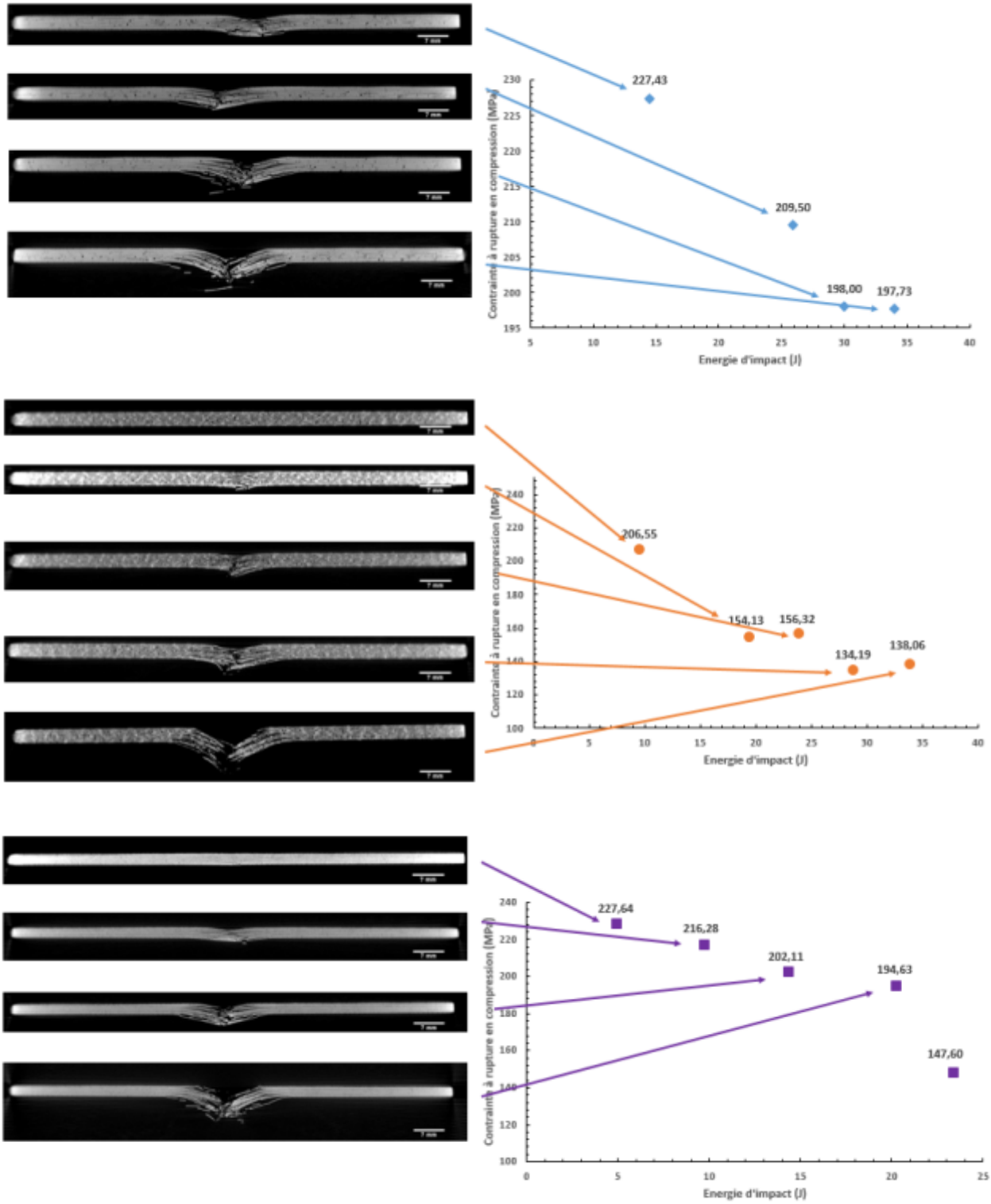


Figure 4-22. Valeurs de contrainte à rupture en compression en fonction de l'énergie d'impact et images des indentations résiduelles pour les préimprégnés A (haut, bleu), B (milieu, orange) et C (bas, violet).

On constate que c'est le préimprégné A qui possède le meilleur comportement en compression, étant donné que malgré la rupture les valeurs restent élevées (perte de 15% entre 15J et 34J, tandis que pour les 2 autres préimprégnés la perte est d'environ 35%). Dans le cas du préimprégné C, la plaque est traversée par l'impacteur pour des valeurs plus basses d'énergie d'impact (entre 15J et

20J, et aux alentours de 30J pour les préimprégnés A et B). Cette fragilité s'explique pour 2 raisons : la plaque est non seulement d'épaisseur inférieure (2,42 mm au lieu des 3 mm des autres plaques) mais elle est également plus poreuse.

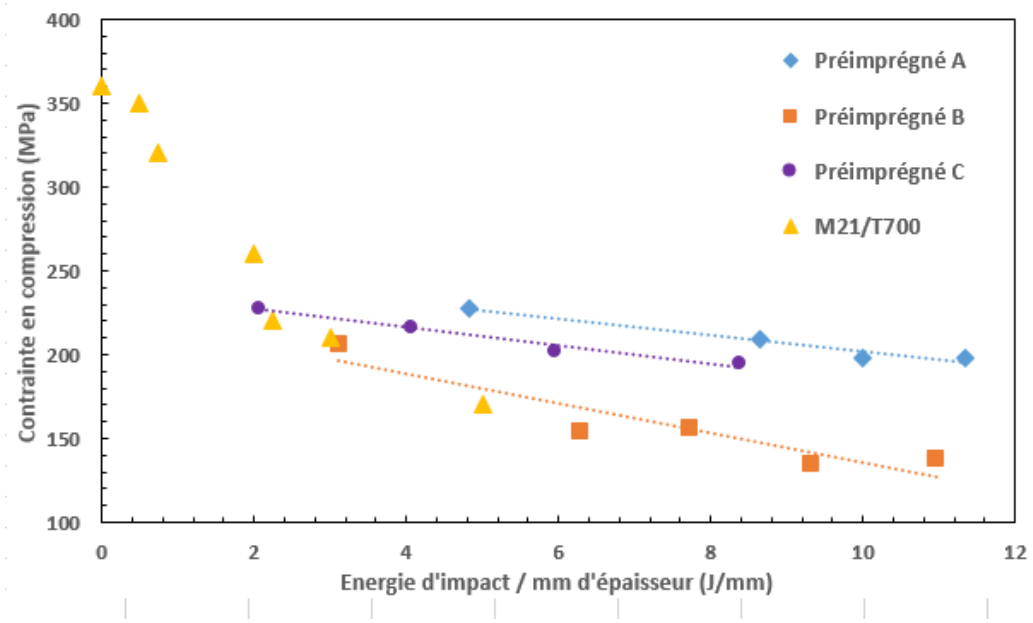


Figure 4-23. Valeurs de contrainte en compression en fonction de l'énergie d'impact par millimètre d'épaisseur pour l'ensemble des préimprégnés, y compris le préimprégné autoclave d'Hexcel M21/T700 (Z. Shen, 2014).

Malgré des valeurs de charge supérieures dans le cas du préimprégné B par rapport au préimprégné C, en considérant les dimensions des éprouvettes et notamment l'épaisseur de celles-ci, les valeurs de contraintes à rupture sont au contraire supérieures pour le préimprégné C par rapport au préimprégné B aux hautes énergies d'impact. Ceci démontre la fragilité des préimprégnés à haut taux volumique de résine, ou faible taux volumique de fibres.

En comparant ces résultats à ceux obtenus par Shen & al. (Z. Chen, 2014)[96] sur des plaques de même drapage et d'épaisseur proche mais fabriquées en autoclave avec le préimprégné d'Hexcel M21/T700, la valeur de la contrainte en compression est diminuée de moitié entre 0 et 20 Joules, tandis que celle du préimprégné A, de classe 180 également, ne diminue que de 15% entre 15 et 35 Joules.

Les valeurs de contrainte en compression résiduelle après impact à la valeur de BVID sont de 204 J pour le préimprégné A et pour le préimprégné C, et 154 J pour le préimprégné B (voir Tableau 4-1). La valeur de contrainte au BVID donnée par la fiche technique du préimprégné M21/T700 est de 201 MPa, soit très proche des valeurs obtenues pour les deux préimprégnés à haut taux volumique de fibres, c'est-à-dire le préimprégné A ainsi que le préimprégné C.

Préimprégné	Epaisseur (mm)	Energie au BVID (J)	Energie au BVID (J/mm)	Contrainte à rupture au BVID (MPa)	Surface délaminée au BVID (mm²)
A	3,0	24,6	8,2	204	3600
B	3,1	23,5	7,6	154	3200
C	2,4	12,8	5,3	204	2700
M21/T700	4,0	20,0	5,0	201	N/A

Tableau 4-1. Epaisseurs de plaques et caractéristiques au BVID (énergie, contrainte à rupture et surface délaminée) (Z. Chen, 2014)[96]

Les modes de rupture des éprouvettes sont identiques aux éprouvettes de compression trouée, d'autant plus que les délaminages au sein des éprouvettes sont les zones de départ de la rupture des éprouvettes. Les faces extérieures sont déchirées de façon horizontale au niveau des zones impactées (Figure 4-24), cet effet étant de plus en plus marqué avec une énergie d'impact croissante.

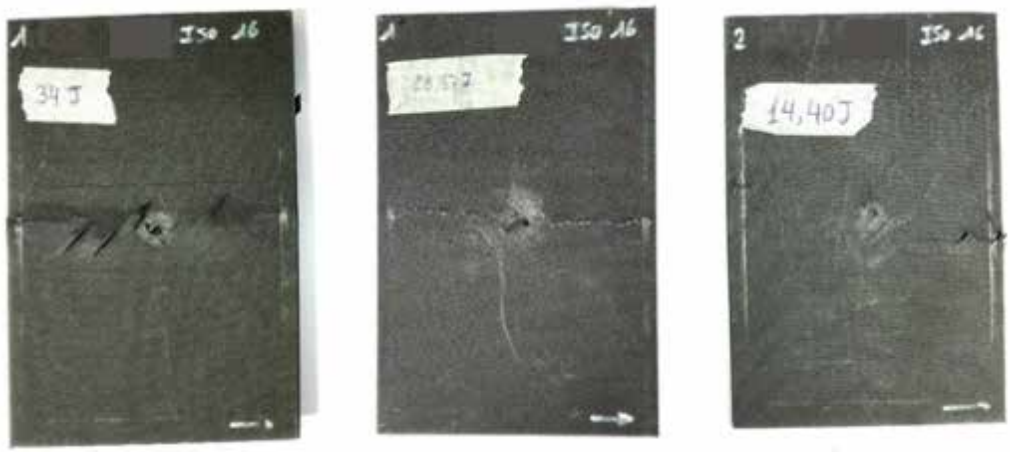


Figure 4-24. Eprouvettes de compression après impact pour les 3 préimprégnés. A impacté à 34 Joules (gauche), B impacté à 29 Joules (milieu) et C impacté à 14 Joules (droite).

4.5. Analyse des résultats et comparaisons avec matériaux classiques

4.5.1. Comparaison entre préimprégnés OoA

Dans le cas des préimprégnés destinés aux applications hors autoclave, plusieurs différences comportementales ont pu être observées dans les paragraphes précédents. Au-delà des considérations cinétiques du chapitre 2, les taux volumiques de porosité, le volume de fibres et les épaisseurs de plaques après cuisson ont une influence notable sur les propriétés mécaniques. Afin de placer l'ensemble des valeurs sur une même échelle, celles-ci ont été normalisées à partir des valeurs du préimprégné ayant démontré les résultats les plus élevés, c'est-à-dire dans le cas présent le préimprégné A, en bleu sur la Figure 4-25. Dans le cas des taux de porosités, ce sont les valeurs inverses au taux de porosité (1/p) qui ont été prises, puis normalisées selon les valeurs de taux de porosité les plus faibles ayant été obtenues dans la partie 3.3.4.

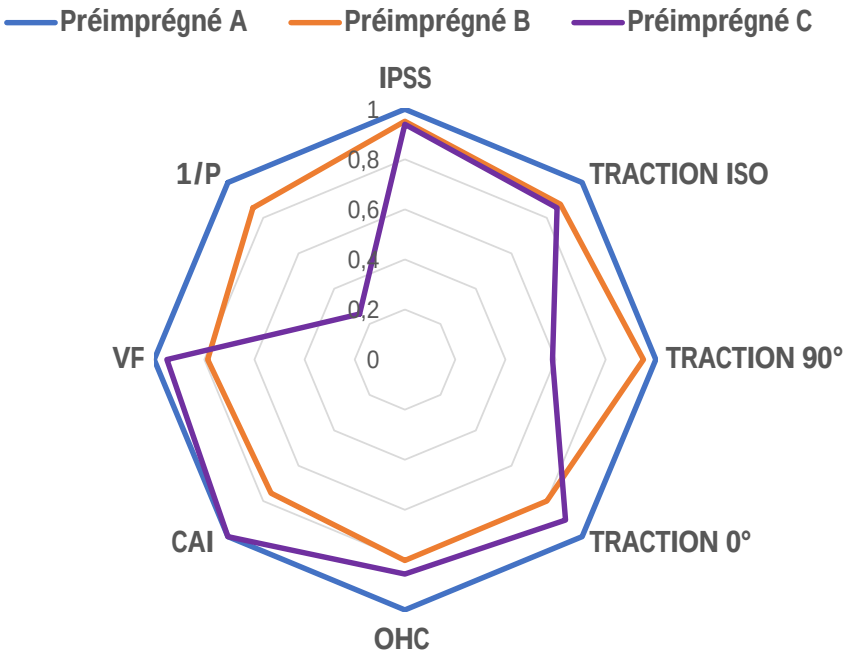


Figure 4-25. Graphique en radar des valeurs mécaniques normalisées à partir des valeurs du préimprégné A.

Dans l'ensemble, les contraintes mécaniques entre les 3 matériaux sont proches, la plupart comprises entre 0,8 et 1, excepté dans le cas de la compression après impact pour le préimprégné B et la contrainte en traction à 90° pour le préimprégné C, ainsi que l'inverse du taux de porosité (noté 1/p).

Concernant les valeurs de contrainte en cisaillement interlaminaire, la très forte dépendance de cette contrainte à l'épaisseur et aux taux volumiques de porosité a été mise en évidence dans la partie 4.1.1. Même entre les matériaux destinés à des applications hors autoclave, les valeurs sont très disparates, et vont non seulement dépendre de la nature, du taux et de l'homogénéité de la résine, mais également du type de fibres considéré et de leur volume au sein du laminé.

Les trois matériaux, malgré leurs similarités en termes de mise en œuvre, ne sont pas destinés aux mêmes applications finales, la différence entre les volumes de fibres après cuisson en est la preuve, puisqu'elle est directement corrélable à la forme obtenue par les résultats dans leur ensemble (les « cercles » étant de plus en plus grand à mesure que le volume de fibres est élevé). Au-delà d'un certain taux de porosités toutefois, cette affirmation n'est plus vraie, puisque le taux de porosité peut continuer à augmenter sans que l'air ne soit évacué (par « essorage » de la résine hors du laminé pendant la cuisson).

4.5.2. Comparaison entre préimprégnés OoA et autoclave

A titre de comparaison, les préimprégnés consolidés en autoclave tels que le préimprégné d'Hexcel M21/T700, dont les valeurs ont été obtenues dans la littérature. Les conditions de drapage, d'épaisseur de dimensions ainsi que de conditions d'essai sont identiques que celles considérées pour les essais expérimentaux effectués dans le cadre de cette thèse. Les valeurs de cisaillement interlaminaire ne seront pas comparées dans cette partie étant donné que le drapage pour ces essais n'est pas identique (unidirectionnel à 0° pour l'ensemble des valeurs trouvées dans la littérature, et quasi-isotrope dans les résultats présentés dans la partie 4.2.1.

En normalisant l'ensemble des valeurs de contrainte par rapport aux valeurs obtenues à partir du matériau M21/T700, on obtient le graphique en radar de la Figure 4-26.

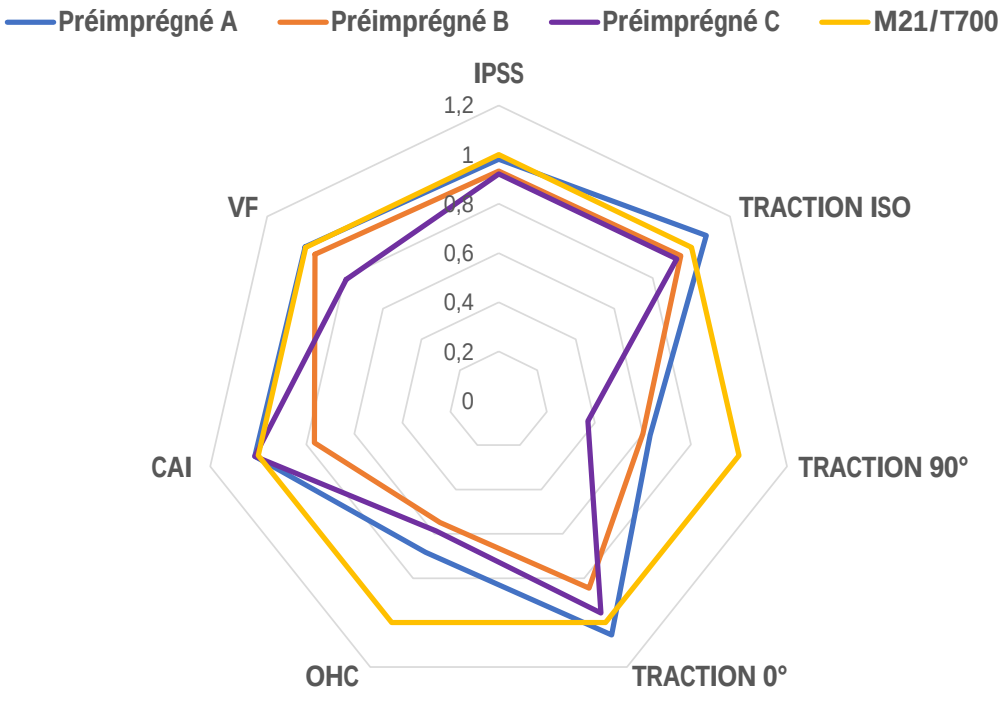


Figure 4-26. Graphique en radar des valeurs de contraintes mécaniques normalisées à partir des valeurs du préimprégné d'Hexcel M21/T700.

Le préimprégné A, mis en œuvre hors autoclave par procédé VBO est celui qui est le plus proche du préimprégné M21/T700, mis en œuvre en autoclave, malgré des valeurs de contrainte à rupture plus faibles de 20 à 30% en traction transverse (Traction 90°) et en compression trouée respectivement, ainsi qu'en cisaillement interlaminaire, plus faible de 40%. Toutefois les conditions de mise en œuvre sont déterminantes dans l'obtention de ces valeurs, et seul un véritable comparatif expérimental avec des préimprégnés fabriqués en autoclave avec un drapage identique et sur les mêmes machines permettrait d'obtenir un comparatif au plus proche du réel.

4.6. Conclusions sur les propriétés mécaniques des composites hors autoclave

Les essais mécaniques ont été menés afin de démontrer une équivalence des propriétés mécaniques entre préimprégnés fabriqués en étuve par procédé VBO et préimprégnés fabriqués en autoclave. A la différence des travaux de la littérature (L. Kay, 2012), ce sont des matériaux différents qui ont été étudiés entre les deux procédés de fabrication, et non le même matériau fabriqué par ces deux procédés.

Dans un premier temps, les résultats ayant été obtenus en traction sur des spécimens de drapage quasi-isotrope et unidirectionnel à 0° sont en adéquation avec les valeurs de référence, toutefois la traction sur les spécimens de drapage unidirectionnel à 90° donne des valeurs inférieures, proportionnellement à la quantité de résine ainsi qu'au taux de porosité des pièces considérées, la sollicitation ne s'effectuant que sur la matrice.

Par la suite, la résistance au cisaillement interlaminaire a été étudiée. C'est une des propriétés essentielles des matériaux composites qui est également très sensible à la qualité des pièces. C'est pourquoi l'influence de différents paramètres tels que l'épaisseur, le cycle de cuisson ainsi que l'évacuation de l'air ont été étudiés.

Seul le préimprégné A montre une réelle sensibilité à l'évacuation de l'air dans le plan des fibres, ce qui corrobore les résultats du chapitre 3, dans lequel les images obtenues par tomographie à rayons X confirment la présence de canaux de fibres sèches au sein de chaque pli. Ces canaux ne peuvent se remplir de résine efficacement que si la mise ne œuvre remplit deux conditions : une viscosité faible pendant l'étape d'imprégnation des fibres, et une bonne évacuation de l'air et de la résine horizontalement (visualisée par la différence d'épaisseur des échantillons selon les conditions de mise en œuvre dans la Figure 3-42), afin d'extraire l'air emprisonné par mise sous vide dans un premier temps, puis par advection lors du fluage de la résine dans un second temps.

Le cisaillement plan est également affecté par la qualité des pièces fabriquées, toutefois les valeurs sont beaucoup plus proches des valeurs de référence. Une étude approfondie similaire à celle effectuée dans le cas du cisaillement interlaminaire n'a toutefois pas pu être menée par manque de temps, et fera par conséquent partie des perspectives.

La compression trouée à relier à la potentielle résistance d'assemblages boulonnés fabriqués à partir de ces mêmes matériaux par procédé hors autoclave. La valeur de contrainte à rupture en compression est plus faible de moitié par rapport à la valeur de référence ainsi que la valeur requise par la norme Airbus AIMS correspondant. Selon les valeurs données par les fiches techniques, les

résultats obtenus sont bien en dessous des valeurs pouvant être potentiellement obtenues à partir de ces matériaux. La donnée importante qu'est la qualité du perçage n'a pas pu être étudiée, celui-ci pouvant provoquer un délaminage conséquent selon la méthode utilisée, le type d'outil,… Afin de vérifier si la faiblesse des valeurs de résistance en compression est due à un paramètre d'usinage et non de fabrication, il aurait été nécessaire d'effectuer un essai dans les mêmes conditions, à partir d'une plaque de stratifiés de mêmes dimensions fabriquée à partir du préimprégné M21/T700 et polymérisée en autoclave.

L'usage de la tomographie à rayons X pour l'analyse des surfaces délaminées après impact s'est révélée très efficace pour une visualisation tridimensionnelle des impacts, ce qui est inédit, et en adéquation avec les résultats obtenus par ultrasons. La mesure des indentations résiduelles permettant de définir au mieux son évolution en fonction de l'énergie d'impact a permis d'obtenir les valeurs d'énergie correspondant au BVID, c'est-à-dire l'énergie de l'impact à peine visible pour chaque matériau. La résistance en compression par rapport aux valeurs de référence (M21/T700 et valeur AIMS) est correcte et semble par conséquent moins dépendante de la mise en œuvre que de l'épaisseur des plaques impactées.

La comparaison entre les résultats sur les contraintes à rupture des différents matériaux destinés à la fabrication hors autoclave montre qu'il existe une différence notable entre les catégories « basse température » et le préimprégné A qui lui est à cuisson à température élevée (180°C). Cette différence en termes de propriétés est due non seulement au type ainsi qu'au volume de fibres, mas elle est également liée à la santé matière des pièces fabriquées, laquelle traduit la difficulté de mise en œuvre et l'étroitesse de la fenêtre pour laquelle les pièces sont à leur optimum.

Les conditions à réunir pour atteindre cet optimum de propriétés mécaniques ont été démontrées conjointement dans les chapitres précédents, puisque le degré de conversion, la température de transition vitreuse, le taux de porosités et l'épaisseur des pièces sont autant de paramètres qu'il est nécessaire de maitriser pour obtenir des pièces de qualité quasi-équivalentes aux pièces fabriquées en autoclave.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif industriel principal de cette thèse était de dresser un bilan sur la robustesse du procédé de fabrication de pièces composites Vacuum Bag Only, c'est-à-dire en étuve sous bâche à vide, quant à la mise en œuvre de pièces destinées à des applications de structures primaire et secondaire. Du point de vue scientifique, nous nous sommes attachés à modéliser les cinétiques de réaction de ces nouvelles générations de matrices thermodurcissables et à comprendre les étapes du compactage des préimprégnés hors autoclave quand ces derniers sont placés sous vide. Nous nous sommes aussi donné pour but d'optimiser les conditions de mise en œuvre pour réduire les taux de porosités dans des plaques stratifiées fabriquées en étuve sous vide (ou VBO) avec ces préimprégnés.

Le bilan de l'étude bibliographique a permis de mettre en avant le peu de connaissances (en accès public) sur les nouvelles générations de semi-produits développés par les principaux fournisseurs de préimprégnés. Or la plupart des publications sur le sujet mettent en évidence les liens entre les matériaux (formulation, architecture, propriétés physico-chimiques, réactivité) et le procédé de fabrication (et les modélisations associées). C'est pourquoi un matériau autoclave tel que le préimprégné M21/T700 ne peut pas être utilisé pour de la fabrication hors autoclave.

La sélection de trois semi-produits provenant de deux fournisseurs différents, et possédant des caractéristiques physico-chimiques différentes, pour une mise en œuvre similaire permet non seulement de comprendre ce qui fait qu'un préimprégné hors autoclave puisse être cuit uniquement en étuve sous vide (procédé VBO), mais elle permet également de dessiner le périmètre des possibilités de mise en œuvre de ces semi-produits.

La mise en œuvre de ces nouveaux préimprégnés récemment ou pas encore commercialisés ont orienté les travaux de thèse dans un premier temps vers la compréhension et la modélisation des mécanismes de polymérisation ainsi que le comportement physico-chimique de ceux-ci. Ainsi il en a été conclu que les mécanismes ne diffèrent pas tant que la réactivité est due à une réaction singulière. La multiplicité de réactions entraine quant à elle une modification des modèles associés, qui plus est invalidant l'application d'un unique modèle applicable en évolution isotherme et anisotherme de la température.

Les matériaux sélectionnés n'étant réceptionnés que sous forme d'ensemble fibre/matrice, il n'a pas été possible d'étudier la viscosité de la matrice sans influence des fibres. Toutefois un autre moyen d'essai, le Vanhographe, a permis d'étudier l'évolution, sans quantification, de la viscosité (ou plus exactement de la rigidité du préimprégné) au cours du cycle de cuisson. En accord avec les critères de sélection de cycle donnés par les industriels partenaires du projet auquel est liée cette thèse, une optimisation de cycle a été réalisée sur l'ensemble des préimprégnés, tout en conservant un réseau réticulé quasi-identique à celui obtenu par le cycle recommandé par le fournisseur.

Ce sont ces mêmes résultats sur la physico-chimie des semi-produits qui ont été appliqués au chapitre 3, pour étudier à ce moment-là l'évolution de la porosité avant et pendant la cuisson de façon ex-situ, notamment grâce à la tomographie à rayons X, méthode non destructive permettant d'obtenir des informations tridimensionnelles (après traitement suivant les scripts Python développés dans cette thèse) sur la matière ou de l'absence de matière (porosités) au sein des spécimens de matériau étudiés.

Ainsi, l'importance du pré-compactage et ses effets sur les taux de porosité en fonction de la texturation a été étudiée sur des spécimens possédant un faible nombre de plis et de petites

dimensions. Il en a été conclu tout d'abord que l'existence de chemins d'évacuation de l'air, à travers les lits de fibres sèches (liés à l'imprégnation des fibres par les fournisseurs) permettent une extraction efficace et rapidement stabilisée, tandis que la texturation en surface n'aide pas à cette extraction à température ambiante, pendant l'étape de pré-compactage.

Pendant la cuisson en étuve, l'évolution de la température entraine une évolution de la viscosité, qui combinée à la mise sous vide provoque une migration accrue de la résine, notamment pendant la première montée en température ou a pu être observé l'imprégnation des lits de fibres sèches.

En travaillant à une température de premier palier augmentée, et par conséquent en diminuant la viscosité de la résine, le taux de porosité final sur des spécimens de faible dimension et de drapage unidirectionnel a pu être diminué de 4% à moins de 1%. Cette même amélioration a pu être observée dans une moindre mesure sur des pièces de plus grande échelle, c'est-à-dire de 16 plis à drapage quasi-isotrope.

L'architecture des préimprégnés et notamment leur imprégnation est fondamentale dans l'amélioration de la qualité des pièces. C'est en appliquant ce changement de cycle à l'ensemble des préimprégnés qu'a pu être constaté que l'efficacité de l'optimisation du cycle n'est pas corrélable à la viscosité ni à la réactivité, mais uniquement à la présence de canaux facilitant l'extraction de l'air dans le plan, fondamentale dans le cas de préimprégnés sélectivement « secs ».

L'ensemble de ces résultats a constitué la base d'après laquelle les spécimens ont été fabriqués et testés mécaniquement, tout d'abord par traction suivant différents types de drapages, démontrant l'importance du type de renfort, du taux de résine ainsi que du taux de porosité, puis par cisaillement interlaminaire et plan, affecté particulièrement par la porosité des spécimens, et pour finir par compression trouée et après impact, où le volume de fibres est le principal paramètre affectant les résultats. Dans le cas de ce dernier type d'essai, c'est encore une fois la tomographie qui a été sélectionnée pour analyser les zones impactées, permettant l'obtention d'un « mapping » tridimensionnel des surfaces délaminées.

En comparant dans leur ensemble les valeurs mécaniques des différents matériaux entre eux, il est aisé de constater que ces trois matériaux font partie de catégories différentes, et malgré leur mise en œuvre similaire, sont destinés à des applications industrielles différentes liées à des exigences différentes.

Plusieurs pistes de développement sont envisageables en considérant les résultats obtenus :

L'applicabilité des modèles de cinétiques de polymérisation sur des spécimens réels devra être vérifiée, l'épaisseur des pièces, les coefficients de transfert thermique et l'efficacité des moyens de cuisson devant être pris en compte.

Concernant l'efficacité du pré-compactage, fondamental dans la mise en œuvre sans pression externe, le modèle d'extraction de l'air permet d'estimer les temps nécessaires en fonction des dimensions des chemins d'extraction, cette estimation devra être vérifiée expérimentalement, en mettant l'accent sur l'influence de l'épaisseur des drapages.

L'utilisation du moyen d'analyse non-destructif qu'est la tomographie à rayons X pour suivre l'évolution de la porosité pourrait être envisagé de façon in-situ, notamment à température ambiante dans le cas du pré-compactage, en réfléchissant à un montage considérant les restrictions en termes de largeur et plus globalement de dimensions des échantillons et des supports envisagés.

Enfin, les scripts Python développés dans cette thèse pour le calcul des taux de porosité sont encore perfectibles, notamment en travaillant sur l'automatisation de la détermination des seuillages appropriés en quantifiant les échelles de niveaux de gris correspondant à chaque contribution au sein des spécimens, ces échelle étant spécifiques à chaque échantillon analysé et très rarement identique y compris pour un même matériau.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] (C. Ridgard, 2000). Ridgard, C. (2000). Advances in low temperature curing prepregs for aerospace structures. 45th International SAMPE Symposium and Exhibition, 1353-1367

[2] (M. Biron, 2014). Biron, M. (2014) Thermosets and Composites. Material Selection, Applications, Manufacturing and Cost Analysis. Elsevier

[3] (J.K. Sutter, 2010). Sutter, J.K., Kenner, W.S., Pelham, L., Miller, S.G., Polis, D.L., Nailadi, C., and Lerch, B.A. (2010). Comparison of autoclave and out-of-autoclave composites. NASA Technical Reports Server

[4] (P. Olivier 1992). Olivier, P., Cottu, J-P., Demont, P., and Martinez, J-J. Optimisation des paramètres de cuisson d'un stratifié carbone époxyde. Revue des composites et des matériaux avancés *2*, 15-32.

[5] (P.I. Karkanas, 2000). Karkanas, P.I., and Partridge, I. (2000) Cure Modeling and Monitoring of Epoxy/Amine Resin Systems. I. Cure Kinetics Modeling. Journal of Applied Polymer Science *77*, 1419-1431.

[6] (C. Paris, 2011). Paris, C. (2011) Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable. Manuscrit de thèse. Institut National Polytechnique de Toulouse.

[7] (J. Kratz, 2012). Kratz, J., Hsiao, K., Fernlund, G., and Hubert, P. (2013). Thermal models for MTM45-1 and Cycom 5320 out-of-autoclave prepreg resins. Journal of Composite Materials *47*, 341–352.

[8] (L.K. Grunenfleder 2010). Grunenfelder, L.K., and Nutt, S.R. (2010). Void formation in composite prepregs – Effect of dissolved moisture. Composites Science and Technology *70*, 2304–2309.

[9] (Z. N. Sanjana, 1981). Sanjana, Z.N., Schaefer, W.H., and Ray, J.R. (1981). Effect of aging and moisture on the reactivity of a graphite epoxy prepreg. Polymer Engineering & Science *21(8)*, 474-482.

[10] (L.K. Grunenfelder, 2013). Grunenfelder, L.K. (2013). Defect control in vacuum bag only processing of composite prepregs. Manuscrit de thèse. Faculty of the USC Graduate School. University of Southern California.

[11] (D. Kim, 2014). Kim, D., Centea, T., and Nutt, S.R. (2014). Out-time effects on cure kinetics and viscosity for an out-of-autoclave (OOA) prepreg: Modelling and monitoring. Composites Science and Technology *100*, 63–69.

[12] (Laroche, 1994). Laroche, D., and Vu-Khanh, T. (1994). Forming of woven fabric composites. Journal of composite materials *28(18)*, 1825-1839.

[13](J. Courter, 2009). Courter, J., Dustin, J., Ritchey, A., Pipes, B.R., Sargent, L., and Purcell, W. (2009) Properties of au out-of-autoclave prepreg material: oven versus autoclave, Proc 41st SAMPE tech conf, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Wichita, KA.

[14] (B. Thorfinnson, 1987). Thorfinnson, B., and Biermann, T. (1987) Production of void-free composite parts without debulking, Proc 31st int SAMPE symp, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Las Vegas, NV.

[15] (L. Repecka, 2002). Repecka, L., and Boyd, J. (2002) Vacuum-bag-only-curable prepregs that produce void-free parts, Proc SAMPE 2002 conf, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Long Beach, CA.

[16] (C. Ridgard, 2009). Ridgard, C. (2009) Out of autoclave composite technology for aerospace, defense and space structures, Proc SAMPE 2009 conf, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Baltimore, MD.

[17] (B.M. Louis, 2010). Louis, B.M., Hsiao, K., and Fernlund, G. (2010) Gas permeability measurements of out of autoclave prepreg MTM45-1/CF2426A, Proc SAMPE 2010 conf, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Seattle, WA.

[18] (M. Wysocki, 2009). Wysocki, M., Larsson, R., and Toll, S. (2009). Modelling the consolidation of partially impregnated prepregs. 17th international conference on composite materials, Edinburgh, Scotland.

[19] (G. Fernlund, 2011). Kay, J., Fahrang, L., Hsiao, K., and Fernlund, G. (2011). Effect of process conditions on porosity in out-of-autoclave prepreg laminates. International Committee on Composite Materials.

[20] (T. Centea, 2012). Centea, T., and Hubert, P. (2012). Modelling the effect of material properties and process parameters on tow impregnation in out-of-autoclave prepregs. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *43*, 1505–1513.

[21] (Tavares, 2009). Tavares, S.S., Michaud, V., and Månson, J.A.E. (2009). Through thickness air permeability of prepregs during cure. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *40(10)*, 1586-1596.

[22] (Y. Ma, 2014). Ma, Y., Centea, T., and Nutt, S.R. (2017). Defect reduction strategies for the manufacture of contoured laminates using vacuum BAG-only prepregs. Polymer Composites *38*, 2016–2025.

[23] (G.G. Bond, 2009). Bond, G.G., Griffith, J.M., Hanh, G.L., Bongiovanni, C., and Boyd, J. (2009). A study of non-autoclave prepreg manufacturing technology. SAMPE Journal *45(3)*, 6-19.

[24] (T. Centea, 2014). Centea, T., and Hubert, P. (2014). Out-of-autoclave prepreg consolidation under deficient pressure conditions. Journal of Composite Materials *48*, 2033–2045.

[25] (S.A. Soltani, 2013). Soltani, S.A., Keshavanarayana, S., and Legesse, E.T. (2013). Experimental data and modeling of cure kinetics an out-of-autoclave carbon-fiber epoxy prepreg cured at different staged cure cycles. Proc 45th SAMPE tech conf, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Wichita, KA.

[26] (J. Cauberghs, 2011). Cauberghs, J., and Hubert, P. (2011) Effect of tight corners and ply terminations on quality in out-of-autoclave parts. Proc SAMPE 2011 conf, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 11-15.

[27] (J.D. Russell, 2009). Russell J.D., Shenk, B., Holzwarth, R., Swanson, M., Paige, D., and Tresnak, M. (2009). Proc 41th SAMPE tech conf, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Wichita, KA.

[28] (T. Centea, 2011). Centea, T., and Hubert, P. (2011). Measuring the impregnation of an out-of-autoclave prepreg by micro-CT. Composites Science and Technology *71*, 593–599.

[29] (MM. Griegorev, 2013). Hogikyan, A., Galindo, J., Hicks, R.F., Mauricio, J., Grigoriev, M.M., Cheng, D., Williams, T.S., and Woo, R. (2013). Atmospheric pressure plasma treatment of organic matrix composites for structural adhesive bonding.

[30] (M.H. Hassan, 2017). Hassan, M.H., and Othman, A.R. (2017). Contribution of processing parameters on void content in the vacuum bagging configurations of L-shaped composite laminates. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 1-13.

[31] (S.L. Agius, 2013). Agius, S.L., Magniez, K.J.C., and Fox, B.L. (2013). Cure behavior and void development within rapidly cured out-of-autoclave composites. Composites Part B: Engineering *47*, 230-237.

[32] (J. Kratz, 2013). Kratz, J., Hsiao, K., Fernlund, G., and Hubert, P. (2013). Thermal models for MTM45-1 and Cycom 5320 out-of-autoclave prepreg resins. Journal of Composite Materials *47*, 341–352.

[33] (A.R.A. Arafath, 2009). Arafath, A.R.A., Fernlund, G., and Poursartip, A. (2009). Gas transport in prepregs: model and permeability experiments. ICCM-17; Edinburgh, Scotland.

[34] (L. Farhang, 2014). Farhang, L., and Fernlund, G. (2014). Gas permeability measurements: Effect of measurement technique. Design, manufacturing and applications of composites 10th workshop 2014: Proceedings of the 10th joint Canada-Japan workshop on composites, Vancouver, Canada, p 337.

[35] (T. Centea, 2015). Centea, T., Grunenfelder, L.K., and Nutt, S.R. (2015). A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *70*, 132–154.

[36] (R. Helmus, 2016). Helmus, R., Centea, T., Hubert, P., and Hinterhölzl, R. (2016). Out-of-autoclave prepreg consolidation: Coupled air evacuation and prepreg impregnation modeling. Journal of Composite Materials *50*, 1403–1413.

[37] (C.W. Lee, 2010). Lee, C.W., Gibson, T., Tienda, K.A., and Storage, T.M. (2010). Reaction rate and viscosity model development for Cytec'ss Cycom® 5320 family of resins. Proc. 42nd int SAMPE tech. conf., Society for the Advancement of Materials and Process Engineering. Salt Lake City, UT

[38] (S. Sourour, 1973). Kamal, M.R., and Sourour, S. (1973). Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. Polymer Engineering & Science *13(1)*, 59-64.

[39] (J. Castro, 1982). Castro, J.M., and Maccosko, C.W. (1982). Studies of mold filling and curing in the reaction injection molding process. AIChE Journal *28(2)*, 250-260.

[40] (L. Khoun, 2010). Khoun, L., Centea, T., and Hubert, P. (2010). Characterization Methodology of Thermoset Resins for the Processing of Composite Materials — Case Study: CYCOM 890RTM Epoxy Resin. Journal of Composite Materials *44*, 1397–1415.

[41] (P. Olivier, 1995). Olivier, P., Cottu, J.P., and Ferret, B. (1995) Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates. Composites, 1995. *26(7)*, 509-515.

[42] (M. Wisnom, 1996). Wisnom, M.R., and Atkinson, J.W. (1996). Compressive failure due to shear instability: experimental investigation of waviness and correlation with analysis. Journal of reinforced plastics and composites *15(4)*, 420-439.

[43] (M.L. Costa, 2001). Costa, M.L., De Almeida, S. Frascino M., and Rezende, M.C. (2001). The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates. Composites Science and Technology *61*, 2101–2108.

[44] (M.B. Roller, 1986). Roller, M.B. (1975). Characterization of the time-temperature-viscosity behavior of curing B-staged epoxy resin. Polymer Engineering and Science *15(6)*, 406-414.

[45] (J.R. Wood, 1994). Wood, J.R., and Bader, M.G. (1994). Void control for polymer-matrix composites (1): theoretical and experimental methods for determining the growth and collapse of gas bubbles. Composites Manufacturing *5(3)*, 139-147.

[46] (J.L. Kardos, 1986). Kardos, J.L., Duduković, M.P., and Dave, R. (1986). Void growth and resin transport during processing of thermosetting—Matrix composites. In Epoxy Resins and Composites IV, (Springer), pp. 101–123.

[47] (B. de P. Du Plessix, 2016). de Parscau du Plessix, B., Le Corre, S., Jacquemin, F., Lefebure, P., and Sobotka, V. (2016). Improved simplified approach for the prediction of porosity growth during the curing of composites parts. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *90*, 549–558.

[48] (Y. Ledru, 2009). Ledru, Y. (2009) Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifies aéronautiques, manuscript de these, Institut National Polytechnique de Toulouse.

[49] (M. Amon, 1984). Amon, M., and Senson, C.D. (1984) A study of the dynamics of foam growth: analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles. Polymer Engineering & Science *24(13)*, 1026-1034.

[50] (A.T. Nettles, 2013). Nettles, A.T., and Jackson, J.R. (2013). Compression after impact strength of out-of-autoclave processed laminates. Journal of Reinforced Plastics and Composites *32*, 1887–1894.

[51] (K.S. Madhok, 2014). Madhok, K.S. (2013). Comparative characterization of out-of-autoclave materials made by automated fiber placement and hand lay-up processes. Manuscrit de these. Concordia University.

[52] (J.M.F. De Paiva, 2004). Paiva, J.M.F.D., Mayer, S., and Rezende, M.C. (2005). Evaluation of mechanical properties of four different carbon/epoxy composites used in aeronautical field. Materials Research *8(1)*, 91-97.

[53] (AITM 10002, 1998). Airbus Test Method – Determination of in-plane shear properties. Airbus SAS. Blagnac, France.

[54] (AITM 10008, 2012). Airbus Test Method – Determination of plain, open hole and filled hole compression strength. Airbus SAS. Blagnac, France.

[55] (H.E. Kissinger, 1957). Kissinger, H.E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical chemistry *29(11)*, 1702-1706.

[56] (J. Malek, 1992). Málek, J. (1992). The kinetic analysis of non-isothermal data. Thermochimica acta, *200*, 257-269.

[57] (G.I. Senum, 1977). Senum, G.I., and Yang, R.T. (1977). Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. Journal of thermal analysis *11(3)*, 445-447.

[58] (J. Šesták, 1971). Šesták, J., and Berggren, G. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. Thermochimica acta *3(1)*, 1-12.

[59] (K.C. Cole, 1991). Cole, K.C. (1991). A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy/amine thermosetting resins. 1. Mathematical development. Macromolecules 24(11), 3093-3097.

[60] (K. Hofmann, 1990). Hofmann, K., and Glasser, W.G. (1990). Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). Thermochimica acta *166*, 169-184.

[61] (M. Xie, 2009) Xie, M., Zhang, Z., Gu, Y., Li, M., and Su, Y. (2009). A new method to characterize the cure state of epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis. Thermochimica Acta *487*, 8–17.

[62] (W. Stark, 2013). Stark, W. (2013). Investigation of the curing behaviour of carbon fibre epoxy prepreg by Dynamic Mechanical Analysis DMA. Polymer Testing *32*, 231–239.

[63] (B. X. Fu, 2003). Fu, B.X., Namani, M., and Lee, A. (2003). Influence of phenyl-trisilanol polyhedral silsesquioxane on properties of epoxy network glasses. Polymer *44*, 7739–7747.

[64] (R. Hardis, 2013). Hardis, R., Jessop, J.L.P., Peters, F.E., and Kessler, M.R. (2013). Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *49*, 100–108.

[65] (S. Sassi, 2016) Sassi, S. (2016). Instrumentation distribuée résidente pour l'optimisation de la fabrication et le suivi de matériaux composites pour pièces structurales pour l'aéronautique et le spatial. Manuscrit de thèse. Université Toulouse 3 Paul Sabatier.

[66] (M. Grenier-Loustalot, 1984). Grenier-Loustalot, M.F., Grenier, P. (1984). Réaction époxy-amine : Suivi du mécanisme réactionnel et de la cinétique par RMN 13C, 15N et HPLC. Journal of Polymer Science Part A: Polymer chemistry *22(12)*, 4011-4033.

[67] (R.J.J. Williams, 1984). Riccardi, C.C., Adabbo, H.E., and Williams, R.J.J. (1984). Curing reaction of epoxy resins with diamines. Journal of applied polymer science *29(8)*, 2481-2492.

[68] (C.W. Macosko, 1984). Castro, J.M., Macosko, C.W., and Perry S.J. (1984). Viscosity changes during urethane polymerization with phase separation. Polymer communications *25(3)*, 82-87.

[69] (D. Rosu, 2002). Roşu, D., Caşcaval, C.N., Mustată, F., and Ciobanu, C. (2002). Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. Thermochimica acta 282(1), 119-127.

[70] (B.A. Rozenberg, 1986). Rozenberg, B.A. (1986). Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines. Epoxy resins and composites II, 113-165.

[71] (P.G. Babayevsky, 1973). Babayevsky, P.G., and Gillham, J.K. (1973). Epoxy thermosetting systems: dynamic mechanical analysis of the reactions of aromatic diamines with the diglycidyl ether of bisphenol A. Journal of applied polymer science 17(7), 2067-2088.

[72] (R.B. Prime, 1972). Prime, R.B. (1973) Differential Scanning Calorimetry of the epoxy cure reaction. IBM. San Jose, CA.

[73] (M. Ivankovic, 2003). Ivankovic, M., Incarnato, L., Kenny, J.M., and Nicolais, L. (2003). Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system. Journal of applied polymer science 90(11), 3012-3019.

[74] (B.S. Hayes, 1996). Hayes, B.S., Seferis, J.C., and Chen, J.S. (1996). Development and Hot-Melt impregnation of a model controlled flow prepreg system. Boeing Materials Technology. Seattle, WA.

[75] (R.C. Dunne, 2000). Dunne, R.C., Sitaraman, S.K., Luo, S., Wong, C.P., Estes, W.E., and Periyasamy, M. (2002). Cure kinetics modeling and process optimization of the vialux 81 epoxy photodielectric dry film (PDDF) material for microvia applications. Journal of Applied Polymer Science *84*, 691–700.

[76] (P. Olivier, 2000). Olivier, P., and Cavarero, M. (2000). Comparison between longitudinal teensile characteristics of thin and thick thermoset composite laminates: influence of curing conditions. Computers & structures 76(1), 125-137.

[77] (J. Gillham, 1987). Gillham, J.K. (1987). Formation and properties of thermosetting and high Tg polymeric materials. Macromolecular symposia 7(1), 67-74.

[78] (P.J. Flory, 1953). Flory, P.J. (1953). Principles of polymer chemistry. Cornell University Press.

[79] (A.T. Di Benedetto, 1987). Di Benedetto, A.T. (1987). Prediction of the glass transition temperature of polymers: a model based on the principle of corresponding states. Journal of polymer science part B: Polymer physics 25(9), 1949-1969.

[80] (Y.A. Msallem, 2008). Abou Msallem, Y. (2008). Caractérisation thermique et mécanique d'un matériau composite aéronautique pendant le proceed d'élaboration: contribution à l'estimation des contraintes résiduelles. Manuscrit de thèse, Université de Nantes.

[81] (J.K. Gillham, 1983). Enns, J.B., and Gillham J.K. (1983). Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: modeling the cure behavior of thermosets. Journal of applied polymer science 28(8), 2567-2591.

[82] (J.P. Pascault, 2002). Pascault, J.P., Sautereau, H., Verdu, J., and Williams, R.J. (2002). Thermosetting polymers 64. CRC Press.

[83] (J.D. Menczel, 2008). Charloff, R.P., Menczel, J.D., and Dillman, S.H. (2009). Dynamic mechanical analysis (DMA). Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications, 387-495.

[84] (G. Levita, 1991). Levita, G., De Petri, S., Marchetti, A., and Lazzeri, A. (1991). Crosslink density and fracture toughness of epoxy resins. Journal of materials science 26(9); 2348-2352.

[85] (P. Olivier, 2005). P. Olivier (2005). Chapter 5.2 « Polymer matrix composites » Handbook on Residual Stress – 2nd Edition – Volume 1 Residual Stress: Manufacturing and Materials Processing. Edited by Jian LU. Society for Experimental Mechanics Inc. – SEM Editions, 7 School Street, Bethel, CT 06801 USA. pp. 229-259. 2005. (ISBN 9780912053912).}

[86] (J-M. Tang, 1987). Tang, J-M., Lee, W.S., Springer, G.S. (1987). Effect of cure pressure on resin flow, voids, and mechanical properties. Journal of composite materials 21, 421-440.

[87] (F.Y.C. Boey, 1990). Boey, F.Y.C., and Lye, S.W. (1990). Effects of vacuum and pressure in an autoclave curing process for a thermosetting fibre-reinforced composite. Journal of materials processing technology 23(2), 121-131.

[88] (L. Liu, 2006). Liu, L., Zhang, B.-M., Wang, D.-F., and Wu, Z.-J. (2006). Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates. Composite Structures 73, 303–309.

[89] (P. Olivier, 2007). Olivier, P., Margueres, P., Mascaro, B. (2007) CFRP with voids: Ultrasonic characterisation of localised porosity, acceptance criteria and mechanical characteristics ». Proceedings of ICCM16, Kyoto 8-13 July 2007, Edited by K. Kageyama, T. Ishikawa, N. Takeda et al., paper (9 pages).

[90] (N. Dominguez, 2005) Dominguez, N. (2005). Modélisation de la propagation ultrasonore en milieu complexe : application au contrôle non destructif et à la caractérisation de la porosité dans les matériaux composites stratifiés. Manuscrit de thèse, Université Toulouse 3 Paul Sabatier.

[91] (J.J. Torres, 2016). Torres, J.J., Sket, F., Gonzalez, C., and Simmons, M. (2016) Mechanisms of air removal and void development in out-of-autoclave processing of hand lay-up laminates. Proc. 17th ECCM European Conference on Composite Materials. Munich, Allemagne.

[92] (G. Fernlund, 2016). Fahrang, L., and Fernlund, G. (2016). Void and porosity characterization of uncured and partially cured prepregs. Journal of composite materials 50(7), 937-948.

[93] (G. Gohorianu, 2008). Gohorianu, G. (2008) Interaction between drilling defects and bearing behavior of carbon/epoxy bolted joints. Manuscrit de thèse. Université de Toulouse 3 Paul Sabatier.

[94] (N.T. Phong, 2013). Phong, N.T., Gabr, M.H., Anh, L.H., Duc, V.M., Betti, A., Okubo, K., Chuong, B., and Fujii, T. (2013). Improved fracture toughness and fatigue life of carbon fiber reinforced epoxy composite due to incorporation of rubber nanoparticles. Journal of Materials Science *48*, 6039–6047.

[95] (M.R. Bhat, 2012). Bhat, M.R., Binoy, M.P., Surya, N.M., Murthy, C.R.L., and Engelbart, R.W. (2012). Non-destructive evaluation of porosity and its effect on mechanical properties of carbon fiber reinforced polymer composite materials. pp. 1080–1087.

[96] (Z. Chen, 2014). Saeed, M.U., Chen, Z., and Li, B. (2014). Compression behavior of laminated composites subjected to damage induced by low velocity impact and drilling. Composites part B: engineering 56, 815-820.

[97] (C. Huchette, 2009). Huchette, C., Vandellos, T., and Carrère, N. (2009). Modélisation de la propagation de délaminage dans les matériaux composites en présence d'endommagement intralaminaire par des éléments d'interface. 9e Colloque National En Calcul Des Structures.

Annexes

ANNEXE 1

Valeurs des modèles de la partie 2.4.1

Préimprégné A

T_{iso}	150	155	160	170	175	180	185	190
K	0,028	0,032	0,035	0,048	0,055	0,072	0,077	0,095
m	0,269							
n	1,108							

Préimprégné B

T_{iso}	100	115	120	125	130	135	145	150
K	0,199	0,591	0,709	0,828	1,219	1,395	1,975	2,335
m	0,824							
n	1,523							

Préimprégné C

T_{iso}	115	120	125	130	135	140	145	150
K_1	0,508	0,642	0,804	1,003	1,243	1,534	1,883	2,300
K_2	7,442	9,276	11,498	14,176	17,389	21,226	25,785	31,180
m_1	0,7							
n_1	4							
m_2	4							
n_2	3							

ANNEXE 2

Principe de fonctionnement du Vanhographe

Cet instrument applique une sollicitation sinusoïdale en cisaillement à un assemblage de 7 plis à [0°,90°] non polymérisés et n'ayant subi aucun pré-compactage, pris entre un mors moteur et un mors récepteur et qui va subir une variation de température dans le four du Vanhographe. Cette sollicitation également appelée rigidité est comprise entre 0% et 100%, par rapport à la rigidité d'un matériau de référence. Dans le cas présent, le matériau de référence est une plaque en aluminium de dimensions proches de celles des assemblages non polymérisés considérés.

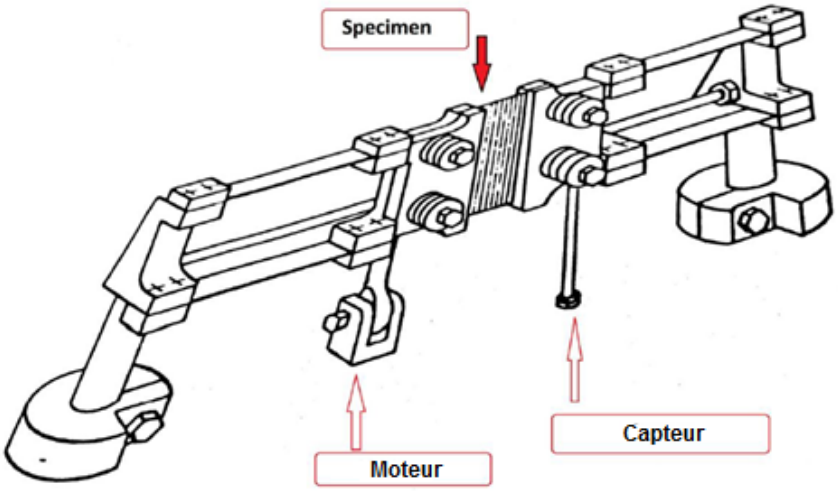


Figure A. Schéma de fonctionnement du vanhographe

La variation de rigidité, proportionnelle à la réponse en cisaillement du stratifié, est mesurée au cours du temps, en même temps que la variation de température. Le cisaillement est une variable dont l'évolution est identifiable à celle de la viscosité, la matrice permettant le transfert de l'effort du mors moteur au mors récepteur de l'appareil. L'augmentation de la rigidité est liée au phénomène de réticulation, et la gélification est facilement identifiable sur les courbes d'évolution, via construction du point d'inflexion (Figure 2.39).

Les courbes d'évolution de la rigidité en fonction du cycle de cuisson, en considérant le cycle recommandé par les fabricants de semi-produits sont représentées sur la page suivante (Figures B à D).

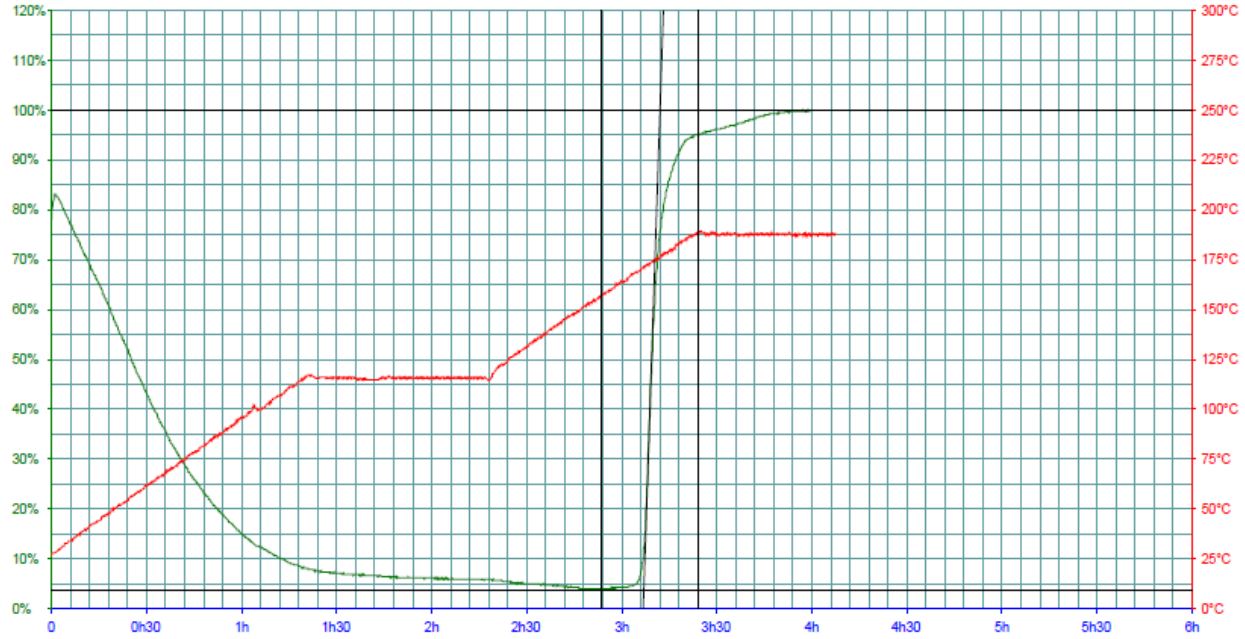


Figure B. Courbe de Vanhographe du préimprégné A – cycle recommandé

Figure C. Courbe de Vanhographe du préimprégné B – cycle recommandé

Figure D. Courbe de Vanhographe du préimprégné C – cycle recommandé

ANNEXE 3

Analyse DSC pour mesure d'enthalpie résiduelle

Afin de déterminer les valeurs de conversion maximales post-essais isotherme ainsi que les températures de transition vitreuse, un essai de calorimétrie en dynamique est effectué, à une vitesse de chauffe constante de 10°C/min. L'inflexion endothermique observée correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, et le pic endothermique entre 150 et 300°C correspond au reste de la polymérisation n'ayant pas eu lieu faute de temps ou de température.

Les valeurs de température de transition vitreuse sont prises au début de l'inflexion pour chaque courbes, aussi appelé onset. Les valeurs d'enthalpie résiduelle pour le préimprégné C n'ont pas été mesurées.

PREIMPREGNE A	**165**	**170**	**175**	**185**	**190**
TG (°C)	193,70	197,65	209,31	214,89	220,06
ENTHALPIE RÉSIDUELLE	33,49	24,07	19,13	18,75	15,01
CONVERSION	0,78	0,84	0,87	0,87	0,90

Tableau A. Valeurs de température de transition vitreuse, d'enthalpie résiduelle et de conversions obtenues par DSC – Préimprégné A

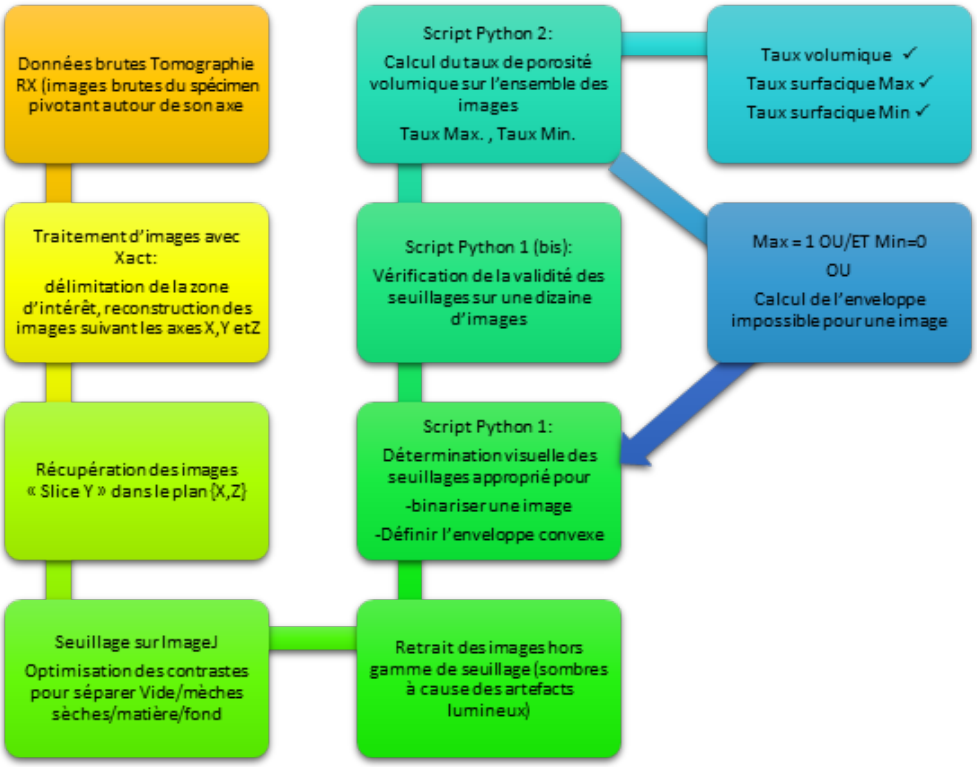
PREIMPREGNE B	**100**	**110**	**120**	**130**	**140**	**150**
TG	113,71	127,51	135,90	142,97	147,61	151,04
ENTHALPIE RÉSIDUELLE	29,43	25,28	15,03	9,31	6,94	1,24
CONVERSION	0,84	0,86	0,92	0,95	0,96	0,99

Tableau B. Valeurs de température de transition vitreuse, d'enthalpie résiduelle et de conversion obtenues par DSC – Préimprégné B

ANNEXE 4

Processus de mesure des taux de porosité volumique

Les images obtenues par Tomographie à rayons X sont traitées par une série d'étapes, décrites dans le schéma suivant :



C'est le logiciel python qui a été utilisé pour traiter les images. Pour cela, 2 scripts ont été écrits, un premier script ne traitant qu'une seule image, afin de mesurer les seuillages appropriés pour établir l'enveloppe correspondant à l'échantillon ainsi que le seuillage séparant dans cette enveloppe la matière de l'absence de matière (Figure E).

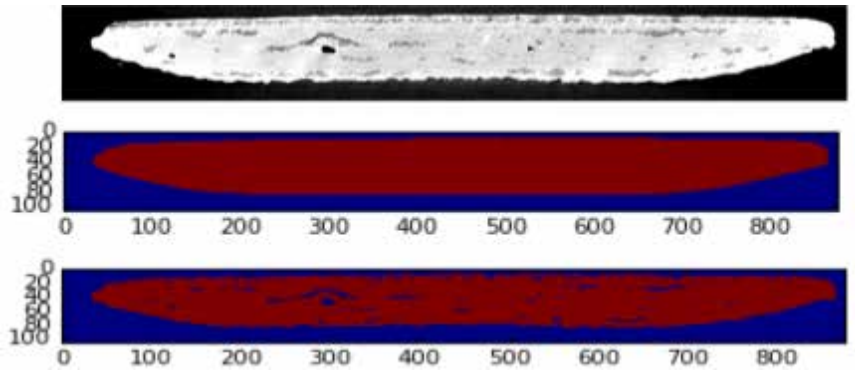


Figure E. Image originale (Haut), Image de l'enveloppe obtenue après seuillage (Milieu) et Image obtenue après seuillage pour séparer matière et vide

Le second script permet alors d'avoir les données suivantes :

- Le taux <u>volumique</u> de porosités dans l'échantillon considéré
- Le taux <u>surfacique</u> de porosité maximal sur l'ensemble des images (ainsi que le nom de l'image)
- Le taux <u>surfacique</u> de porosité minimal sur l'ensemble des images (ainsi que le nom de l'image)

Ces deux dernières données permettent de vérifier que les seuillages sont valables pour l'ensemble des images. Si les valeurs sont trop éloignées du taux volumique, ou bien si elles sont égales à 0 ou 1, cela signifie que certaines images sortent de la gamme et que les seuillages doivent être modifiés.

Le calcul du taux volumique de porosité dans le volume s'effectue en binarisant chaque image sur un même plan, toujours de face aux fibres de carbone, et calculant dans la limite de l'enveloppe le nombre de pixels correspondant au « vide » par rapport au nombre de pixels total, la notion de volume est introduite par la distance entre deux images d_{image}, constante et retirée du calcul par simplification suivant l'équation suivante

$$r_{poro} = \frac{\sum Pix_{vide} \times d_{image}}{\sum Pix_{tot} \times d_{image}} \qquad \text{(A)}$$

Dans le plan considéré, il y a au total 961 images, la distance entre les images est de 10 µm. La somme des pixels de vide, directement liée au seuillage et aux niveaux de gris associés à l'absence de matière sur l'ensemble de l'échantillon, est surestimée, étant donné que certains niveaux de gris contiennent probablement des fibres sèches, contrairement aux niveaux les plus sombres (bulles entre les plis) qui ne contiennent que de l'air.

Les valeurs obtenues par ce calcul ne sont par conséquent pas des moyennes et ne possèdent pas d'écart type contrairement aux travaux de Centea & al. (T. Centea, 2011)[28], dans lequel les valeurs de porosité sont des valeurs surfaciques, et non volumiques.

Mesure du niveau de vide du réseau de l'institut Clément Ader

Afin d'estimer le niveau de vide au cours de la mise en œuvre hors autoclave, paramètre déterminant pour la qualité de la pièce fabriquée en l'absence de pression externe, un capteur de faibles dimensions de la marque KYOWA a été utilisé. Ce capteur piézoélectrique mesure la pression environnante en transformant la déformation mécanique ressentie par celui-ci en courant électrique.

Afin de reproduire les conditions du procédé de pré-compactage, ce capteur a été placé sous la bâche à vide, et l'évolution du niveau de vide relatif dans le temps a été calculée selon l'équation donnée par le constructeur du capteur, reliant la tension du capteur et la pression (équation B).

$$P(Pa) = \frac{(tension\ \text{à}\ la\ sortie\ de\ l'amplificateur\ \varepsilon \times 10^{-6})}{(puissance\ nominale, mV/V)} \times \frac{capacit\text{é}\ (Pa)}{(2000 \times 10^{-6}\ /mV/V)} \quad \text{(B)}$$

Le niveau de vide a été mesuré pendant plus de 2 heures, il a alors été constaté que le niveau n'est pas constant mais varie dans le temps, sur la Figure F le motif se reproduisant de façon constante est visible. Celui-ci oscille entre -0,5 et -0,68 bar relatifs, soit 0,5013 bar et 0,333 bar absolu.

La valeur recommandée par les fournisseurs de préimprégnés est de -0,95 bar, soit 0,063 bar absolu, or elle n'est visiblement pas atteinte par le réseau du bâtiment. Pour des raisons de commodité, notamment lors du drapage de 3 ou 4 spécimens en même temps, et afin de se placer dans des conditions à priori défavorables pour la mise en œuvre, le vide réseau a été utilisé pour l'ensemble des étapes (pré-compactage, compactage après drapage et cuisson).

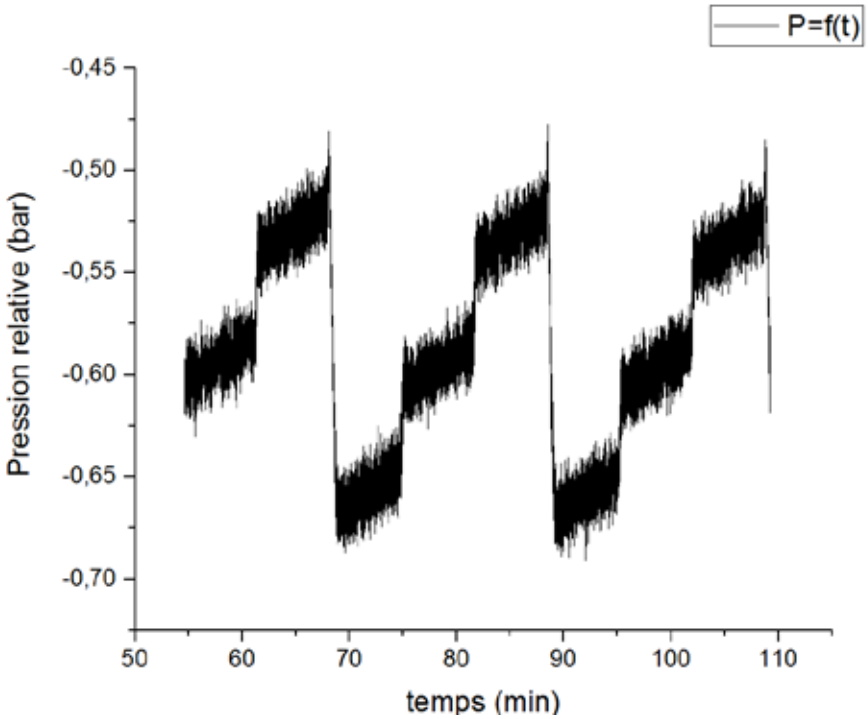


Figure F. Pression relative en fonction du temps lors du pré-compactage avec le vide réseau du bâtiment

ANNEXE 5

Exemples de graphes d'essais mécaniques sur le préimprégné A

Traction quasi-iso

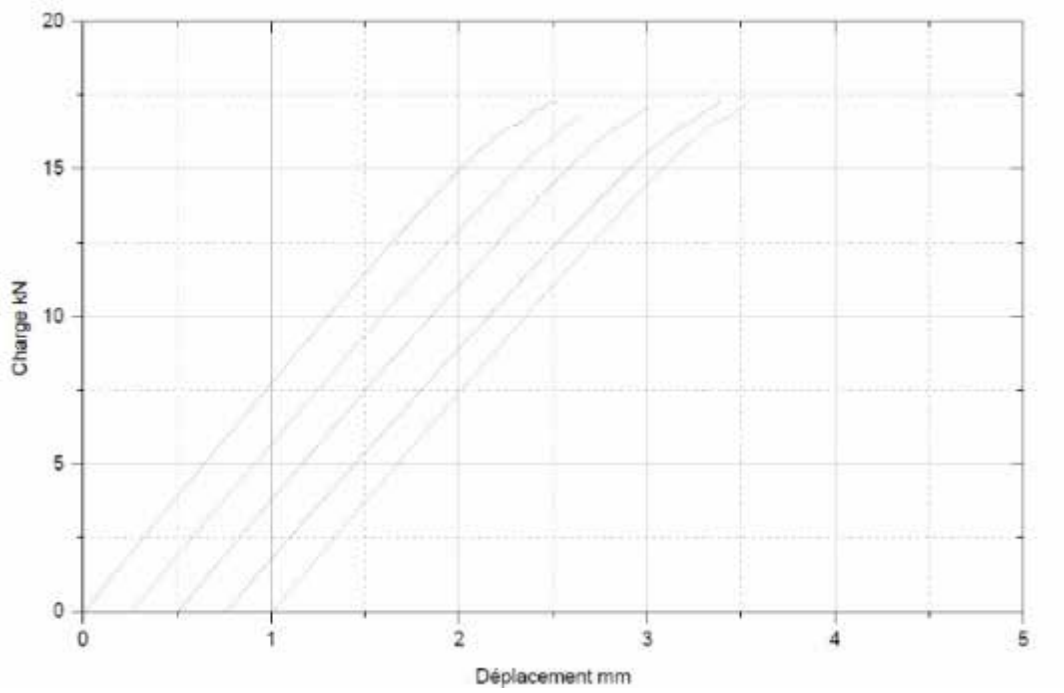


Figure G. Courbes de charge en fonction du déplacement en traction sur éprouvette quasi iso

Traction 90°

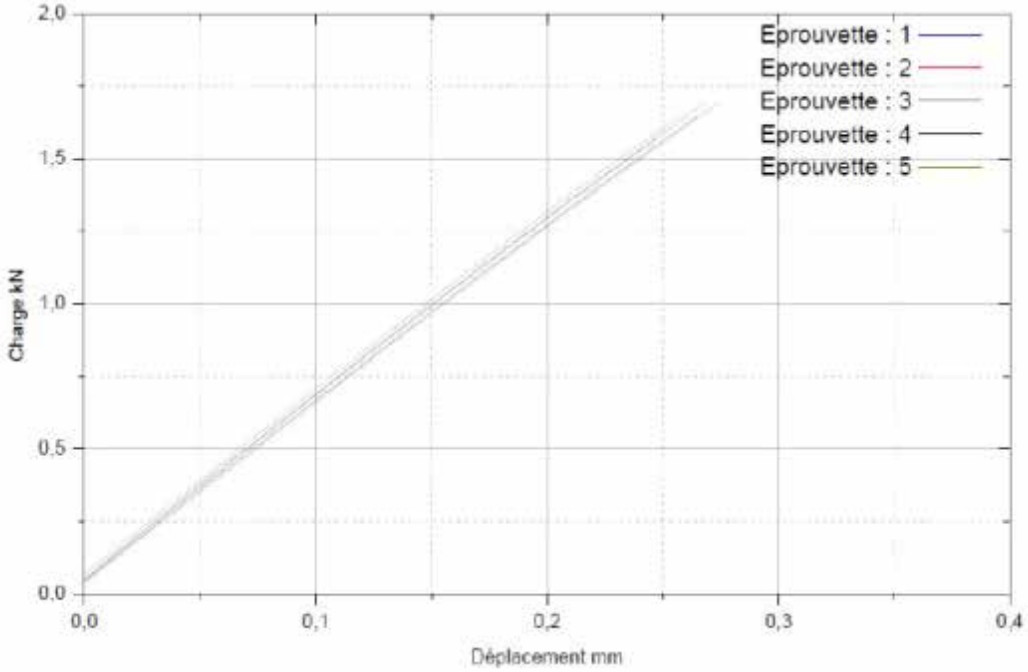


Figure H. Courbes de charge en fonction du déplacement en traction 90°

Cisaillement plan

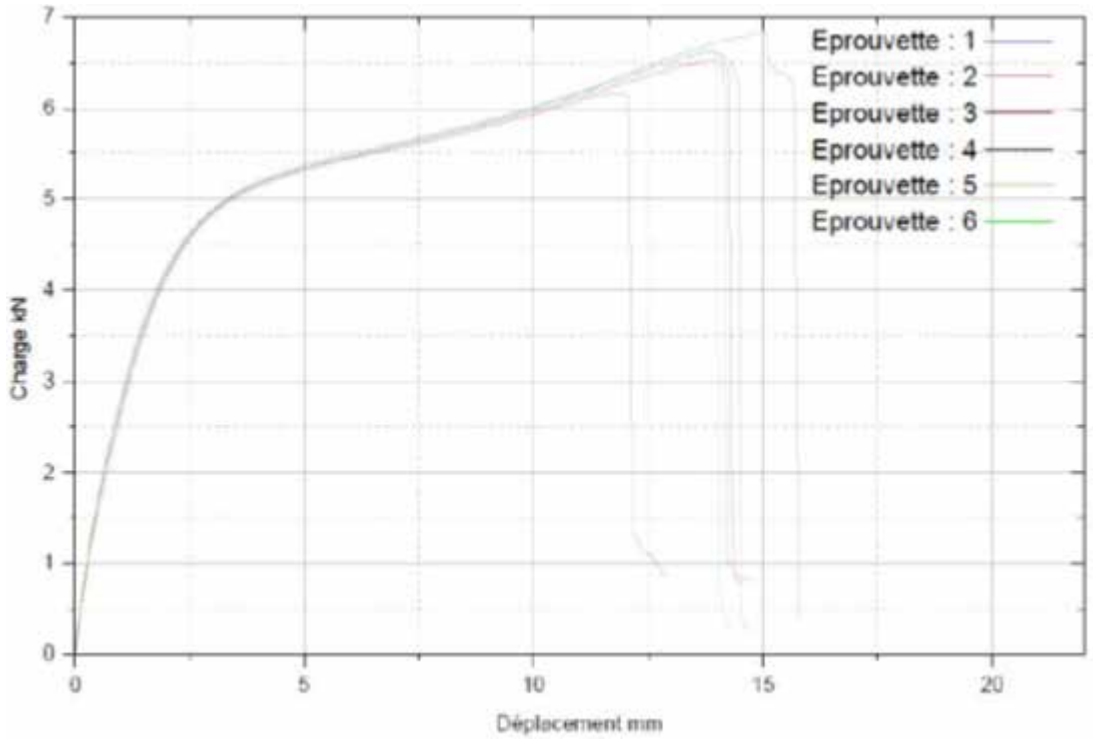


Figure I. Courbes de charge en fonction du déplacement en cisaillement plan

Cisaillement interlaminaire

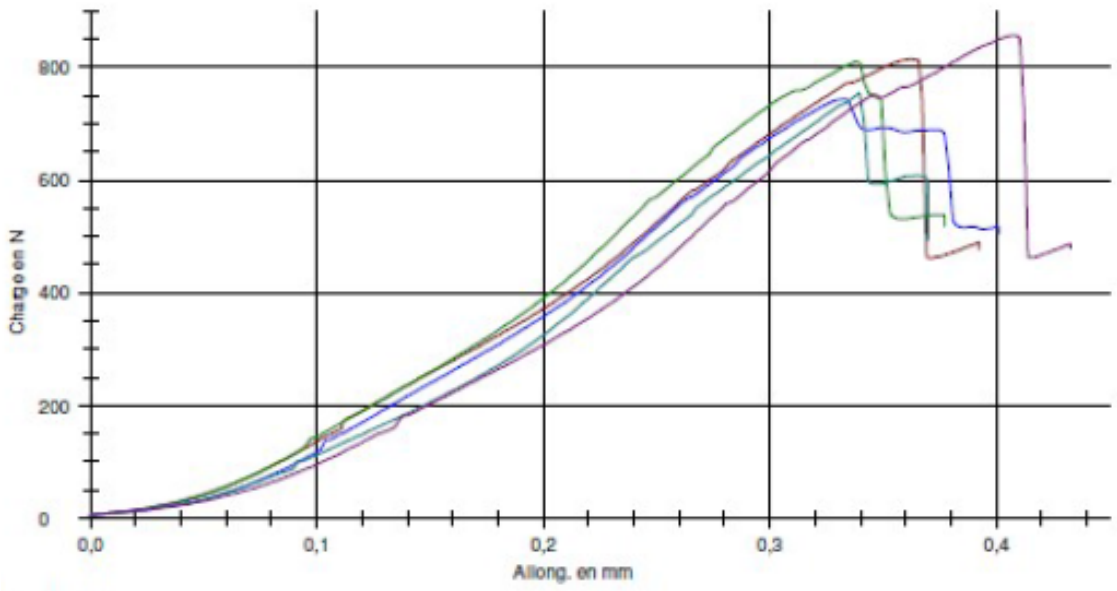


Figure J. Courbes de charge en fonction du déplacement en cisaillement interlaminaire

Compression trouée

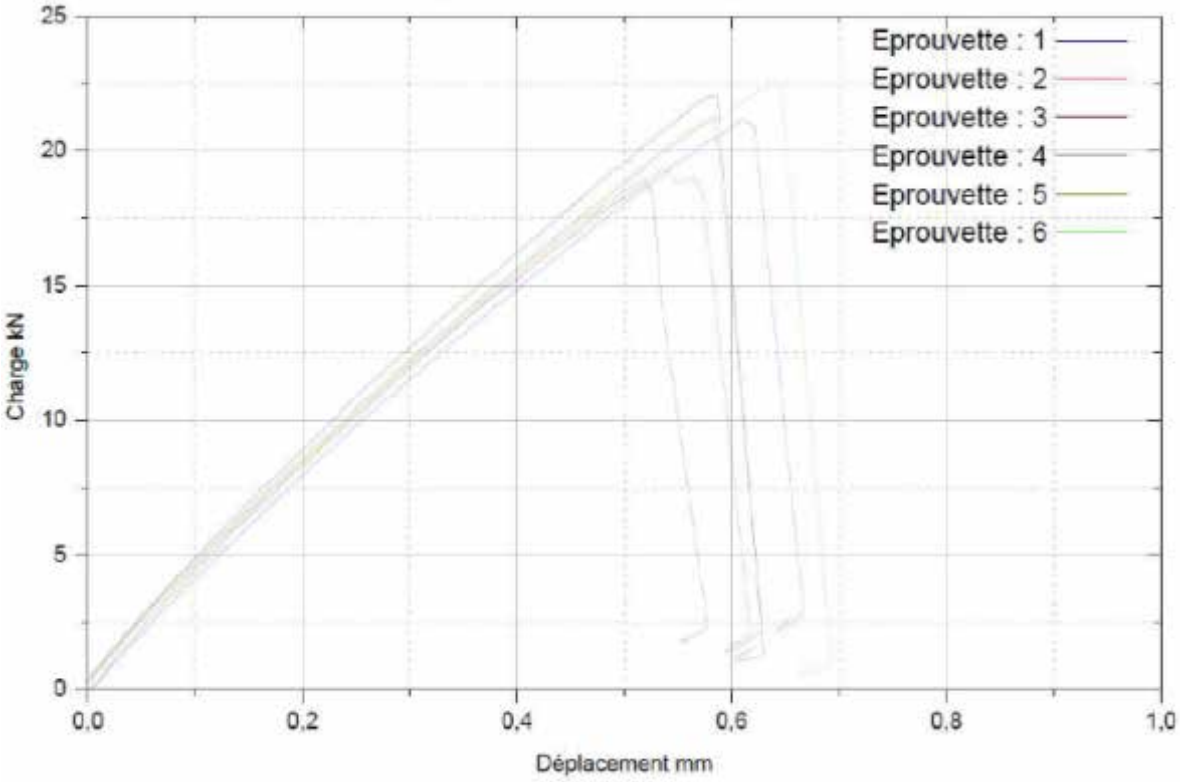


Figure K. Courbes de charge en fonction du déplacement en compression trouée

Systèmes époxyde - cuisson hors autoclave et basse température

Résumé :

Les principaux enjeux de la fabrication de pièces en matériaux composites (coût, temps de fabrication, performances,...) sont intimement liés aux moyens de mise en œuvre, principalement les autoclaves; qui engendrent non seulement des coûts très élevés en termes d'installation et d'entretien, mais limitent également les cadences de production à cause de la longueur des cycles. Afin de réduire cette dépendance, des procédés de fabrication hors autoclave ont été envisagés (Quickstep, Roctool, VARTM, VBO...) entrainant par conséquent des modifications dans la conception des matériaux destinés à ces procédés (cinétique, rhéologie, façon dont sont imprégnées les fibres...). Afin de limiter les changements en termes de procédé de fabrication, de matières premières, de produits d'environnement et de conditions de mise en œuvre, c'est sur le procédé Vacuum Bag Only que porte cette étude. Plusieurs développement de semi-produits ces dernières années ont permis d'augmenter la robustesse de ce procédé de fabrication, palliant ainsi à cette absence de pression externe durant la cuisson en étuve. Il reste toutefois à démontrer la viabilité de ces produits par rapport à leur mise en œuvre, à comprendre les mécanismes d'extraction de l'air et à estimer les propriétés mécaniques atteignables par rapport à leur équivalent autoclave.

Mots-clés : Epoxy, Formulation, Chimie, Composites, Hors Autoclave

Summary:

The main issues concerning composite part manufacturing (cost, manufacturing time, mechanical performances, etc.) are closely linked to the means of curing, mainly autoclaves; which do not only generate very high installation and maintenance costs, but also limit production rates because of the length of the cycles. In order to reduce this dependence, non-autoclave manufacturing processes have been envisaged (Quickstep, Roctool, VARTM, VBO ...) therefore leading to modifications in the design of the materials intended for these processes (including kinetics, rheology, fiber impregnation methods). In order to limit the changes in terms of manufacturing process, raw materials, environment products and implementation conditions, this study is based on the Vacuum Bag Only process. Several semi-product developments in recent years have made it possible to increase the robustness of this manufacturing process, thereby overcoming the lack of external pressure during an oven cure. However, the viability of these products in relation to their implementation still needs to be demonstrated, as well as the understanding of the air removal mechanisms and the estimation of the achievable mechanical properties compared to their autoclave counterpart.

Keywords: Epoxy, Formulation, Chemistry, Composites, Out of Autoclave