

Influence de cycles de cuisson rapides sur le préimprégné aéronautique M21/T700 : suivi de polymérisation et propriétés mécaniques

Christophe Paris, Gérard Bernhart, Philippe Olivier, Olivier de Almeida

▶ **To cite this version:**

Christophe Paris, Gérard Bernhart, Philippe Olivier, Olivier de Almeida. Influence de cycles de cuisson rapides sur le préimprégné aéronautique M21/T700 : suivi de polymérisation et propriétés mécaniques. Matériaux & Techniques, 2012, 100 (6-7), p.611-622. hal-01851414

HAL Id: hal-01851414
https://hal.science/hal-01851414

Submitted on 23 Feb 2021

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.

Influence de cycles de cuisson rapides sur le préimprégné aéronautique M21/T700 : suivi de polymérisation et propriétés mécaniques

C. Paris[1,2], G. Bernhart[1], P.A. Olivier[2] et O. De Almeida[1]

[1] *Université de Toulouse ; Mines Albi ; ICA (Institut Clément Ader), Campus Jarlard, Route de Teillet, 81013 Albi Cedex 09, France*
e-mail : christophe.paris@mines-albi.fr ; gerard.bernhart@mines-albi.fr ; oliver.dealmeida@mines-albi.fr

[2] *Université de Toulouse ; Université Paul Sabatier ; ICA (Institut Clément Ader), 133C Avenue de Rangueil, B.P. 67701, 31077 Toulouse, France*
e-mail : philippe.olivier@iut-tlse3.fr

Mots-clés :
Cuisson rapide ; préimprégné M21/T700GC ; enthalpie totale de réaction ; diagrammes TTT

Résumé – La cuisson rapide de préimprégnés est une problématique d'actualité qui traduit les nécessités de rentabilité dans l'industrie aéronautique. Afin de proposer des cycles courts de polymérisation applicables sur une installation de thermo-compression dotée d'un système d'outillages chauffés par induction (technologie Cage System® de la société Roctool), le comportement thermocinétique de la matrice M21 fournie par Hexcel Composites France a été étudié pour des conditions de chauffes variables. Du fait de la chimie complexe de ce type de matrice, la notion d'enthalpie totale de réaction est discutée, fonction de la fusion des particules thermoplastiques (polyamides) présentes dans la matrice. Les diagrammes Temps Température Transformation ont permis de proposer un cycle court et les empilements de M21/T700 élaborés selon ce cycle présentent une réponse DMA similaire à celle obtenue sur des échantillons cuits en autoclave selon le cycle recommandé par le fournisseur.

Key words:
Fast curing; prepreg M21/T700GC; enthalpy of reaction; TTT diagrams

Abstract – Influence of fast curing cycles on aeronautical prepreg M21/T700: polymerization control and mechanical properties. The increase of composite content in aerospace structures implies an improvement of profitability through high curing processes. The Cage System® technology from the Roctool company enables high curing rates thanks to induction heating system and water cooling channels. The M21 resin from Hexcel Composite France has been first characterized for such curing solicitations and implies different calculations of the enthalpy of reaction, depending on the melting of the polyamids particules of the resin. Time Temperature Transformation diagrams have been set up to build short curing cycles of M21/T700 composites comparing to autoclave cycle recommended by the material supplier. DMA results put in relieve good agreement of the degree of cure.

1 Contexte

Avec l'apparition d'aéronefs contenant plus de 50 % de structures composites en masse, tels l'Airbus A350 et le Boeing 787 Dreamliner, l'industrie aéronautique des composites est en plein essor. Malgré l'automatisation de certaines étapes préliminaires de fabrication tel que le drapage, l'immobilisation de l'autoclave durant des temps importants limite la rentabilité de production des composites préimprégnés. L'optimisation des cycles de cuisson autoclave est un problème d'actualité [1, 2] mais se heurte bien souvent aux limites de puissance de chauffe de l'autoclave qui ne peuvent dépasser les 5 °C/min. De nouveaux procédés dit « hors autoclave » font actuellement leur apparition en se basant sur des technologies autorisant des rampes de chauffe et de refroidissement beaucoup plus importantes. Ainsi le procédé de thermo-compression basé sur un système d'outillages chauffés par induction et de refroidissement par canaux d'eau (technologie CageSystem® de Roctool) autorise des rampes pouvant atteindre 200 °C/min,

et offre donc des perspectives intéressantes pour réduire les temps de cycle de cuisson pour des pièces structurales de tailles intermédiaires. Ce type de procédé optimise la maîtrise de la température du moule et du retard thermique au sein de la pièce composite.

Cet article adresse dans une première partie la problématique soulevée par le comportement du matériau composite carbone/époxy soumis à des dynamiques de cuisson rapide et du choix d'une stratégie de cuisson qualifiée de « rapide ». Dans un deuxième temps la démonstration de la validité de ce cycle de cuisson rapide est abordée par une caractérisation comparative en DMA de plaques, comparaison faite en référence aux pièces fabriquées de façon « classique » en autoclave selon des cycles recommandés par les fournisseurs de matériaux.

2 Matériaux et méthodes

L'étude concerne le préimprégné aéronautique Hexply M21/35 %/268/T700GC de Hexcel Composites France, dont la matrice époxy M21 est renforcée de fibres de carbone T700GC. Afin d'augmenter les propriétés mécaniques du composite final, la résine thermodurcissable est chargée de particules de thermoplastiques qui limiteront la propagation des fissures [3]. Même si le fabriquant ne divulgue que peu d'informations sur la nature et les proportions des constituants de la résine, divers brevets rédigés par Hexcel en libre consultation sur Internet donnent plus de détails [4]. Le nom du matériau n'y est pas explicitement cité, mais l'ensemble des informations porte à croire qu'il s'agit bien du même produit. Ainsi la résine M21 serait donc constituée d'un système réactionnel d'époxy multifonctionnelles (bisphenol F diglycidyl ether et triglycidyl meta aminophenol), d'amines tétrafonctionnelles (paraglycidyl amine) et d'un agent de cuisson (diaminodiphenylsulphone). La stœchiométrie amine/époxy (notée A/E) est de l'ordre de 75 %, et met en évidence un excès d'époxy. La partie thermoplastique, qui représente environ 30 % en masse de résine, est constituée de copolymères polyamides 6/12 semi cristallins de différentes teneurs en polyamide 6 et 12 introduits sous forme de nodules après mélange du système réactif et de polyethersulfone (PES) sous forme fondue.

Ces informations sont essentielles pour aborder la caractérisation de la cinétique de polymérisation de la résine bien que, comme nous l'avons indiqué précédemment, les proportions exactes ne soient pas connues. Même si la composition du système époxy/amine reste classique, la présence de polyamides amène à penser qu'une réaction époxy/polyamide serait possible après la fusion des particules [5] et pourrait induire d'une part une quantité supplémentaire de fonctions réactives dans le système, mais aussi d'autre part une perturbation importante des propriétés de résistance à la propagation de fissure.

La cinétique de polymérisation de la matrice M21 est analysée par calorimétrie. Les essais de mesures calorimétriques ont été réalisés sur une DSC Q100 de TA instruments sur des échantillons de résine non renforcée (de masse approximative 6 mg) dans des conditions modulées et non modulées. Les essais en DSC modulée ont été effectués à 10 °C/min avec une période de 60 s et une amplitude de 1 °C. Afin de valider la démarche d'optimisation de la cuisson à partir de l'analyse calorimétrique, des plaques de dimensions 150 × 300 × 4 mm (soit 16 plis unidirectionnels) et de géométrie plane sont réalisées. Un vide de –900 mbar est systématiquement appliqué durant la cuisson. L'avancée du degré de polymérisation de la résine dans chacune des plaques est ensuite évaluée par analyse dynamique mécanique (DMA) sur un échantillon de 25 × 3 mm en mode dual cantilever pendant des balayages en T° entre l'ambiante et 350 °C à la vitesse à 5 °C/min pour une fréquence de sollicitation de flexion de 1 Hz.

3 Caractérisation expérimentale par calorimétrie

3.1 Détermination de l'enthalpie totale de réaction

La méthode conventionnelle [6,7] de caractérisation de la cinétique réactionnelle d'une résine consiste tout d'abord à déterminer l'enthalpie totale de polymérisation à l'aide

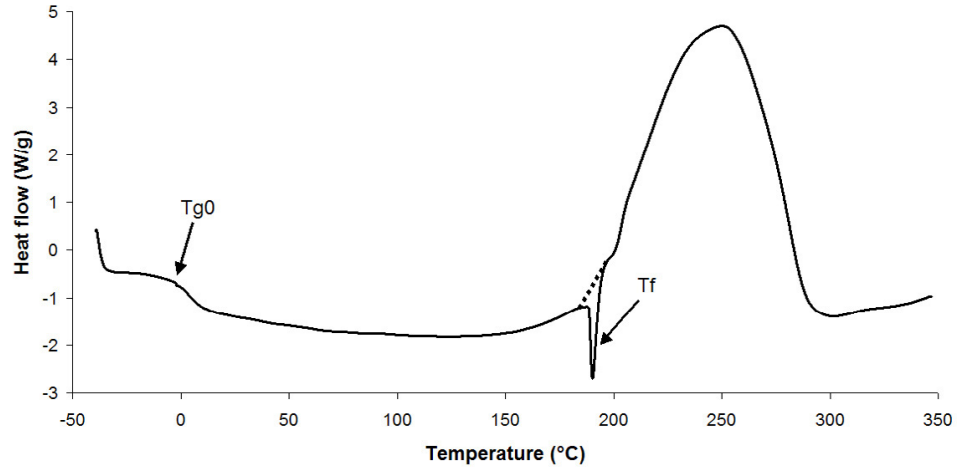


Fig. 1. Balayage DSC 10 °C/min de la résine M21 non renforcée.
Fig. 1. 10 °C/min DSC scan on an unreinforced M21 resin sample.

d'un balayage dynamique en température. Pour suivre l'avancement de réaction il suffira alors de mesurer l'évolution de l'enthalpie au cours du temps et de la température.

La figure 1 présente le thermogramme de la résine M21 obtenu en DSC à 10 °C/min (balayage non modulé). L'étude du thermogramme révèle différentes transitions. En partant des températures les plus basses, une transition vitreuse est détectée vers 0 °C et correspond à la Tg_0, transition vitreuse de l'état non réticulé de la partie thermodurcissable de la résine. On observe également un large pic exothermique débutant aux alentours de 130 °C attestant de la réaction de réticulation du système réactionnel. Un pic endothermique se superpose au pic exothermique de réaction de réticulation à 194 °C. Il est attribué à la fusion des particules de polyamide 6/12 présentes dans le mélange. L'intégration du pic exothermique après suppression du pic de fusion (en pointillés sur la Fig. 1) permet de déterminer l'enthalpie totale de réaction. Cette enthalpie notée $Htot_{DSC}$ calculée par cette méthode, est estimée à 424,5 J/g.

Le calcul de l'enthalpie totale de réaction de cette manière est toutefois délicat car nous admettons que la fusion des polyamides n'occasionne aucune réaction supplémentaire autre que la réaction époxy/amine initiale.

Le fournisseur de la résine préconise un cycle de polymérisation de 2 h à 180 °C, soit 10 °C en dessous de la température de fusion des particules de polyamides, l'enthalpie totale ainsi mesurée peut donc surestimer l'enthalpie de polymérisation du système époxy/amine. Néanmoins, peu de travaux sont disponibles dans la littérature sur l'étude et la caractérisation de la résine M21 [8,9], et peu de ces travaux divulguent une valeur d'enthalpie totale de polymérisation.

Pour estimer avec plus de précision la valeur Htot, la DSC modulée a été utilisée en exploitant le signal non réversible (Fig. 2). La DSC modulée en température permet en effet de découpler les signaux réversibles et irréversibles d'un signal enthalpique total ordinairement exploité en DSC classique. La réaction de polymérisation sera alors exclusivement reportée sur le signal non réversible du thermogramme.

La DSC modulée met en évidence de nouvelles transitions qui n'étaient pas observables par DSC classique. Tout d'abord (voir Fig. 2), en plus de la Tg_0 (1), le signal réversible présente une transition supplémentaire détectée vers 60 °C (2) et qui semble correspondre à la transition vitreuse du copolymère polyamide 6/12. Le pic de fusion du polyamide apparaît également sur le signal réversible à 195 °C (3) mais est accompagné d'un second pic à plus faible température (4). L'existence d'un polymorphisme dans la structure cristalline de ces thermoplastiques pourrait être une des explications

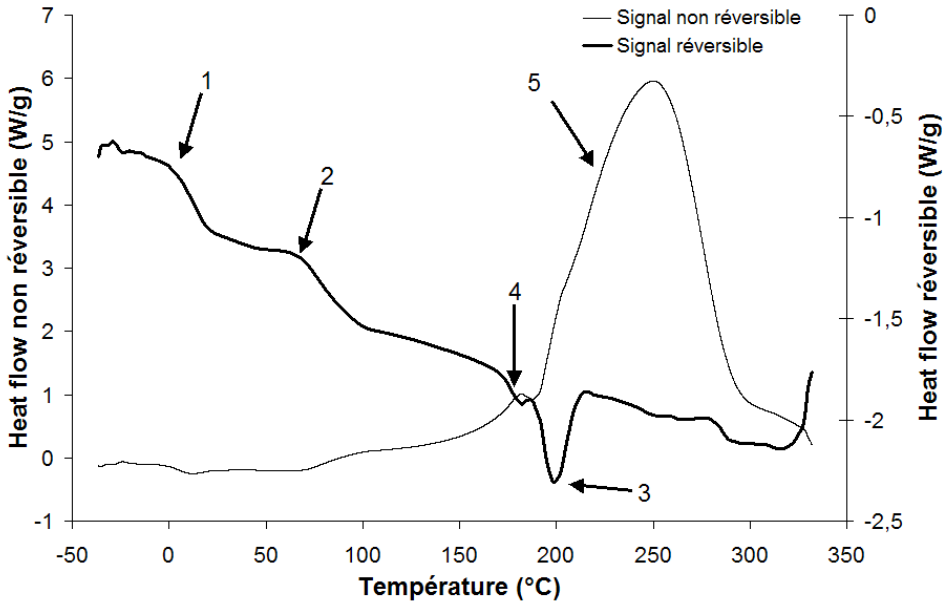


Fig. 2. Thermogramme de la résine M21 obtenu par DSC modulée à 10 °C/min.
Fig. 2. Thermogram of a 10 °C/min modulated DSC scan on a M21 resin sample.

de la présence de ce second pic. Ce type d'observations a déjà été fait sous certaines conditions [10]. L'intégration du pic exothermique du signal non réversible (5) dévoile une enthalpie totale de polymérisation de 475,8 J/g, notée $Htot_{MDSC}$. Cette valeur, qui est plus importante que $Htot_{DSC}$, prend en compte uniquement les phénomènes liés à la polymérisation, sans être altérée par les transitions thermocinétiques détectées sur le signal réversible.

3.2 Réaction de polymérisation à *T* < *Tf*

Avant de s'intéresser à l'influence de la fusion du polyamide sur la cinétique de la polymérisation de la résine M21, des essais isothermes de durées variables sont réalisés à 160, 170, 180 et 190 °C. Ces essais sont ensuite suivis d'un balayage en température complémentaire à 10 °C/min par DSC modulée (Fig. 3). Les durées des isothermes ont été sélectionnées afin de mettre en évidence les phénomènes réactionnels et la vitrification, qui seront abordés au paragraphe 3.5.

En se focalisant sur l'étude de la polymérisation résiduelle, l'étude du signal réversible montre (Fig. 3) que la fusion du polyamide (A) intervient dans tous les cas ; cela indique que la température de fusion n'a pas été franchie durant les cuissons isothermes, même pour l'isotherme à 190 °C.

La température de transition vitreuse du système (B) est clairement détectable après l'isotherme à 160 °C lorsque le degré d'avancement n'est pas encore trop élevé. Elle évolue au cours de la réticulation depuis la Tg_0 vers la Tg_∞, si bien qu'après les isothermes à 170 °C et 180 °C, la Tg rejoint progressivement la température de fusion, pour finalement ne plus être détectable après l'isotherme à 190 °C. Sur le signal irréversible, le thermogramme fait apparaître deux pics exothermiques distincts. Le pic (C) correspond à la réaction de polymérisation du système époxy/amine et décroît donc avec l'importance de la polymérisation durant l'isotherme (Fig. 3, 190 °C), alors que (D) garde une intensité constante pour chaque essai. De plus (D) apparaît dans tous les cas de façon corrélée au pic de fusion du polyamide, ce qui semble valider l'hypothèse que le pic (D) correspond à une réticulation du polyamide semi-cristallin après fusion. La concordance entre les débuts et fins de ces pics respectivement sur les signaux réversibles et non réversibles, indique par ailleurs que cette réaction est presque instantanée, ce qui est adhère avec l'hypothèse d'un

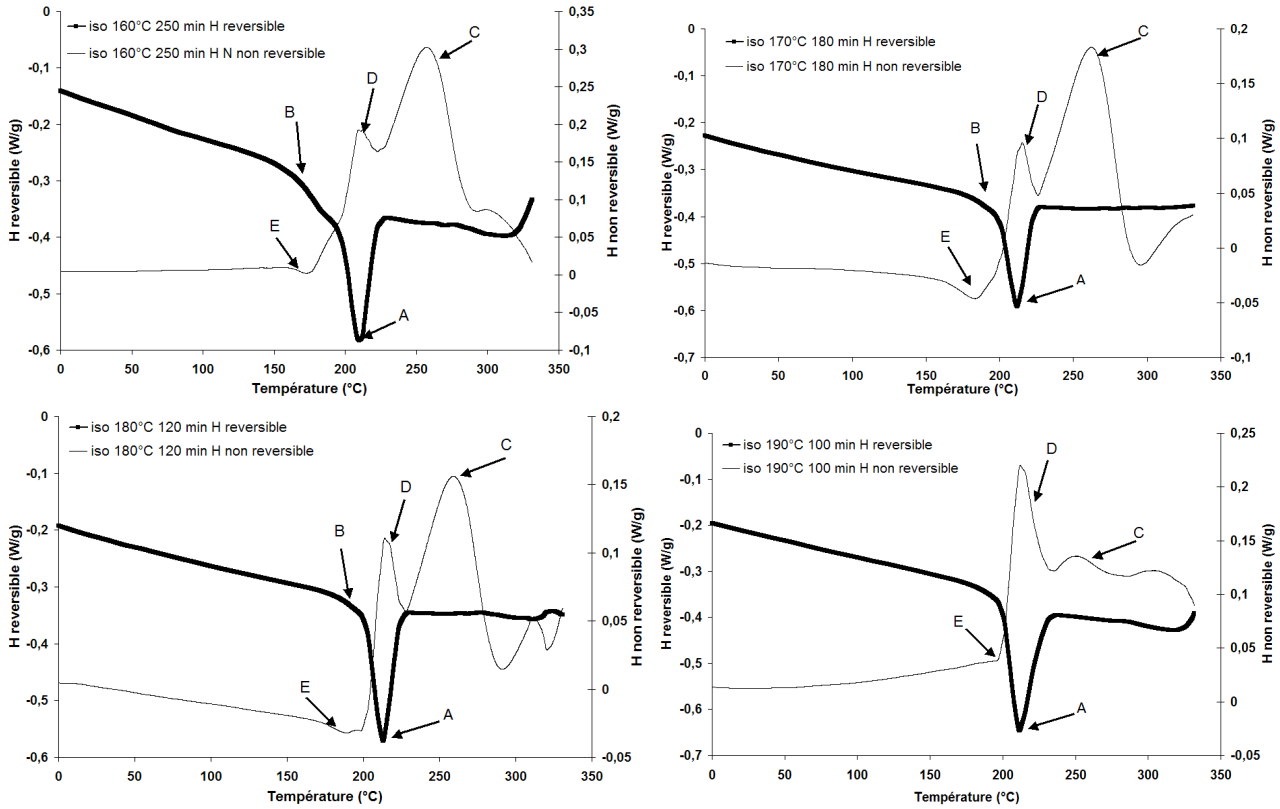


Fig. 3. Balayage résiduel MDSC à 10 °C/min de résine M21 après cuisson isotherme à 160, 170, 180 et 190 °C.
Fig. 3. Residual modulated DSC scan at 10 °C/min of M21 resin samples after isothermal curing at 160, 170, 180 and 190 °C.

excès d'époxy dans le système M21. Cette hypothèse d'une réaction époxy/polyamide est cohérente par rapport aux résultats de Lennon et al. [5] qui montrent que cette réaction intervient effectivement dans les mélanges époxy/amine/polyamides dès lors que la fusion des particules de polyamide est franchie.

3.3 Enthalpie de réaction du système E/A au delà de *Tf*

La présence d'une réaction époxy/polyamide sur le thermogramme du balayage résiduel des isothermes de la figure 3 est un facteur important pour la détermination de l'avancement de la réaction de polymérisation du système. L'enthalpie de la réaction supplémentaire époxy/polyamide, que nous noterons $H_{E/PA}$, doit en effet être retranchée à la valeur $\mathrm{Htot}_{\mathrm{MDSC}}$, puisque cette dernière comprend les réactions époxy/amine et époxy/polyamide. Sur la figure 4, nous voyons que seule la réaction époxy/amine semble se dérouler après un isotherme à $T > Tf$.

La ligne de base des pics (B) et (C) de la figure 3 nous empêche pourtant de distinguer les deux réactions et de déduire avec précision la valeur de l'enthalpie attribuée à la réaction époxy/polyamides (noté E/PA), que nous noterons $H_{E/PA}$. Par conséquent une valeur moyenne de l'enthalpie de réaction E/PA est calculée en intégrant le pic résiduel du signal irréversible du thermogramme obtenu après un isotherme à 180 °C durant 400 min, où la quantité d'époxy/amine n'ayant pas réagit demeure très faible. Cette valeur est rapportée dans le tableau 1 et semble concorder avec la quantité de polyamides en présence dans le système et en mesure de réagir avec les fonctions époxy libres, si tant est que l'on considère une quantité de polyamides constante et que les fonctions époxydes sont en large excès dans le mélange. Pour estimer l'avancement de la réaction époxy/amine au-delà de la température de fusion du polyamide, l'enthalpie

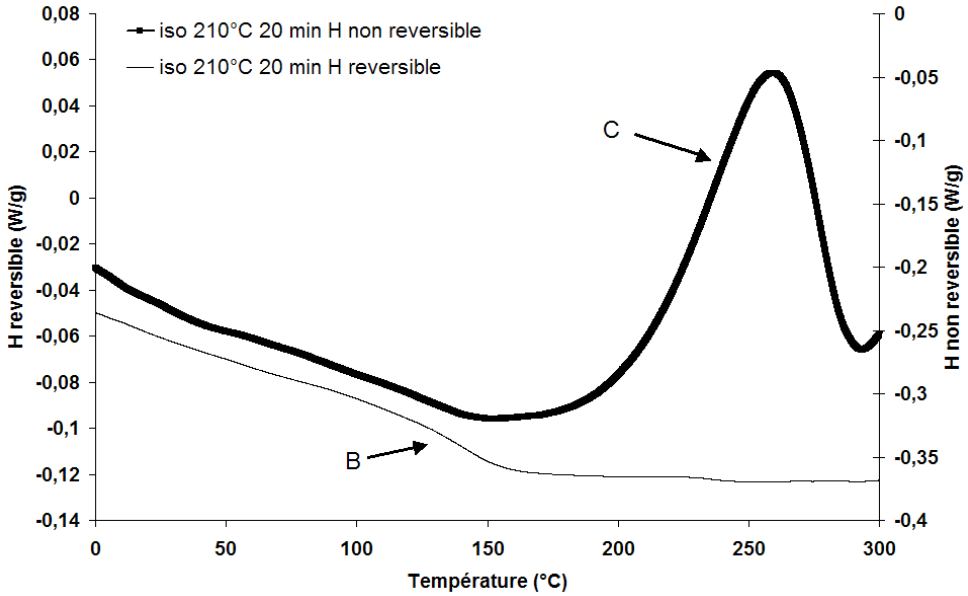


Fig. 4. Balayage résiduel MDSC à 10 °C/min après cuisson isotherme à 210 °C.
Fig. 4. Residual modulated DSC scan at 10 °C/min after isothermal curing at 210 °C.

Tableau 1. Enthalpies de réactions du système.
Table 1. Enthalpies of reaction of the system.

	$Htot_{DSC}$ (J/g)	$Htot_{MDSC}$ (J/g)	$H_{E/PA}$ (J/g)	$H_{E/A}$ (J/g)
Méthode d'identification	Signal total/DSC	Signal irréversible /MDSC	Signal irreversible /MDSC	$Htot_{MDSC}$–$H_{E/PA}$
Valeurs	424,5	475,8	8,2	467,6

de cette réaction, que nous noterons $H_{E/A}$, est donc simplement calculée en retranchant la valeur $H_{E/PA}$ à celle de $Htot_{MDSC}$, puisque cette dernière comprend les réactions époxy/amine et époxy/polyamide.

3.4 Étude de l'évolution de la fusion

La complexité du système réactionnel de la résine M21 induit deux conditions de réticulation : le cas où la température de fusion des polyamides n'est pas franchie, auquel cas les nodules de polyamide sont préservés et seule la réaction époxy/amine intervient, et le cas au dessus de la fusion où la réaction époxy/polyamides fondus intervient en plus.

Néanmoins, les relevés de la température de fusion du polyamide sur les thermogrammes du balayage résiduel font apparaître clairement que celle-ci augmente avec le temps de l'expérience (Fig. 5). À l'origine à 194 °C environ, elle se stabilise à une valeur finale de 213 °C, pour différents temps d'isothermes à 180 °C, dès lors que le temps d'isotherme dépasse 30 min. Cette évolution progressive est le signe d'une relaxation structurale progressive des nodules de thermoplastiques au sein de la résine. L'un des effets les plus connus de ce type de traitement thermique sur les matériaux semi-cristallins est une augmentation de la cristallinité et de la taille des entités cristallines [11]. Bien que cela n'ait pu être démontré, le fait que la Tg augmente continûment durant le temps de cuisson nous amène à penser que la réaction époxy/amine n'interagit pas avec le phénomène de recuit lié l'évolution du pic de fusion.

Les différents essais de caractérisation montrent que la fusion des nodules de polyamide entraîne une réaction de réticulation supplémentaire. La connaissance de l'évolution de la température de fusion du polyamide en fonction du temps de recuit nous permet donc d'envisager des cycles de

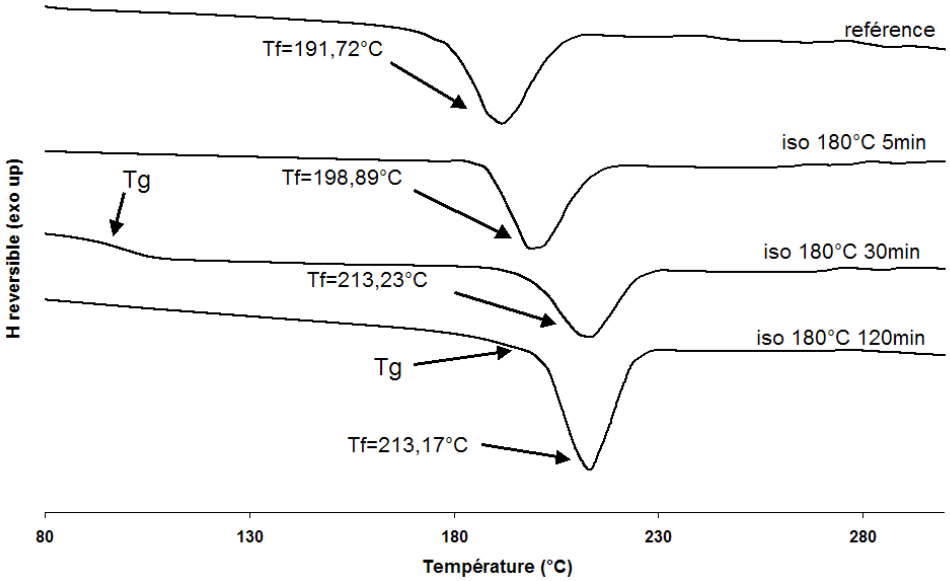


Fig. 5. Évolution de la température de fusion en fonction du temps de cuisson.
Fig. 5. Evolution of the melting temperature fonction of curing time.

cuisson optimisés à haute température au cours desquels les nodules ne seront pas fondus et où l'on devrait en toute logique préserver les propriétés mécaniques (ténacité) du matériau final.

3.5 Vitrification : cas de systèmes complexes

La vitrification est identifiée en déterminant le moment à partir duquel la température de transition vitreuse Tg atteint la température de cuisson isotherme de la matrice. À partir de ce moment là, la polymérisation se déroule à une vitesse extrêmement faible. Les balayages résiduels des isothermes réalisés après refroidissement à température ambiante en DSC modulée mettent difficilement en évidence la Tg, qui a souvent tendance à se confondre avec la température de fusion pour des degrés d'avancement suffisamment importants et ceci même avec l'utilisation de la DSC modulée. Néanmoins, Monserrat [12] démontre que lorsqu'une résine thermodurcissable partiellement cuite est soumise à une température de cuisson inférieure à sa Tg, il se produit une cuisson très lente et un phénomène de vieillissement physique. Ce dernier, qui gage donc que la vitrification a été franchie, se manifeste par un pic endothermique apparaissant sur le balayage résiduel. La figure 3 présente les balayages résiduels en DSC modulée des isothermes réalisés à 160, 170, 180 et 190 °C pour des temps où le pic de vieillissement physique (E) fait son apparition (respectivement 250, 180, 120 et 100 min). Cette méthode apporte une solution fiable dans notre cas où la détection de la transition vitreuse est délicate même sur le signal réversible ordinairement utilisé.

4 Construction de diagrammes TTT et stratégie de choix de cycles rapides

Les données de caractérisation et de modélisation réalisées dans un travail précédent [13, 14] permettent la construction de diagramme Temps Température Transformation (TTT) sur la base des travaux de Enns et Gillham [15] pour les sollicitations isothermes (voir Fig. 6) et ceux de Wisanrakkit et Gillham [16] pour les sollicitations dynamiques (voir Fig. 7). Couplés à des courbes d'isoconversion [17], ils établissent une cartographie des transformations subies par la résine au cours de sa réticulation, et permettent de définir des cycles

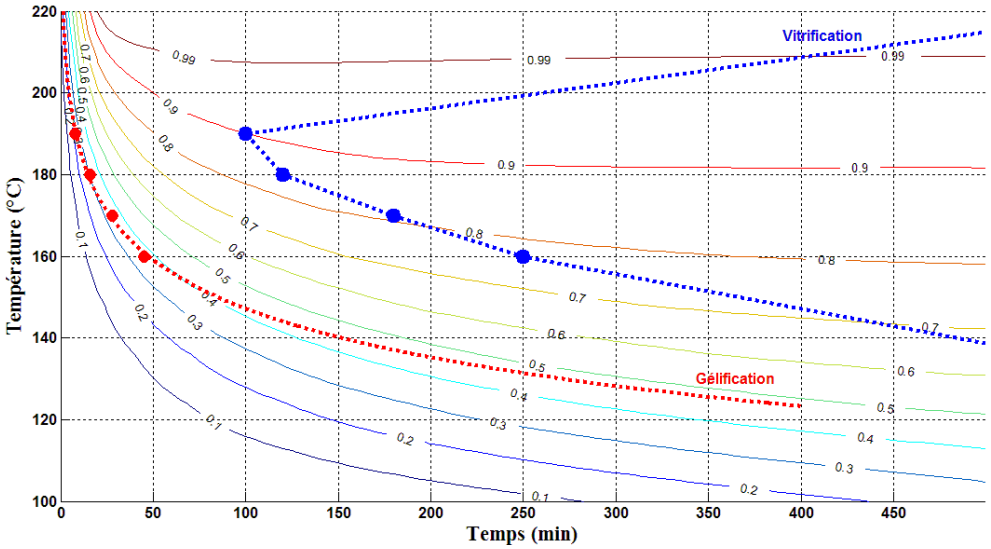


Fig. 6. Diagramme TTT isotherme de la résine M21 non renforcée.
Fig. 6. Isothermal TTT diagram of the unreinforced M21 resin.

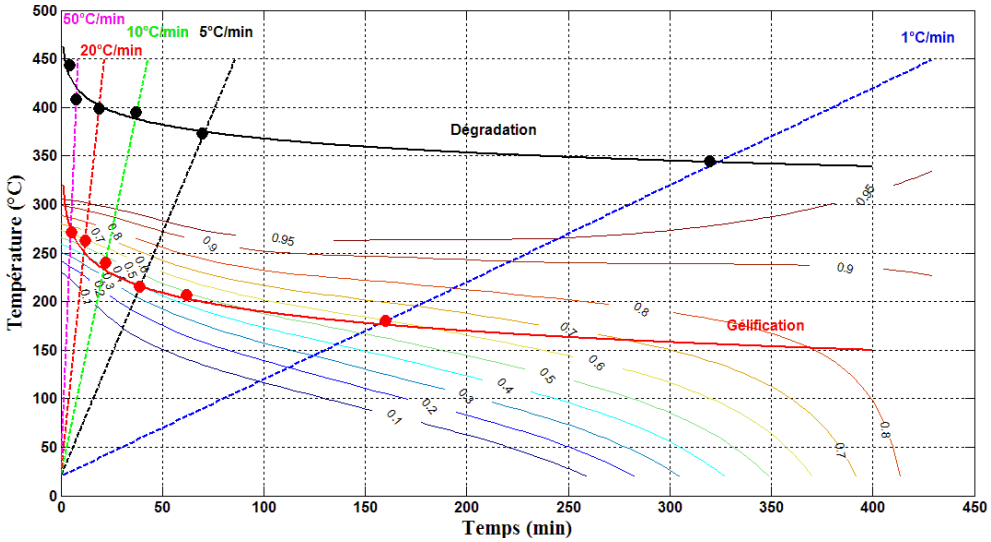


Fig. 7. Diagramme TTT dynamique de la résine M21.
Fig. 7. Dynamical TTT diagram of the unreinforced M21 resin.

optimaux de cuisson. La courbe de dégradation du diagramme dynamique de la figure 7 est construite à l'aide de mesures thermogravimétriques pour différentes vitesses de chauffe. La température de dégradation est mesurée à l'onset de la perte de masse, et une tendance de cette température fonction de la vitesse de chauffe est ensuite extrapolée.

La connaissance du comportement et de la cinétique de la résine M21 pour des sollicitations de cuisson rapide met en évidence les possibilités de réduction de temps de cycles de cuisson en préservant un degré d'avancement de la réaction final élevé.

La stratégie de choix de cycles de polymérisation courts se base donc sur plusieurs paramètres :

- un temps de cuisson total inférieur à celui d'un cycle autoclave pour des pièces d'épaisseur inférieure à 15 mm (4 h 30 selon le fournisseur) ;
- un degré de cuisson comparable à celui obtenu par cycle autoclave (de l'ordre de 95 %) ;

Tableau 2. Configuration des cycles réalisés avec le procédé Cage System de Roctool.
Table 2. Curing configurations of the cycles realised on the Roctool Cage System process

Configuration	Rampe 1 (°C/min)	Iso 1 Température/temps	Rampe 2 (°C/min)	Iso 2 Température/temps	Rampe 3 (°C/min)	Durée
Autoclave	2	180 °C/120 min	X	X	–2	4 h 30
1	2	180 °C/120 min	X	X	–2	4 h 30
2	10	200 °C/60 min	X	X	–20	1 h 30
3	10	180 °C/30 min	10	210 °C/30 min	–20	1 h 30
4	10	180 °C/30 min	10	200 °C/60 min	–20	2 h

– pas de dégradation thermique du matériau ;
– des propriétés mécaniques en terme de propagation de fissure et de cisaillement interlaminaire au moins égales à celles des plaques autoclaves.

Le TTT dynamique dévoile que la solution la plus rapide consisterait à réaliser une simple rampe rapide en température jusqu'à atteindre un degré de cuisson élevé pour ensuite redescendre à température ambiante. Ce cycle qui ne prendrait effectivement que quelques minutes, ne satisferait pourtant pas les conditions de dégradation de la matrice et de conservation des nodules de thermoplastiques puisque aucune vitesse de chauffe ne permet de réticulation suffisamment importante sous 200 °C. Le décalage de la température de fusion du polyamide avec le temps de recuit nous permet d'envisager des cycles de cuisson à haute température au cours desquels les nodules ne seront pas fondus et où l'on devrait en toute logique préserver les propriétés mécaniques du matériau final. Le paragraphe 3.4 démontre en effet que dès 30 min à 180 °C, la température de fusion des thermoplastiques augmente à 213 °C. Un palier préliminaire de cuisson à 180 °C serait donc adéquat pour déplacer la température de fusion avant d'effectuer une seconde cuisson lors d'un palier à température plus élevée.

Afin de valider ces hypothèses, quatre composites fabriqués à partir de préimprégnés Hexply dans les conditions détaillés dans le tableau 2 ont été testés par DMA.

La configuration 1 teste la bonne maîtrise du procédé par rapport aux conditions de cuisson « conventionnelles » en autoclave et la configuration 2 est un essai visant à mettre en évidence un cas ou la réticulation totale n'est pas atteinte et où la température de cuisson est supérieure à la température de fusion des nodules. Les deux dernières configurations (3 et 4) présentent deux paliers, dont un palier proche de la température de fusion finale.

5 Analyse dynamique mécanique (DMA)

Bien que toute la modélisation et la construction des diagrammes TTT traite de la résine non renforcée, il est tout de même possible de comparer ces résultats en prenant comme référence le cycle autoclave préconisé par le fournisseur de la résine.

En analyse dynamique mécanique la manifestation mécanique de la transition vitreuse induit une chute des modules G' et G'' et est repérée par le pic (pic communément noté pic α) de relaxation mécanique principale qui apparaît sur la courbe de la tangente de l'angle de perte (tan δ) à la température T_α [18, 19]. Comme décrit sur la figure 8, la configuration de cuisson 1 présente une T_α semblable à celle de l'autoclave, attestant du bon contrôle de la machine. Les configurations 3 et 4 présentent aussi de très bonnes valeurs de T_α qui restent dans l'ordre de grandeur de celle de référence autoclave. Comme attendu, le pic de DMA de la configuration 2 est faible, mais semble se dédoubler. Le polyethersulfone (PES) qui rentre à priori dans la composition de la résine M21, a une T_α voisine de 200 °C ce qui semblerait signifier que la T_α du système thermodynamique évolue jusqu'à rejoindre celle du PES. Malheureusement, des essais sur des échantillons de PES n'ont pu être réalisés pour compléter ces résultats. Il est également possible que ce phénomène soit lié à la fusion des particules de polyamides qui intervient lors de ce cycle de cuisson aux alentours de 194 °C.

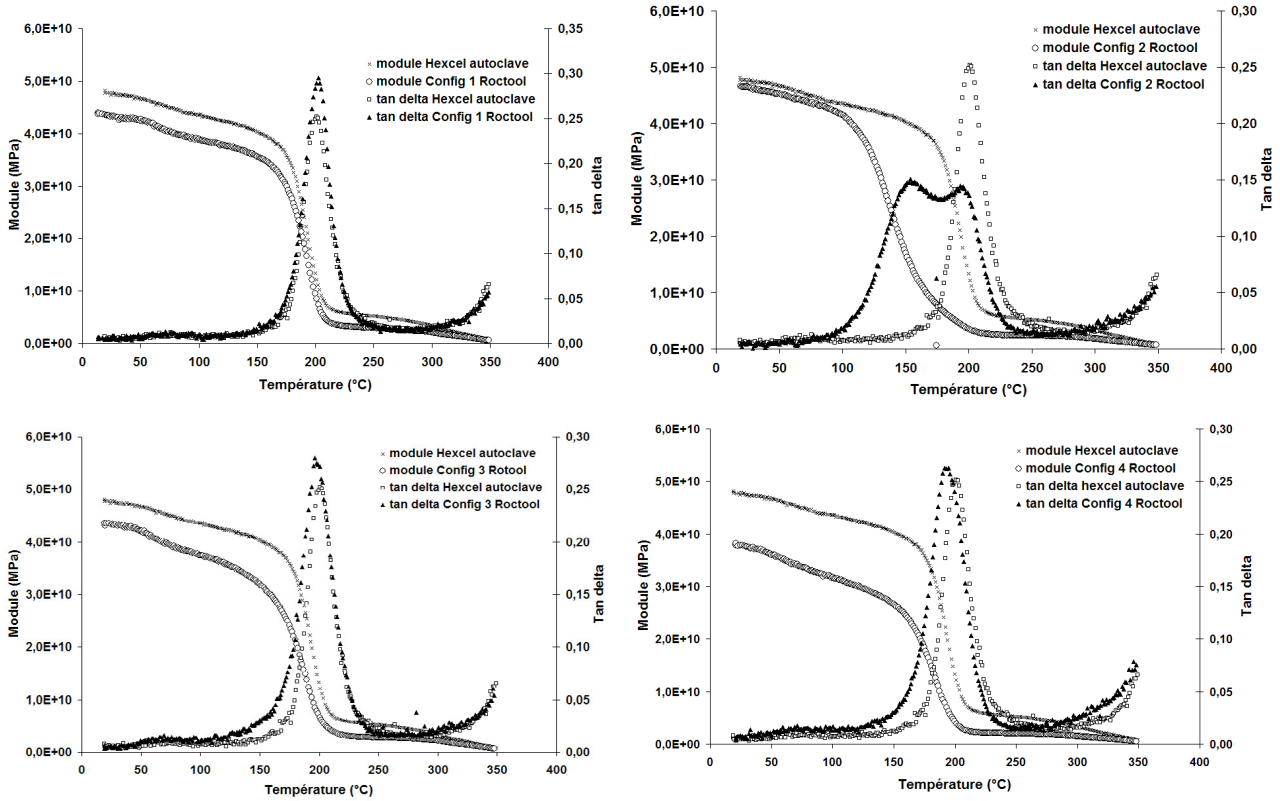


Fig. 8. Comparaison par DMA de plaques fabriquées par autoclave et par le procédé Roctool selon différents cycles de cuisson.

Fig. 8. Comparison of the DMA experiments realised on samples cured thanks to the autoclave process and thanks to the Roctool process with the different curing configurations.

Au-delà de leur position sur l'échelle de température avec leur température à l'amplitude maximale (T_α), l'analyse fine des pics de relaxation mécanique principale peut donner des informations sur l'homogénéité des réseaux réticulés et l'amplitude des mouvements moléculaires de la transition vitreuse. En effet, des auteurs ont montré que la largeur des pics α à mi-hauteur (l_α) était représentative de l'homogénéité des réseaux réticulés tridimensionnels [18,20]. Plus le pic est étroit et plus le réseau est réticulé de manière homogène. Les résultats de largeur à mi hauteur de pic sont rassemblés dans le tableau 3.

Là encore, les valeurs relatives aux échantillons produits en autoclave (qui sont prises ici comme référence) et celles des échantillons cuits suivant la configuration 1 concordent, tandis que celles affichées par les échantillons cuits des configurations 3 et 4 s'en approchent. Sans surprise, la largeur à mi hauteur de pic de la configuration 2 est nettement supérieure à celles obtenues dans les autres configurations. Ainsi si les réseaux tridimensionnels des échantillons de configurations de cuisson 1, 3 et 4 ont une homogénéité de réticulation semblable à celle des échantillons autoclave, ce n'est pas le cas des échantillons de configuration 2.

Figure 8 Comparaison par DMA de plaques fabriquées par autoclave et par le procédé Roctool selon différents cycles de cuisson. Enfin, il est à noter que l'évolution du module élastique E' des plaques élaborées par le pilote procédé équipé d'outillages chauffés par induction est systématiquement inférieure à celle des plaques autoclaves, alors que la hauteur du pic de tan δ des configurations 1, 3 et 4 est toujours supérieure à celle de l'autoclave.

Le pilote comportant deux surfaces chauffantes, il ne permet pas d'utiliser exactement le même montage de mise sous vide

Tableau 3. Étude des caractéristiques des pics α de relaxation mécanique principale.
Table 3. Analysis of the characteristics of the pics α of the main mechanical relaxation.

Configuration	Min tan δ	Max tan δ	T_α (°C)	Largeur à mi-hauteur (°C)
Autoclave	0,0008	0,2414	201,5	27,3
1	–0,0041	0,2850	202,9	26,8
2	0,0043	0,1509	153,9	84,1
3	–0,0024	0,2761	197,5	32,4
4	0,0036	0,2461	194,0	37

que lors d'une cuisson à l'aide du procédé autoclave. Afin d'équilibrer les échanges thermiques entre la partie inférieure et la partie supérieure de la pièce, la disposition des matériaux d'environnement doit en effet être symétrique des deux cotés de la plaque composite. Lors du drappage, les plis découpés sont compactés sous un vide de –900 mbars tous les 4 plis durant 10 min afin d'éliminer une partie de l'air emprisonné entre les plis [9]. Un cadre de coffrage de 5 mm de mosite (membrane silicone) est utilisé pour contenir les écoulements de résine. Malgré l'importance de l'utilisation de plis absorbeur, ces derniers n'ont pas pu être utilisés durant la fabrication des plaques. Pour palier à ce problème, deux couches de tissus d'arrachage sont disposées de chaque coté de la plaque afin d'augmenter l'absorption de la résine. Vient ensuite le film microperforé qui limite l'écoulement de résine tout en autorisant l'application du vide dans le dispositif. Enfin, le mat de verre drainant absorbe les écoulements de résine et draine le vide de manière uniforme à travers la pièce. Le même empilement de tissus est appliqué sur l'autre face du matériau.

L'application de la pression est importante pour garantir un compactage des plis et un taux de porosité acceptable. La presse qui équipe le pilote EDyCO permet d'effectuer des cycles manuels ou de fonctionner de manière automatique avec une programmation selon le déplacement ou la charge appliqué. Néanmoins, c'est une presse dite « simple effet » qui implique que la programmation de cycles de pression ne permet pas de relâcher la charge au cours de la mise en oeuvre. L'effet du chauffage sur le matériau a pour effet une dilatation volumique suffisamment importante pour ne pas permettre l'utilisation de mode automatique de la presse. Il faut donc appliquer une force de fermeture manuellement tout au long de la cuisson, en tenant compte des effets de la dilatation du composite à mettre en oeuvre. La maîtrise et la reproductibilité de ces cycles est par conséquent faible, mais convient dans le cadre de cette étude où l'accent est mis sur la maîtrise du degré d'avancement de la réaction et de la température. L'ordre de grandeur de la pression appliquée est d'environ 7 bars, soit une pression normale comprise entre 35 et 40 kN compte tenue de la géométrie des plaques et du dispositif.

Étant donné que la pression appliquée sur les plaques durant la cuisson n'est pas aussi bien contrôlée que lors d'une cuisson autoclave, cela peut expliquer les faibles valeurs du module E' et par conséquent les hauteurs de pic α de tan δ.

6 Conclusions et perspectives

La caractérisation de la résine M21 a été réalisée par calorimétrie et a montré que les thermoplastiques présents dans la résine réagissent rapidement avec l'époxy qui est en excès dans le système. Dès lors, la cuisson de la résine à une température supérieure à la température de fusion du polyamide engendre une perte des nodules et potentiellement une baisse des propriétés mécaniques du composite qui limite les possibilités d'optimiser le cycle de cuisson de la résine M21. Un traitement thermique à une température inférieure à la température de fusion des polyamides permet en revanche d'augmenter la température de fusion, ce qui permet de réaliser une cuisson rapide à une température supérieure à 180 °C (température de polymérisation préconisée par Hexcel).

Sur la base de diagrammes TTT isothermes et dynamiques des cycles courts de cuisson sur un équipement de thermocompression équipé de la technologie

CageSystem® de la société Roctool sont établis, et les essais de DMA confirment qu'un état similaire de réticulation à celui obtenu par le procédé d'autoclave peut être atteint en 1 h 30 au lieu de 4 h 30. L'étude de la conservation des propriétés mécaniques est encore en cours, afin de vérifier notamment l'influence de la température de cuisson sur la conservation des nodules et sur les propriétés de propagation de fissure et de cisaillement interlaminaire.

Références

[1] G.M. Martinez, *Chem. Eng. Sci.* **46** (1991) 439-450

[2] J.S. Kim, D.G. Lee, *J. Compos. Mater.* **31** (1997) 2264-2282

[3] R.A. Pearson, *Rubber Toughened Plastics* **17** (1993) . 405-425

[4] Tilbrook, et al., *Composite materials with blend of thermoplastic particles*, in http://www.faqs.org/patents/app/20080286578, Hexcel-Corporation, Editor, 2008

[5] P. Lennon, et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **77** (2000) 857-865

[6] P.I. Karkanas, I.K. Partidge, *J. Appl. Polym. Sci.* **77** (2000) 1419-1431

[7] M. Ivankovic, et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **90** (2003) 3012-3019

[8] Y. Abou Msallem, et al., *Compos. Part A : Appl. Sci. Manuf.* **41** 108-115

[9] Y. Ledru, Étude de la porosité dans les matériaux stratifiés aéronautiques, in Génie mécanique, mécanique et matériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse : Toulouse, 2009

[10] F.J. Medellin-Rodriguez, et al., *Macromolecules* **37** (2004) 1799-1809

[11] N.S. Murthy, et al., *Polymer* **36** (1995)

[12] S. Montserrat, *J. Appl. Polym. Sci.* **44** (1992) 545-554

[13] C. Paris, P. Olivier, G. Bernhart, Time reduction of manufacturing cycle in a high heating ramp process for carbon/polymeric composite : thermokinetic caracterization, in 14th European Conference of Composite Materials, 2010 : Budapest, Hungary

[14] C. Paris, P. Olivier, G. Bernhart, *Int. J. Material Forming* **3** (2010) 639-642

[15] J.B. Enns, J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* **28** (1983) 2567-2591

[16] G. Wisanrakkit, J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991) 2453-2463

[17] E. Ruiz, C. Billotte, *Polym. Compos.* **30** (2008) 1450-1457

[18] J.-P. Pascault, et al., Thermosetting Polymers, 2002

[19] J.F. Gerard, S.J. Andrews, C.W. Macosko, *Polym. Compos.* **11** (1990)

[20] P. Perret, Caractérisation des réseaux polyépoxy : étude des zônes interfaciales dans les composites unidirectionnels fibres de carbone-matrice polyépoxy DGEBA-DDM, Thèse de Université Claude Bernard : Lyon I, 1988