

UFR Sciences & Techniques Cote Basque
Université de Pau et des Pays de l'Adour
Licence Physique-Chimie

Elaboration de composites thermoplastiques

QUINTIN Kilan



Stage effectué du 01 Avril au 24 Mai 2019 au
Groupeement de Recherche de Lacq d'Arkéma
sous la direction scientifique de Mr Pierre ESCALE

"Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil"

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement toute l'équipe, à savoir mon tuteur de stage Pierre ESCALE, Pierre GERARD, Anne-Marie QUINTANA, Sylvie GABASTOU, Alexander ZOLLER, Xavier TONON, Henri VIOLLE, Christelle ETCHEBERRY et Pierre TRESMONTAN pour leur bienveillance, leur aide, leur générosité, la bonne humeur qu'ils dégagent et la confiance qu'ils m'ont accordée. Vous m'avez fait un accueil formidable, vous m'avez fait partager vos connaissances et votre expérience tout au long de mon stage.

Je remercie également Sylvain BOURRIGAUD pour m'avoir accueilli au sein du service PSA.

Table des matières

Introduction.....	5
I. Présentation	6
1) Le groupe ARKEMA.....	6
2) Le Groupement de Recherches de Lacq.....	6
II. Généralités	7
1) Les composites	7
a) Les renforts.....	7
b) La Matrice.....	8
c) Interface (renfort/matrice).....	9
d) Procédés de mise en œuvre des composites	9
e) L'Infusion	10
2) Les résines ELIUM.....	11
a) Contexte et propriétés	11
b) Physico-chimie.....	12
III. Problématique du stage	14
1) Démarche scientifique	14
a) Les anciennes conditions d'infusion (étude réalisée avant le début du stage)	15
b) Les nouvelles conditions d'infusion pour l'étude des additifs	17
c) Déroulement de la préparation des infusions.....	19
2) Etude de l'influence d'additif sur l'imprégnation.....	21
a) Agents mouillants (Wetting agents).....	21
b) Agents de dégazage ou démoussant (Air release additives).....	21
c) Agents de couplage (coupling agents)	22
IV. Résultats, discussion et adaptation.....	23
1) Effet des additifs.....	23
a) Cinétique de polymérisation	24
b) Observations du point de vue des additifs.....	25
2) Effet du procédé.....	25
a) Effet du support.....	25
b) Effet de la structure du vide (pression et prise de vide)	25
3) Démarches proposées :.....	27
Conclusion	28
Bibliographie	29
V. Annexes	31

1) Annexe 1 : Etude des additifs	31
2) Annexe 2 : Etude du procédé	37
3) Annexe 3 : Mécanique des plaques.....	38

Introduction

Partout où nous sommes, les matériaux nous entourent et sont indispensables à la vie de tous les jours. Le monde d'aujourd'hui nous oblige à trouver des solutions environnementales et économiques pour notre avenir. Je suis convaincu que les matériaux jouent un rôle important dans la transition écologique qui se met en place.

Le développement des matériaux composites ne cesse de voir sa croissance augmenter dans de nombreux secteurs comme l'automobile, l'aéronautique, l'éolien, le sport... Légers, avec des propriétés mécaniques très intéressantes, ils rentrent en compétition face aux autres matériaux comme les métaux. Les matériaux composites sont généralement élaborées avec des résines thermodurcissables non recyclables. Le groupe ARKEMA développe depuis 2013 une résine thermoplastique innovante ayant la capacité d'être recyclable, la résine ELIUM.

Lors de la réalisation de pièces composites, il se peut qu'on obtienne des pièces finales avec des défauts d'imprégnation de la résine avec le renfort. Ils ont pour conséquences un aspect visuel de mauvaise qualité ainsi que des propriétés mécaniques affaiblies. Le but de mon stage va être de trouver des solutions permettant de diminuer les défauts d'imprégnation d'une résine ELIUM sur un tissu de carbone unidirectionnel.

I. Présentation

1) Le groupe ARKEMA

Le groupe ARKEMA est un acteur mondial de la chimie de spécialités, un designer de matériaux et de solutions innovantes. Il est né en 2004, lors de la réorganisation de la branche Chimie du groupe Total. ARKEMA est industrialisé à travers le monde et apporte de nombreuses solutions pour répondre aux besoins des clients et essayer de relever les défis d'un monde qui ne cesse d'évoluer. ARKEMA progresse en terme d'innovation et se projette à l'avenir en travaillant sur les enjeux du développement durable. Six plateformes de Recherches et Développement (R&D) y sont consacrées tels que les produits bio-sourcés, les énergies nouvelles, la gestion de l'eau, l'électronique, l'allègement et le design des matériaux, la performance et l'isolation de l'habitat.

Le groupe dispose de 3 pôles d'activité : Matériaux hautes performances (polyamides de spécialités, additifs de spécialités..), Coating solutions (acryliques et résines de revêtement..), Spécialités industrielles (thiochimie, gaz fluorés et oxygénés..) . Voici quelques chiffres clés de l'entreprise sur l'illustration suivante ¹:



2) Le Groupement de Recherches de Lacq

En France, ARKEMA compte 24 sites de production et 7 centres de recherche. Environ 45 % de la production du groupe est réalisée en France et le chiffre d'affaire français correspond à 8 % du chiffre d'affaire global d'Arkéma.

Parmi les 7 centres de recherche en France, j'ai réalisé mon stage au Groupement de Recherche de Lacq (GRL). Le GRL fait partie de la plateforme Lacq/Mourenx, fondée en 1959. Cette plateforme avait comme but principal d'exploiter le gaz chargé en soufre². C'est

¹ <https://www.arkema.com/fr/groupe-arkema/>

² <https://www.arkema.fr/fr/innovation/centres-de-recherche/lacq-r-d/>

pourquoi elle en devient un spécialiste de la thiochimie. Par la suite, le GRL s'intéresse vers de nouvelles recherches comme par exemple les polymères, les composites...

Le GRL compte 165 salariés qui se répartissent sur 10 pôles d'activités :

- Polymères de spécialités/additifs
- Thiochimie/chimie organique fine
- Programme nanotubes de carbone
- Chimie minérale fine/adsorption
 - Analytique
 - Sécurité
 - Service technique
- Contrôle de gestion/achats-magasin
 - Personnel
- Documentation qualité

Mon stage s'est déroulé dans le service Polymères Spécialités Additifs (PSA), au sein de l'équipe travaillant sur la résine ELIUM, aux côtés de 3 ingénieurs et 6 techniciens.

II. Généralités

1) Les composites

Un matériau composite se compose d'au moins deux matériaux non miscibles dont les propriétés se complètent. Ils sont constitués d'une ossature appelée renfort (généralement en fibres de verre ou fibres de carbone) et d'un liant appelé matrice (généralement une résine thermodurcissable ou thermoplastique). Le renfort supporte l'essentiel des contraintes et assure la tenue mécanique. La matrice assure la liaison de l'ensemble de la structure, répartit les efforts et protège le renfort. Des additifs peuvent y être ajoutés pour améliorer la mécanique du composite.

a) Les renforts

Les renforts sont constitués de fibres. L'arrangement et le type des fibres caractérisent les tissus.

Concernant les exemples d'arrangement, un tissu unidirectionnel comporte des fibres qui sont toutes dans la même direction, un tissu multidirectionnel comme le mât est un tissu avec des fibres désordonnées, un tissu biaxial est composé de deux couches de fibres unidirectionnelles croisées à 45°.

Il existe différents types de fibres : les fibres de verre, de carbone, d'aramide, végétales (lin), en polyester, céramiques, métallique...

Au cours de mon stage, l'étude s'est centrée autour de l'utilisation d'un tissu unidirectionnel en carbone, avec un grammage de 660 g/m^2 . Cela correspond au poids des fibres dans le tissu par mètre carré.

Sur la figure suivante se trouve le tissu utilisé durant mon étude, les fibres de carbone se dirigent dans le sens perpendiculaire à la photo, les fils blancs correspondent aux fils de couture. Les fils de couture permettent le maintien des tissus lors de leur manipulation. Dans la plupart des cas, ces fils sont en fibre de verre et ou en polyester.



Figure 1: Tissu de carbone unidirectionnel (UD) utilisé durant l'étude

b) La Matrice

La matrice assure la cohésion entre les renforts du matériau composite. Le plus souvent les matrices sont des résines polymères. Elles sont liquides et se polymérisent ensuite pour former le produit solide. En fonction du domaine d'utilisation, il existe trois natures de matrices :

- Les matrices organiques : des résines thermoplastiques ou thermodurcissables. Elles en occupent la plus grande utilisation. Les résines thermodurcissables (époxy, polyester...) sont irréversibles dues à leur réticulation (formation de réseau 3D). Elles ne sont alors plus modifiables donc non recyclables. Les résines thermoplastiques sont déformables à la chaleur, et se solidifient au refroidissement. Elles sont réversibles dues à la linéarité des chaînes macromoléculaires qui deviennent mobiles avec la chaleur.
- Les matrices céramiques et métalliques : moins utilisées que les matrices organiques, elles sont utilisées pour des applications spécialisées.

Au cours de mon stage, l'étude sera centrée sur l'utilisation d'une matrice organique qui est une résine thermoplastique.

c) Interface (renfort/matrice)

Le lien entre le renfort et la matrice se fait via l'ensimage. L'ensimage est un traitement de surface appliqué sur les fibres pour permettre une bonne cohésion entre ces éléments. Il permet également de protéger les fibres des phénomènes de friction lors des phases de tissage ou de manipulation. Cet ensimage joue donc un rôle important pour les propriétés mécaniques mais aussi pendant la phase de fabrication car il peut faciliter la diffusion de la résine dans le renfort. (Voir aussi partie « III, 2, c » sur les agents de couplage)

d) Procédés de mise en œuvre des composites

La mise en œuvre de composites à matrices organiques se fait généralement au sein d'un moule (ouvert ou fermé) afin d'imprégner le renfort par la matrice. La polymérisation de la matrice avec le renfort conduit à la solidification du composite. Il existe différents et plusieurs procédés pour la fabrication de composites. Quelques procédés sont détaillés ci-dessous et particulièrement le procédé d'infusion qui est celui utilisé durant la présente étude.

- Moulages manuels : Ils consistent à alterner sur un moule ouvert des couches de résine et de renforts en utilisant un rouleau. L'utilisation d'un pistolet projetant la résine catalysée et les fibres de renforts coupées est aussi un moyen notamment pour effectuer des très grandes pièces (piscines, coques de bateaux...). L'inconvénient de ces procédés d'imprégnation manuels est la difficulté pour doser et répartir correctement la résine⁴ ainsi que l'exposition de la résine vis à vis opérateurs.
- Enroulement filamentaire : Il consiste à enrouler du préimprégnée (tissu imprégnée de résine) autour d'un moule cylindrique afin d'obtenir des formes tubulaires.
- RTM (Résin Transfer Moulding) : Il consiste à injecter la résine sous pression dans un moule fermée rigide ou semi-rigide, dans lequel nous avons préalablement disposé notre renfort. Les avantages sont la productivité des pièces, sa souplesse de mise en œuvre, et il n'y pas d'exposition aux vapeurs. Les inconvénients sont des problèmes d'injection³ (discontinuité des pompes à pistons, maîtrise du débit et pression d'injection), et son coût important.
- La pultrusion : Il consiste à fabriquer des tubes et profilés de sections quelconques⁴. Le renfort conditionné en bobine puis imprégné de résine, est tiré à travers une filière chauffée permettant la polymérisation de la résine.

³ http://perrinaquadecoupe.fr/fr/composite_procede_rtm.html

⁴ Federica DAGHIA et Lionel Gendre. Quelques procédés de mise en forme des composites. ENS CAHCAN.2011

e) L'Infusion

L'infusion consiste à disposer un renfort sur un moule ouvert, puis à l'imprégner avec une résine en effectuant le vide grâce à une bâche souple. La bâche est alors fixée sur le moule autour de notre renfort. Le vide est créé dans le milieu en reliant la bâche à une capacité de vide. L'alimentation de la résine se fait par des tuyaux qui sont reliés eux aussi à la bâche. Lorsque le vide est créé, la résine va être aspirée par différence de pression entre l'entrée de résine et la prise de vide. Une migration de la résine dans le renfort est alors observée jusqu'à que celui-ci soit entièrement imprégné.

La préparation de ce procédé demande un agencement de plusieurs éléments :

- Le moule qui donne la forme finale de la pièce.
- Le renfort (verre, carbone...)
- Un tissu d'arrachage (Peel ply) placé au-dessus du renfort pour faciliter le démoulage entre le renfort et la bâche. Il peut se placer aussi en dessous du renfort pour faciliter le démoulage entre le moule et le renfort.
- Un agent démoulant ou un film (téflon, terphane...) placé entre le moule et le renfort facilitant le démoulage de la pièce avec le moule.
- Un filet drainant ou drain pour alimenter les tissus en résine. Le drain est composé d'un film perforé et d'un filet. Un diadrain est ajouté sous l'arrivée de résine pour véhiculer la résine dans les tissus en association avec le drain.
- Un frein connecté au vide pour que la résine rattrape son front. En effet, la vitesse de la résine est accélérée avec le drain.
- Une bâche à vide reliée à une arrivée de vide et de résine. Cette bâche est fixée au moule avec un joint d'étanchéité

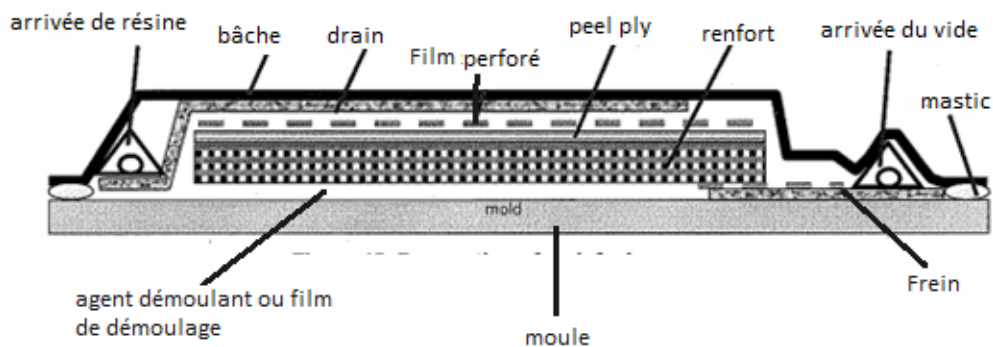


Figure 2 : Schéma d'un procédé d'infusion

L'infusion présente de nombreux avantages. Elle permet d'obtenir des composites avec un taux de fibres optimal et maîtrisé. Elle permet aussi la réalisation de grandes pièces, une reproductibilité en production de pièce, et une meilleure protection des opérateurs vis à vis des matrices utilisées⁵. L'infusion demande une préparation du procédé assez longue en fonction de la taille de la pièce. Des risques de fuites de vide peuvent être à l'origine d'une mauvaise prise de vide.

Il n'y a pas un unique procédé d'infusion. Les infusions proposent beaucoup de paramètres variables tels que l'empilement des tissus, le support (moule), la pression de vide, l'étanchéité, la prise de vide.

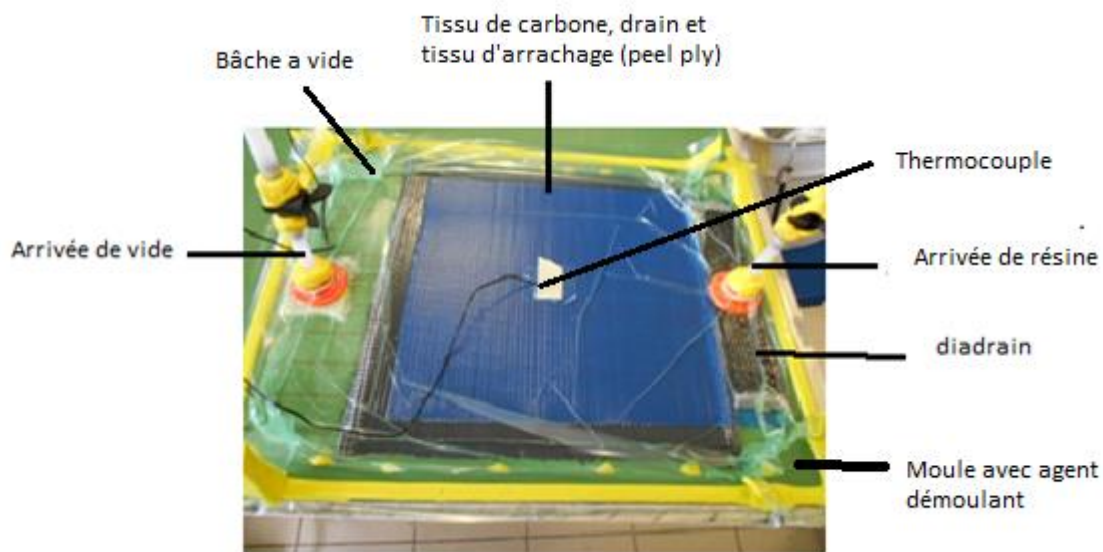


Figure 3 : Photo d'une infusion après arrivée de résine, durant mon étude

2) Les résines ELIUM

a) Contexte et propriétés

Développée par ARKEMA, la résine ELIUM est la première résine thermoplastique liquide à température ambiante permettant la fabrication de pièces composites. La résine ELIUM présente de nombreux avantages et propriétés pour être commercialisée à l'avenir. Elle peut être mise en œuvre selon les mêmes procédés que les résines thermodurcissables comme par exemple l'époxy. Contrairement à ces dernières, sa thermoplasticité lui permet d'être post-formable et recyclable au contact de la chaleur, ce qui en fait son principal atout écologique. Elle ne contient pas de styrène qui est un produit néfaste pour la santé qu'on retrouve dans

⁵ <http://www.fmc-composites.com/infusion>

d'autres résines. Elle se combine parfaitement aux fibres de carbone et de verre permettant d'avoir des composites 30 à 50 % plus légers que l'acier et l'aluminium avec une résistance équivalente voire supérieure. Elle présente un atout économique qui est sa mise en œuvre par des procédés classiques (infusion, RTM, pultrusion...) et sa polymérisation à température ambiante.

ARKEMA se lance dans de nombreux projets collaboratifs avec des entreprises internationales afin de travailler sur la résine ELIUM. Elle attire de plus en plus de clients sur de nombreux et divers marchés comme l'automobile, le ferroviaire, le nautisme, l'éolien, les transports, le bâtiment, le sport... Par exemple, en ce moment des pales d'éolienne réalisées en composites 100 % Elium sont testées mécaniquement. Au niveau du sport, ARKEMA sponsorise le navigateur Lalou Roucayrol, des pièces de son bateau sont réalisées en ELIUM. La résine se développe dans de nombreuses autres applications.

b) Physico-chimie

La résine ELIUM est une résine liquide de type acrylique. La résine ELIUM est un mélange de monomères, d'oligomères et de polymères⁶. La viscosité de la résine peut être ajustée en modifiant les proportions de ces constituants.

La polymérisation des monomères est radicalaire. A la fin de la polymérisation, le polymère obtenu contient des chaînes linéaires dans un état amorphe (enchevêtrement désordonné des chaînes macromoléculaires). La linéarité des chaînes se traduit par la thermoplasticité du matériau et s'oppose au caractère thermodurcissable des polymères hautement réticulés.

La polymérisation radicalaire repose sur le principe de la croissance des chaînes. On y inclut un amorceur qui va permettre d'initier la polymérisation.

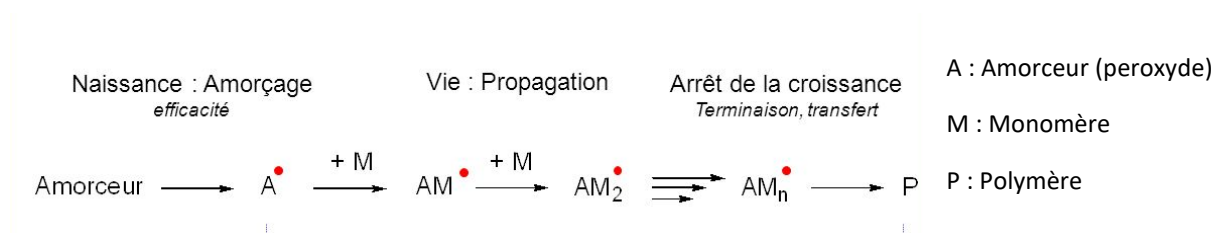


Figure 4 Schéma de la polymérisation radicalaire

Dans le cas de la résine ELIUM, l'amorceur est un peroxyde de type R-O-O-R. En effet, avec la fragilité de la liaison O-O, cette dernière se casse par rupture homolytique permettant la formation des radicaux A[•]. Selon la cinétique de la résine souhaitée, le peroxyde peut être accompagné par un catalyseur pour polymériser la résine à température ambiante. En général, les résines ELIUM contiennent préalablement le catalyseur, on dit qu'elles sont pré-

⁶ Handbook « Elium » Arkéma

accélérées. La polymérisation à température ambiante est un atout pour la résine ELIUM par rapport aux autres résines thermodurcissables.

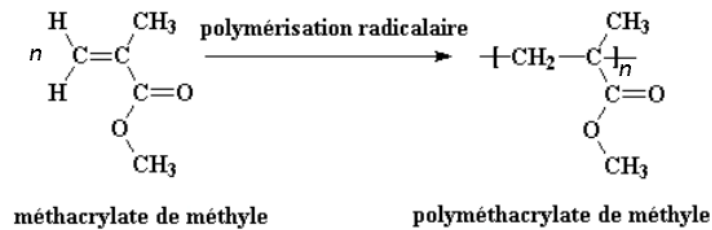


Figure 5: Exemple de polymérisation radicalaire

La polymérisation est exothermique (voir figure 6 ci-dessous), c'est à dire qu'elle libère de la chaleur. Elle est caractérisée par un pic exothermique. Au cours de la polymérisation, le pic est accompagné d'une augmentation exponentielle de la viscosité. Le pic exothermique permet de connaître la cinétique de polymérisation. Si la polymérisation se fait en masse, la conversion de monomère augmente de façon très importante à partir d'un certain moment. Cette autoaccélération s'appelle l'effet Trommsdorff ou effet de gel (voir annexe 1 figure 5).

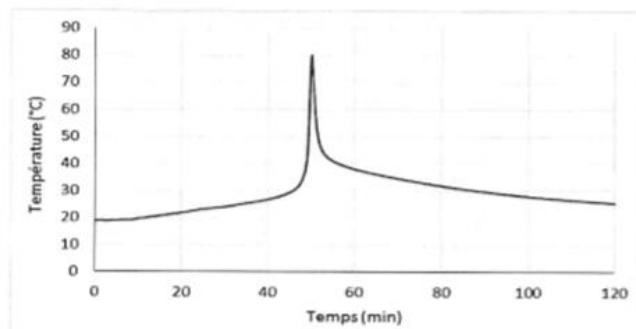


Figure 6 : Exemple de courbe représentant la température d'une résine ELIUM en fonction du temps, au cours de sa polymérisation

Les résines ELIUM se notent sous la forme ELIUM « XYZ » où X, Y, Z sont des chiffres. Ils existent alors diverses résines ELIUM.

Le X correspond à la viscosité : 1=100cp, 2=200cp.

Le Y correspond à la cinétique de polymérisation.

Le Z correspond à un code selon le type d'additif contenu dans la résine.

Au cours du stage, la résine manipulée sera de l'ELIUM 150. Pour des raisons de nomenclature, cette formulation de résine se nommera par la suite, la résine E158 O.

III. Problématique du stage

Lorsque nous réalisons un matériau composite, il se peut qu'il y ait des défauts d'imprégnation de la résine avec le renfort. L'interface entre la résine et les fibres est affaiblie. La résine n'est pas homogène dans le renfort et cela conduit à des zones sèches sur le produit final. Ces défauts d'imprégnation rendent le matériau composite défectueux. En effet, d'un point de vue mécanique, les zones sèches contribuent à une diminution des sollicitations exercées sur le matériau pour observer sa rupture. Le matériau a alors une moins bonne tenue mécanique et est plus fragile.

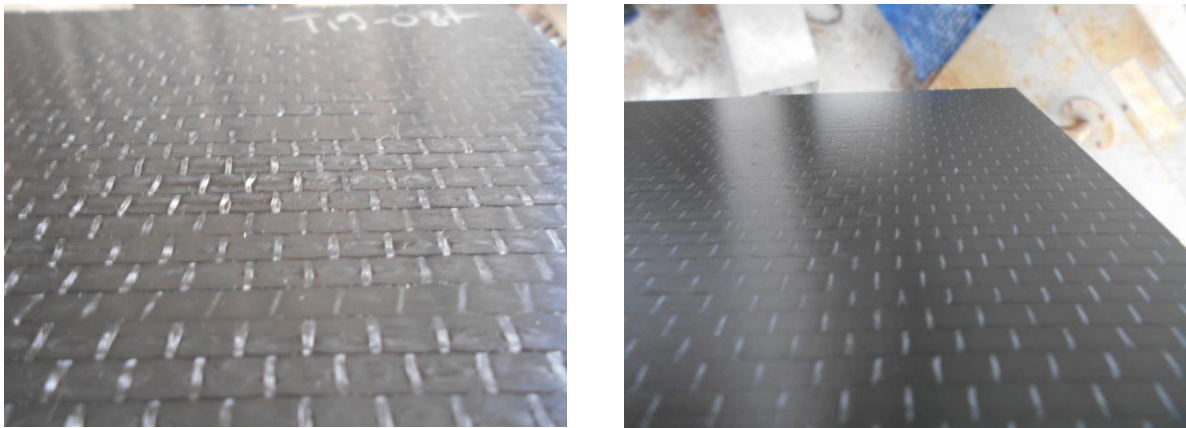


Figure 7: comparaison d'une mauvaise interface résine-fibres (gauche) avec une meilleure interface (droite)

L'équipe d'ARKEMA a constaté qu'ils avaient du mal à obtenir une bonne imprégnation d'une résine ELIUM sur du tissu de carbone unidirectionnel à température ambiante. Des zones sèches apparaissaient et une faible tenue mécanique s'y associait. Pourtant en infusant ce même tissu à l'autoclave, ils avaient réussi à obtenir une bonne imprégnation et des efforts mécaniques importants. L'autoclave est un récipient hermétique où nous pouvons mettre de la pression et de la température.

L'objectif de mon stage est alors d'améliorer l'imprégnation de ce tissu de carbone à température ambiante et essayer de retrouver la tenue mécanique de la plaque réalisée à l'autoclave. Pour cela, nous allons jouer sur deux paramètres qui sont, l'ajout d'additifs dans la résine ainsi que les conditions du procédé d'infusion.

1) Démarche scientifique

Premièrement, il faut fixer des conditions d'infusion tels que la pression de vide, l'empilement des tissus, la prise de vide, etc... afin de garder les mêmes tout au long de l'étude des additifs. Une fois les conditions d'infusions fixées, nous pourrions élaborer des infusions de référence (sans additifs), puis ensuite réaliser les infusions en ajoutant des additifs après les avoir testés préalablement avec la résine dans des piluliers. Le test des piluliers permet d'avoir une première approche de l'effet des additifs sur la polymérisation de la résine, pour regarder s'ils

perturbent ou non la polymérisation de la résine. Les additifs vont donc être testés suivant les mêmes conditions d'infusions et avec les mêmes concentrations. Ensuite, les plaques composites vont être testées mécaniquement en traction. Tester les additifs permettra de savoir si les additifs jouent un rôle dans l'aspect et la mécanique des plaques. Les conditions d'infusions permettront de connaître, si oui ou non, elles ont une influence sur l'aspect et la mécanique des plaques par rapport à celles déjà réalisées sur ce tissu, ainsi nous pourrons voir l'effet du procédé d'infusion.

a) Les anciennes conditions d'infusion (étude réalisée avant le début du stage)

Les infusions se font sur un moule ouvert droit tel une table, d'où le terme de plaques. Le renfort est un tissu de carbone unidirectionnel. Toutes les infusions se sont faites avec 4 plis de ce même tissu (superposition de 4 couches de tissu) et à température ambiante (sauf autoclave).

Avec la concertation de l'équipe qui a travaillé sur le sujet, un récapitulatif des conditions d'infusions effectuées auparavant avec ce tissu de carbone se trouve dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Anciennes conditions d'infusions réalisées sur le tissu de carbone unidirectionnel

n°plaques	support	résine	P dégazage (mbar)	P infusion (mbar)	Empilement	Sens d'infusion	type du vide
plaque 1	Terphane	E158 O	-900	-500	drain + peel ply dessus/dessous	90° aux fibres	parallèle sur Coremat
plaque 2	composite	E158 O	-900	-500	Drain uniquement	90° aux fibres	parallèle sur Coremat
plaque 3	composite	E158 O	-900	-500	drain + peel ply dessus	90° aux fibres	parallèle sur Coremat
plaque 4	composite	E258 O	-900	-500	Drain Infuplex + peel ply dessus	90° aux fibres	parallèle sur Coremat
plaque 5	composite	E258 O	-900	-500	Drain+ peel ply dessus	90° aux fibres	parallèle sur Coremat
plaque 6	composite	E258 O	-900	-500	Drain+ peel ply dessus	parallèle aux fibres	parallèle sur Coremat
plaque 7	Teflon	E258 O	-900	-500	Drain+ peel ply dessus	90° aux fibres	parallèle sur Coremat
plaque 8	Teflon	E258 O	-900	-500	Drain+ peel ply dessus	parallèle aux fibres	parallèle sur Coremat
plaque 9	Autoclave(5 bar et 80°C)	E590	-900	-500 puis -900	drain + peel ply dessus/dessous	90° aux fibres	perpendiculaire

Notes :

*-900mbar ou -500mbar : ces valeurs correspondent à la pression qu'on soustrait à la pression atmosphérique. La pression finale est donc $1013 - 900 \approx 100$ mbar ou $1013 - 500 \approx 500$ mbar

*Vide parallèle : tuyau arrivant parallèlement au moule avec l'extrémité du tuyau enroulé de fibres de verre. Le verre permet de ne pas trouser la bâche et fait guise de frein.

*Vide perpendiculaire : tuyau arrivant perpendiculairement à la bâche avec un plot posé sur fibres de verre. Le verre fait aussi guise de frein.

*Coremat : tissu capable d'être perméable au vide et imperméable à la résine (voir dans la partie b suivante).



Figure 8 : vide parallèle sur Coremat

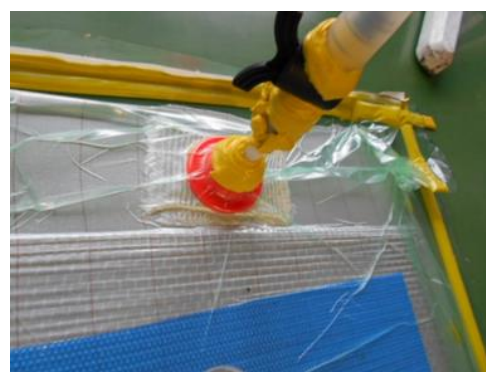


Figure 9 : vide perpendiculaire

D'après le tableau 1, nous pouvons voir que plusieurs conditions d'infusion ont été investiguées tels que le type de support, le vide d'infusion, la nature de l'empilement, le sens d'infusion, la viscosité de la résine. La majorité des plaques sauf en autoclave montre une mauvaise imprégnation de la résine avec le renfort (voir figure 10), que nous distinguons principalement sur la face exposée au moule. Trois plaques ont été testées mécaniquement en traction 90°, celle effectuée sur terphane, sur composite et celle réalisée à l'autoclave. La traction 90° est un test dans le sens opposé des fibres (perpendiculairement aux fibres) permettant de caractériser la bonne imprégnation de l'interface fibres/résine. Les autres plaques n'ont pas été testées car elles étaient visuellement mauvaises. Dans le tableau ci-dessous se trouve les résultats des test mécaniques :

Tableau 2 : Résultats des tests mécaniques sur les plaques réalisées par l'équipe

n°plaques	Support	Contrainte σ (MPa)
Plaque 1	Terphane	25,26
Plaque 3	Composite	27,15
Plaque 9	Autoclave	50,7

Les résultats montrent que la tenue mécanique de la plaque infusée à l'autoclave est environ deux fois meilleure que celles réalisées à température ambiante.

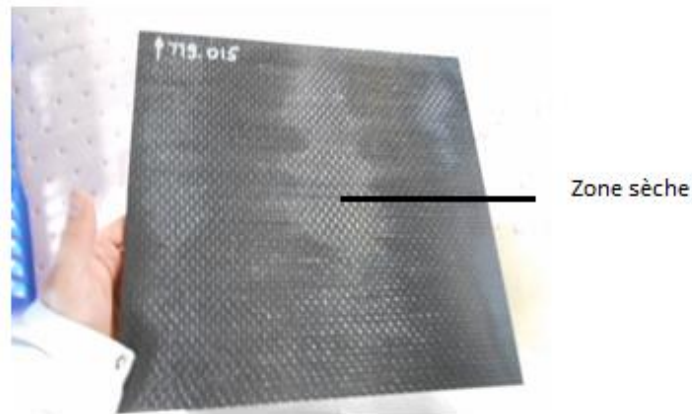


Figure 10 : Exemple de plaque avec vue de la face exposée au moule

b) Les nouvelles conditions d'infusion pour l'étude des additifs

Pour débiter l'étude, il faut fixer des conditions d'infusions pour garder les mêmes durant l'étude en ayant le minimum de paramètres qui changent.

➤ Support

Pour commencer, il faut choisir le type de surface d'infusion (support). Les infusions réalisées par l'équipe avant le début du stage n'ont pas montré une grande influence de la nature du support sur la qualité finale des plaques. C'est pourquoi nous avons choisi de retenir des configurations proches de celles utilisées par les clients à savoir des infusions sur moule composite et sur moule téflonné.

➤ Structure du vide

Dans un deuxième temps, il suffit de fixer les conditions d'infusion par rapport à la structure du vide. Avant le début du stage, la structure du frein qui permet de relier la structure composite au vide était basée sur l'utilisation d'un feutre. Ce feutre, appelé Coremat, est perméable au vide et imperméable à la résine. Le but est de bloquer la résine tout en permettant au vide de jouer son rôle de compaction. Cependant, d'après l'équipe, poser le tissu Coremat au niveau de la prise de vide n'était pas nécessaire et faisait surement l'objet d'une défaillance. La première infusion sans Coremat, dont la résine n'est pas montée jusqu'au bout du renfort a confirmé le choix de ne pas en mettre. Pour établir le vide et jouer le rôle de frein, nous utiliserons le plot du vide posé sur de la fibre de verre ce que nous appelons ainsi un vide perpendiculaire. Avec une mise en œuvre plus facile qu'un vide parallèle, l'avantage de voir la résine monter dans le tuyau du vide, et la très faible différence des effets mécaniques observés sur mes premières infusions sur téflon avec frein perpendiculaire et parallèle, nous avons préféré choisir un vide perpendiculaire.

- **Autres conditions d'infusion**

Ensuite, nous avons choisi de mettre un peel ply sur le renfort pour faciliter le démoulage entre le renfort et la bâche, et pour avoir de l'accroche nécessaire aux tests de traction. De plus, nous faisons un dégazage de la résine avec une pression de -900mbar et réalisons l'infusion avec une pression de vide à -900mbar, car c'est généralement la pression utilisée par les clients. La taille de la surface des renforts va toujours être la même soit 32cm*32cm. La résine de base va rester identique soit la résine ELIUM 158 O.

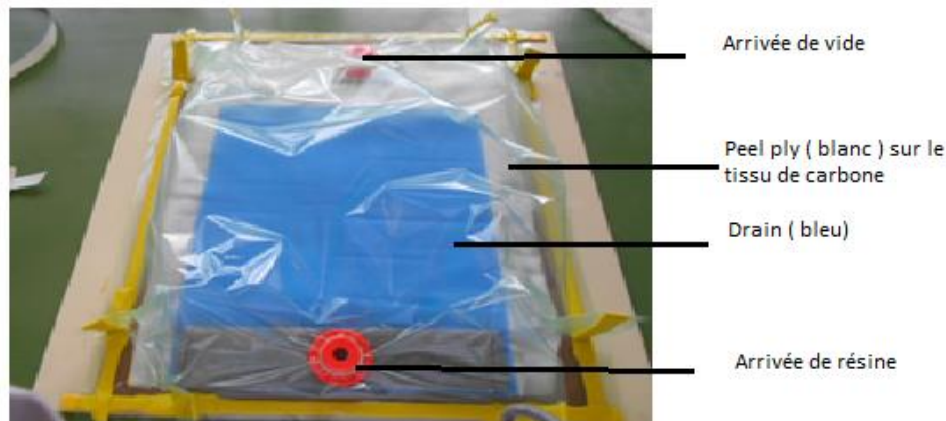


Figure 11 : Procédé d'infusion type de l'étude, avant la mise du vide

Voici un récapitulatif de mes conditions d'infusions dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des conditions des nouvelles infusions pour l'étude des additifs

Référence	supports	résine	P dégazage	P infusion	Empilement	sens d'infusion	type de vide
Test des additifs	Téflon et composite	E 158 O	-900mbar	-900mbar	drain+ peel ply dessus	90° aux fibres	perpendiculaire
première infusion	Téflon	E 158 O	-900mbar	-900mbar	drain+ peel ply dessus	90° aux fibres	parallèle

Si nous voulons faire un lien avec les anciennes conditions d'infusion, nous pouvons constater que le procédé d'infusion fixé et retenu pour l'étude de l'influence des additifs se rapproche de celui réalisé pour la plaque 5 (voir tableau 1). Les paramètres qui diffèrent sont la pression du vide (- 900 ou -500 mbar) et le type de vide (avec ou sans Coremat).

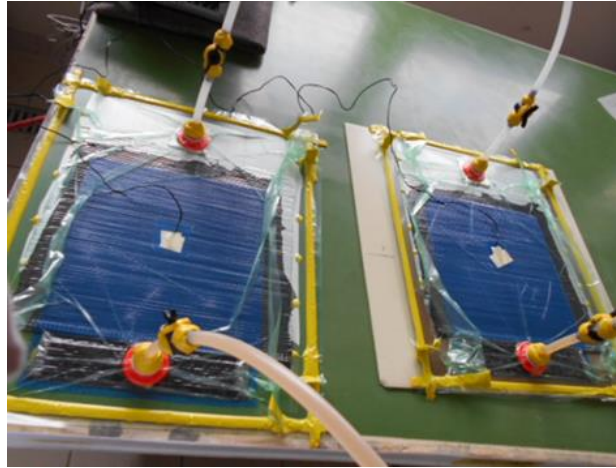


Figure 12 : disposition des infusions au cours de l'étude sur les additifs, sur moule composite (gauche) et téflon (droite)

c) Déroulement de la préparation des infusions

- **Etape 1 : Le drapage**

La préparation commence par la découpe du tissu de carbone de la taille souhaitée (32cm*32cm) et la superposition des 4 couches de tissu. Ensuite, nous découpons le peel ply de taille supérieure au tissu de carbone puis ensuite le drain, de façon qu'il recouvre une partie du tissu de carbone. La fin du drain arrivait environ 5cm en dessous du bout du tissu de carbone. Nous délimitons les surfaces d'infusion avec du joint d'étanchéité (mastik) pour le collage de la bâche. Après avoir étalé l'agent démoulant sur le moule composite ou poser le téflon sur le plateau miroir, nous déposons les tissus sur les moules respectifs. En premier, se hisse le tissu de carbone, suivi du peel ply puis du drain accompagné de son diadrain, et pour finir les plots d'arrivée de résine et de vide.

- **Etape 2 : Mise de la bâche et du vide**

Nous découpons la bâche de taille bien plus grande que la surface d'infusion (environ 10 cm que chaque côté de la surface d'infusion). Nous collons la bâche sur le joint d'étanchéité en réalisant ce que nous appelons des « oreilles ». Elles permettent que la bâche ait du moût pour qu'elle épouse la forme des plots. Ensuite, nous branchons un tuyau relié à la capacité de vide. Nous pouvons relier un manomètre pour regarder si le dispositif est bien étanche. Il suffit de couper le vide et regarder le gain de pression à l'intérieur de la bâche. Si la pression augmente trop fortement, cela veut dire que nous avons des fuites. Il faut alors boucher ces fuites qui viennent généralement du joint, des robinets, de la bâche ou de l'insertion des tuyaux dans les plots. Le maximum

de pression était fixé à 13mbar en 10min. Plus l'étanchéité est bonne, plus les pièces finales sont optimisées.

- **Etape 3** : Formulation de la résine

Après avoir mis le vide, nous réalisons la formulation de la résine.

La formulation reste assez simple. Nous mélangeons de la résine ELIUM 150 (1 Kg pour deux infusions), avec 3phr de peroxyde et les additifs que nous souhaitons tester, puis nous mettons sous agitation pendant environ 5 minutes. L'ajout du peroxyde se fait en dernier parmi les autres produits car il joue le rôle d'amorceur. Les « phr » correspondent à des parts, soit $1\text{ phr} = 1\% \times \text{masse de résine}$. Tous les dosages se font par pesée, sous hotte.

- **Etape 4** : Dégazage de la résine

Lors de l'agitation de la résine, des bulles d'air se forment. Le but du dégazage est d'éliminer ces bulles d'air pour éviter qu'elles soient retenues dans le composite. Nous plaçons le pot de résine dans une enceinte fermée puis nous la relient à une capacité de vide (-900 mbar). Pendant le vide, les bulles montent en surface. Nous arrêtons le vide et nous remettons à l'air ambiant quand les bulles ne montent plus. Il faut faire attention à ne pas trop prendre de temps surtout quand la résine avec un faible temps de polymérisation, car dès l'ajout du peroxyde la résine polymérise au bout d'un certain temps. La durée de dégazage était d'environ 5 min.

- **Etape 5** : Infusion

Une fois dégazée, nous faisons arriver la résine avec un tuyau d'alimentation dans les tissus, en laissant le vide toujours ouvert. La cinétique d'infusion totale du renfort avec cette résine était d'environ 8 min. Nous coupons les arrivées une fois que la résine monte dans le tuyau de vide ou après que la résine ait polymérisé dans le pot.

Difficultés observées lors de la préparation des infusions :

Le drapage et la mise de la bâche sont les étapes les plus longues dans les infusions surtout quand il s'agit de grandes pièces. Cela demande d'être manuellement adroit notamment au niveau de mise de la bâche. Les fuites au niveau du vide ont tendance à nous faire perdre du temps, surtout quand nous ne connaissons pas leurs origines. Lors des préparations, j'ai été contraint à ne pas connaître les origines des fuites me conduisant à refaire des bâches.

2) Etude de l'influence d'additif sur l'imprégnation

Afin d'améliorer l'aspect et la mécanique des plaques, nous allons tester différents additifs. Il existe plusieurs types d'additifs servant à améliorer diverses propriétés. Nous allons en tester 3 types : les agents mouillants, les agents de dégazage et les agents de couplage.

a) Agents mouillants (Wetting agents)

Ce sont des substances tensioactives qui permettent de modifier la tension de surface de la résine et d'améliorer le mouillage des matières solides. Les particules solides dans les liquides se répartissent régulièrement et garantissent la stabilité à long terme de ces systèmes. Avec ces additifs, les forces d'interaction entre les particules solides se réduisent ce qui permet une diminution de la viscosité et favorise la dispersion des particules. Nous allons utiliser ces additifs pour essayer d'homogénéiser et d'avoir une meilleure imprégnation de la résine avec les fibres du tissu.

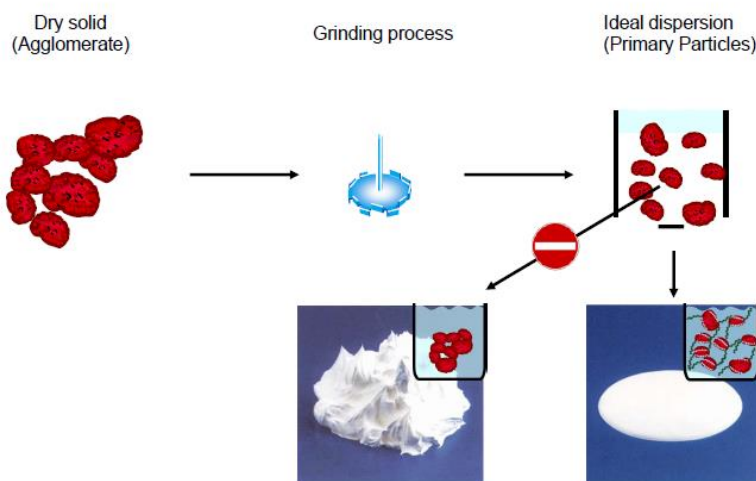


Figure 13: Rôle des agents mouillants pour la dispersion d'additifs minéraux dans une résine

b) Agents de dégazage ou démoussant (Air release additives)

La mousse est la dispersion d'un gaz (air) dans un liquide. Les agents de dégazage vont permettre de détruire les bulles de mousse. Ils ont pour objectif d'améliorer le procédé, optimiser l'état de surface et les propriétés du produit. Les agents de dégazage accélèrent la vitesse des bulles vers la surface.

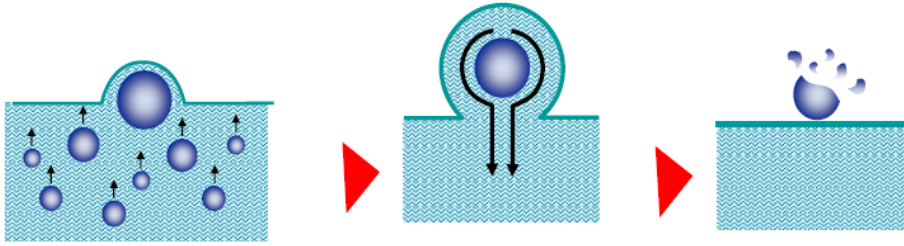


Figure 14: Processus de dégazage dans un liquide

La mousse a un état d'énergie plus élevé que la phase liquide, les bulles de mousse vont monter en surface avec une vitesse suivant la loi de Stokes $v = \frac{r^2}{\eta}$ avec r le rayon de la bulle et η la viscosité du liquide. Quand les bulles atteignent la surface, une fine lamelle se forme autour de la bulle (effet de drainage). Les bulles se stabilisent à l'aide de tensioactifs, réduisant la tension superficielle de l'interface liquide/gaz. La lamelle devient de plus en plus fine, et la bulle finit par éclater.

c) Agents de couplage (coupling agents)

Ils permettent de renforcer l'interface de la résine avec le renfort. Ils ont pour objectif de créer le plus grand nombre de liaisons stables entre l'ensimage du tissu et la résine. L'ensimage correspond à des molécules déjà fixées sur les tissus. Elles permettent de stabiliser les fibres lors de frictions et de se lier avec les molécules des résines. Il existe des ensimages époxy (fonctions époxy), ensimages polyester ou ELIUM (fonctions radicalaires).

On va utiliser ces additifs pour améliorer les propriétés mécaniques du composite.

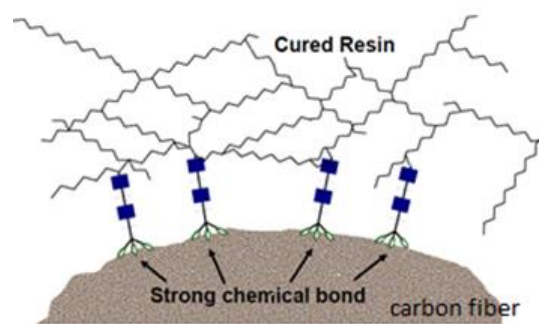


Figure 15 : Schéma du rôle d'un agent de couplage entre une résine et une fibre de carbone

IV. Résultats, discussion et adaptation

1) Effet des additifs

Pour toute la suite de l'étude, la nomenclature des additifs va être de la forme suivante :

- « AC » : Agents de couplage (coupling agents)
- « WA » : Agents mouillant (wetting agents)
- « AR » : Agents de dégazage (air release)
- « WAR » : Agents mouillants et de dégazage

Dans un premier temps, après concertation avec l'équipe de développement ELIUM, il a été décidé d'évaluer 5 additifs différents dans les formulations. Comme il a été décrit précédemment, l'infusion est un procédé long à mettre en place. C'est pour cela que nous avons préféré de vérifier dans un premier temps l'impact des additifs sur la polymérisation de la résine ELIUM, en les testant dans des piluliers (voir Annexe partie 1).

Mise à part l'additif « AC », l'ensemble des additifs ont polymérisé et n'altèrent pas les temps de polymérisation. Des additifs ont des pics exothermiques plus élevés que d'autres. On conclut que l'additif « AC », le seul agent de couplage pour fibres de carbone, a inhibé la polymérisation, c'est-à-dire que la résine n'a pas polymérisé. Ainsi, cet additif ne va pas être testé pour les infusions.

Dans un deuxième temps, j'ai pu dresser un tableau récapitulatif concernant les résultats sur l'étude des additifs en infusion. Dans ce tableau, sont inscrits les temps de polymérisation (peak time) en piluliers et en infusions ainsi que les résultats mécaniques en traction 90°. Les résultats mécaniques sont une moyenne de 3 à 5 échantillons (25cm*2,5cm), les écarts types y sont mentionnés. Les grandeurs mécaniques renseignées par l'appareil sont :

- La force maximale F : elle correspond à la force exercée à l'échantillon pour observer sa rupture. Plus la force exercée est grande, plus le matériau a une bonne tenue mécanique.
- La contrainte maximale σ : $\sigma = \frac{F}{S}$ La contrainte correspond à la force F sur l'aire S de la section droite avec $S = \text{épaisseur} \times \text{largeur}$.
- La déformation ε : elle signifie le déplacement par rapport à la longueur initiale. $\varepsilon = \frac{u}{l_0}$ avec $u = \text{déplacement}$ et $l_0 = \text{longueur initiale}$.
- Le module d'Young E ou module d'élasticité. Plus le module est élevé, plus le matériau est rigide. C'est une constante qu'on peut déterminer lorsqu'on se place dans le

domaine élastique. Dans ce domaine, le module se calcule $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$. Si l'on trace la contrainte maximale en fonction de la déformation, il correspond à la pente de la courbe lorsqu'on est placé dans ce domaine élastique par exemple entre 0.1 et 0.3 % des déformations. (Voir Annexe partie III)

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des plaques réalisées en infusion sur 4 plis du tissu de carbone unidirectionnel et la résine ELIUM 158 0

additive				Pilulier	Support	Infusion	Tensile								
additive	amount	Type Additives	Fiber	Peak time (min)	Type	Peak time (min)	Strength F _{rupt} (kN)	+/-	stress σ _{rupt} (MPa)	+/-	modulus E 0,1-0,3% (GPa)	+/-	strain ε _{rupt} (%)	+/-	
not additives				59	teflon		3,25	0,07	45,88	1,43	7,09	0,22	0,84	0,05	
not additives				59	Teflon	90	3,236	0.04	45,26	0.43	7,03	0.36	0,78	0.05	
					Composite	90	2,851	0.02	40,89	0.69	6,84	0.32	0,69	0.04	
Additive WA1	1phr	Wetting agent	CF	59	Teflon	89	2,755	0.08	39,18	1.77	6,73	0.41	0,71	0.05	
					Composite	89	2,676	0.24	37,67	3.66	6,8	0.24	0,65	0.11	
Additive WAR	1phr	Wetting and air release	CF	63	Teflon	84	2,702	0.03	37,53	0.70	6,44	0.20	1,34	0.11	
					Composite	82	2,264	0.18	31,35	2.49	6,71	0.02	0,57	0.10	
Additive WA2	1phr	Wetting agent	CF	69	Teflon	92	2,629	0.16	37,4	2.54	6,94	0.13	0,64	0.07	
					Composite	93	2,403	0.24	34,97	3.08	6,99	0.42	0,56	0.05	
Additive AR	1phr	Air release	CF	70	Teflon	81	2,601	0.07	37,61	0.64	7,01	0.32	0,65	0.02	
					Composite	80	2,729	0.06	40,01	1.91	7,56	0.92	0,63	0.12	

*CF= carbon fiber

a) Cinétique de polymérisation

D'une façon générale, concernant les cinétiques de polymérisation, il est normal de constater que du côté des infusions les temps de polymérisation sont plus longs que ceux en piluliers ou dans les pots. (Voir les courbes d'exothermie de l'annexe 1). Plus la masse de résine est importante, plus le temps de polymérisation est court. La résine s'imprègne dans le tissu, diminuant la masse de résine. Pas de suivi de température n'a été mené dans le pot de résine. Nous avons constaté que la polymérisation dans le pot se faisait généralement 10 min avant le temps observé pour les piluliers justement à cause de cet effet de masse.

Concernant la température, le pic est plus élevé lorsque la résine est en piluliers ou en pot que lors des infusions. Plus il y a de masse de résine, plus la température est élevée. De plus, le thermocouple posé sur les infusions n'est pas ancré dans la résine.

b) Observations du point de vue des additifs

Par rapport aux infusions de référence c'est à dire sans additifs, aucun additif n'a vraiment amélioré l'aspect et la mécanique des infusions de référence que ce soit sur moule composite ou téflon. Parmi l'ajout d'agents mouillants et de dégazage, les infusions sans additifs sont restées les meilleures.

Toutes les photos, commentaires et exothermies des plaques réalisées se trouvent en Annexe 1.

2) Effet du procédé

Tout d'abord, étant donné que l'étude sur l'influence des additifs n'a pas permis d'identifier des fonctionnalités (agent mouillant ou démoissant) capables d'améliorer l'imprégnation des composites, nous avons décidé d'étudier plus précisément l'influence du procédé sur la qualité de ces dernières.

a) Effet du support

Dans un premier temps, nous observons que les infusions réalisées sur téflon sont toujours meilleures que celles réalisées sur moule composite exceptée avec l'additif « AR ». Dans l'aspect général des plaques, il y a plus de zones sèches sur le côté exposé au moule composite que le téflon. Nous avons alors voulu regarder au microscope des échantillons au niveau de leurs épaisseurs de plaques réalisées sur téflon et moule composite. Les observations des microscopies n'ont pas suscité de conclusions.

b) Effet de la structure du vide (pression et prise de vide)

Dans un deuxième temps, nous observons que les infusions de référence sans additifs sont meilleures que celles réalisées auparavant par l'équipe. Nous avons donc voulu étudier quels paramètres étaient à l'origine de cette observation. Si nous comparons avec la plaque 5 du tableau 1, réalisée sur moule composite, les paramètres qui diffèrent avec les infusions sont la pression du vide et le type de vide. La plaque 5 avait été réalisée avec une pression d'infusion de -500 mbar et une prise de vide parallèle sur Coremat alors que les infusions réalisées pour l'étude des additifs se faisaient à -900mbar et une prise de vide perpendiculaire sans Coremat.

Deux autres infusions ont été élaborées pour essayer de regarder quel paramètre posait le problème. Sur la première, nous avons mis une pression d'infusion à -900mbar et un vide parallèle sur Coremat. La deuxième a été infusée à -500mbar avec un vide perpendiculaire. Ainsi, les deux paramètres qui varient par rapport à la plaque 5 du tableau sont la pression du vide et la prise de vide. Les plaques se trouvent en Annexe 2.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 5 : tableau récapitulatif des infusions sur moule composite sans additifs pour l'étude du procédé

Type de vide	P infusion (mbar)	Strength F_{rupt} (kN)	+/-	stress σ_{rupt} (MPa)	+/-	modulus E 0,1-0,3% (GPa)	+/-	strain ϵ_{rupt} (%)	+/-
parallèle sur Coremat	-900	2,222	0,27	30.62	3.53	6.01	0.12	0.57	0.10
Parallèle sur Coremat	-500	2.098	0.32	27.15	4.46	5.98	0.30	0.54	0.05
perpendiculaire	-900	2.851	0.02	40.89	0.69	6.84	0.32	0.69	0.04
perpendiculaire	-500	1.713	0.19	23.52	2.96	5.59	0.07	0.46	0.07

D'un point de vue de la pression, quel que soit le type de vide, nous observons des propriétés mécaniques plus faibles pour les infusions à -500mbar qu'à -900mbar même si cette tendance n'est visible qu'avec un vide perpendiculaire compte tenu des incertitudes près.

L'observation intéressante qui ressort est la différence de propriétés mécaniques (17MPa) entre les infusions réalisées avec un vide perpendiculaire mais des pressions de vide différentes. La plaque réalisée à -500 mbar est beaucoup plus faible que celle réalisée à -900mbar.

Nous pouvons rajouter que la pression n'a pas tellement influé sur les infusions avec un vide parallèle sur Coremat. Nous notons aussi que pour une pression de -900mbar, le type de vide a eu une influence sur les propriétés mécaniques. Le vide perpendiculaire est meilleur que le vide parallèle sur Coremat.

Pour comparer les pressions de vide, nous avons regardé à la loupe binoculaire des échantillons de plaques réalisées à -900mbar et -500mbar.

Voici ci-dessous des échantillons observés à la loupe binoculaire, de plaques réalisées sur composite, sans additif, avec un vide perpendiculaire et à des pressions différentes :

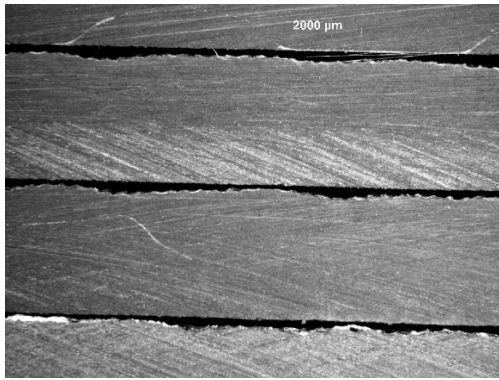


Figure 16 : épaisseurs de plaques à '-900mbar

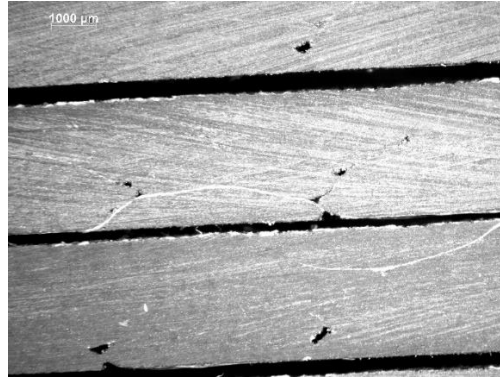


Figure 17 : épaisseurs de plaques à -500mbar

On remarque au niveau des épaisseurs des plaques réalisées à -500mbar, des petites imperfections contrairement à la plaque réalisée à -900 mbar. Nous ne saurions dire si elles correspondent à des porosités ou de la résine. Ces petites imperfections peuvent être responsables de la faible tenue mécanique des plaques réalisées à -500mbar.

Les observations d'un point de vue du vide montrent qu'il est préférable d'infuser avec une pression de vide de -900 mbar. Deuxièmement, poser le tissu de Coremat ne joue pas en faveur des améliorations des plaques. **Le procédé optimal consiste donc à infuser avec une pression de vide à -900mbar et une prise de vide sans tissu Coremat.**

3) Démarches proposées :

Afin de poursuivre cette étude, il est intéressant de proposer des pistes ou réflexions dans le but d'améliorer la compréhension des résultats :

- Par rapport aux comparaisons des plaques réalisées sur téflon et moule composite, il serait intéressant d'obtenir une étude qualitative par microscopie. Cela permettrait si, par exemple, des molécules d'agent démoulant rentrent en contact avec le renfort lors des infusions sur moule composite.
- Par rapport aux comparaisons lié au vide, nous pourrions par exemple, regarder le taux de porosité dans chacune des plaques réalisées à -500mbar et -900mbar.
- Ayant constaté que le vide parallèle amenait un aspect visuel légèrement meilleur mais une mécanique comparable au vide parallèle (voir annexe 1), nous pourrions confirmer que les deux types de vide soient bien similaires.
- L'étanchéité est un paramètre que nous avons du mal à maîtriser et nous l'avons constaté durant l'étude. Être vraiment étanche demande du temps, surtout lorsqu'on

a des petites fuites d'où l'on ne connaît pas leurs origines. Lors de l'étude, nous avons essayé d'avoir la meilleure étanchéité durant les infusions. Nous nous étions mis une limite de 13mbar en 10 min, ce qui veut dire aussi que chaque infusion a sa propre étanchéité qui n'est pas exactement la même pour tous, même si les différences sont légères. Il serait intéressant de réfléchir sur la façon de mettre la bâche pour des petites infusions. Par exemple, est-il préférable de poser le mastik sur la bâche ou la bâche sur le mastik, pour améliorer l'étanchéité de petites infusions ?

Conclusion

L'objectif de mon stage était de trouver des solutions permettant d'améliorer l'imprégnation d'une résine ELIUM sur du tissu de carbone unidirectionnel, à température ambiante, en utilisant le procédé d'infusion. Pour y parvenir, j'ai mis en place une démarche scientifique en deux étapes : une première étude sur l'ajout d'additifs dans la résine et une deuxième sur le procédé d'infusion.

La première étude consistait à tester des additifs suivant les mêmes conditions d'infusions. L'étude montre que parmi les additifs mouillants et de dégazage, aucun de ces derniers n'a permis une nette amélioration des plaques finales par rapport aux infusions sans additifs.

Les infusions de référence sans additifs ont montré une amélioration des plaques par rapport à celles réalisées auparavant. Nous avons réussi à se rapprocher de la tenue mécanique de la plaque réalisée à l'autoclave à 5MPa près. Nous avons alors regardé l'effet du procédé. En comparant différents procédés, nous avons constaté que les infusions réalisées avec une pression de -900mbar et une prise de vide sans Coremat étaient les meilleures. Concernant l'orientation du vide, il est à confirmer qu'un vide parallèle est semblable à celui d'un vide perpendiculaire, même nous avons un aspect visuel légèrement meilleur pour le vide parallèle. Si l'on discute de l'effet du support, un moule téflonné semble optimiser le matériau par rapport à un moule composite.

Lors de ce stage, j'ai découvert la recherche et le développement en entreprise. J'ai développé mes connaissances sur les matériaux composites et leurs mises en œuvre. J'ai eu le plaisir de réaliser des manipulations variées tels que la formulation, la préparation d'infusion, la découpe des plaques à la scie diamantée. J'y ai développé mes attitudes en termes de sécurité. En conclusion, ce stage m'a enrichi scientifiquement et socialement et a confirmé mon goût pour les matériaux.

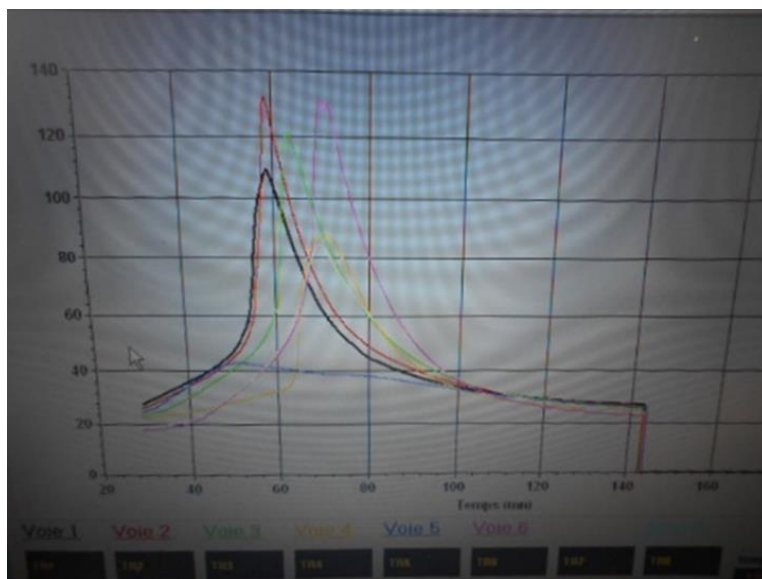
Bibliographie

- [1] <https://www.arkema.com/fr/groupe-arkema/>
- [2] <https://www.arkema.fr/fr/innovation/centres-de-recherche/lacq-r-d/>
- [3] http://perrinaquadecoupe.fr/fr/composite_procede_rtm.html
- [4] Federica DAGHIA et Lionel Gendre. Quelques procédés de mise en forme des composites. ENS CAHCAN.2011
- [5] <http://www.fmc-composites.com/infusion>
- [6] Handbook « Elium » Arkéma
- [7] <https://www.byk.com/fr/additifs/groupes-de-produits.html>

V. Annexes

1) Annexe 1 : Etude des additifs

- Piluliers



Peak time, Température maximale
Voie 1 : référence, $t=59$ min, $T=109^{\circ}\text{C}$
Voie 2 : additif WA1, $t= 59$ min, $T = 132^{\circ}\text{C}$
Voie 3 : additif WAR, $t= 63$ min, $T = 120^{\circ}\text{C}$
Voie 4 : additif AR, $t= 70$ min, $T= 88^{\circ}\text{C}$
Voie 5 : additif AC, $t = 50$ min, $T= 42^{\circ}\text{C}$
Voie 6 : additif AC pour fibres de verre, $t = 70$ min, $T = 132^{\circ}\text{C}$
Voie 7 : additif WA2, $t= 69$ min, $T = 83^{\circ}\text{C}$
(blanc)

Figure 1 : Courbes représentant la température en fonction du temps de la résine avec 1 phr d'additif, en piluliers (photo car oubli d'enregistrement)



Figure 2 : Piluliers contenant la résine avec les additifs après polymérisation (les chiffres correspondent aux voies de la courbe ci-dessus)

● Infusions

Toutes les photos des plaques sont prises sur la face exposée au moule.

➤ Sans additifs



Figure 3 : première plaque sur téflon sans additifs avec vide parallèle

Commentaires : plaque bien imprégnée, pas de zones sèches, la résine ne va pas au bout du tissu.



Figure 4 : plaque sans additif sur moule composite (gauche) et téflon (droite) avec vide perpendiculaire (même type de vide pour tous les autres additifs)

Commentaires : meilleure imprégnation sur téflon que sur moule composite, des zones sèches sur moule composite, une petite zone sèche sur téflon. Visuel meilleure avec le vide parallèle.

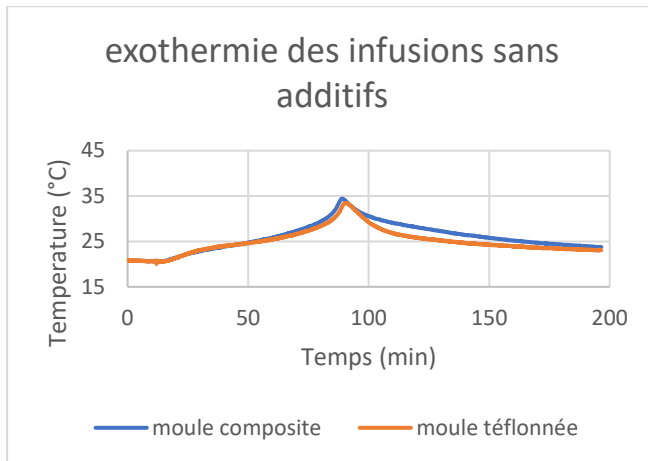


Figure 5 : polymérisation en masse dans le pot

➤ Additifs « WA1 »

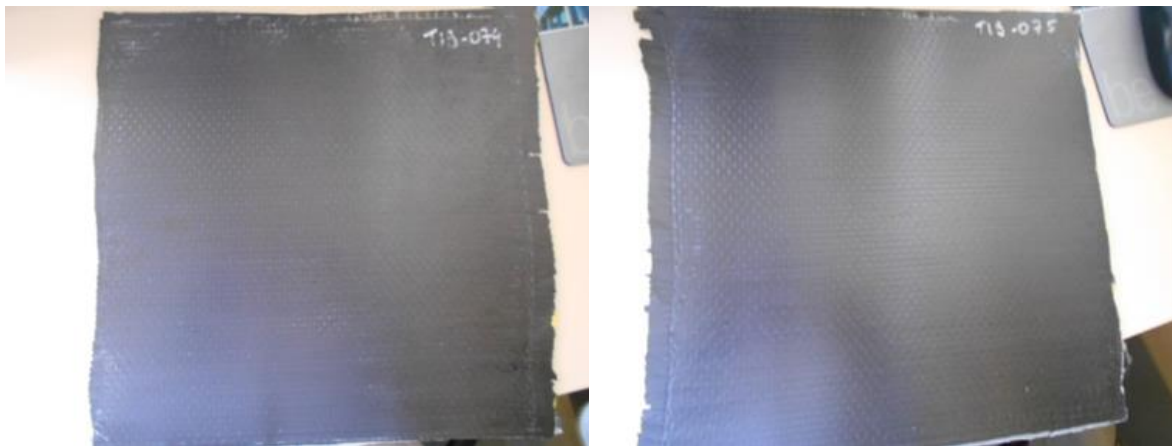
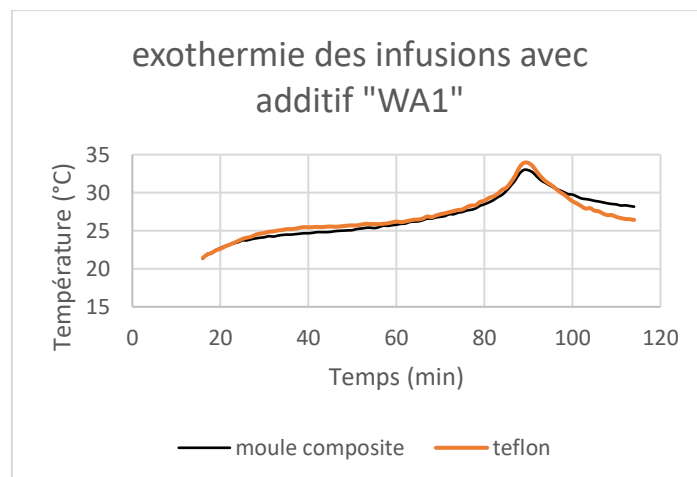


Figure 6 : plaques avec additif « WA1 », sur moule composite (gauche) et téflon (droite)

Commentaire : assez bonne imprégnation sur les deux supports avec quelques zones sèches. Meilleure imprégnation sur le téflon.



➤ Additif « WAR »

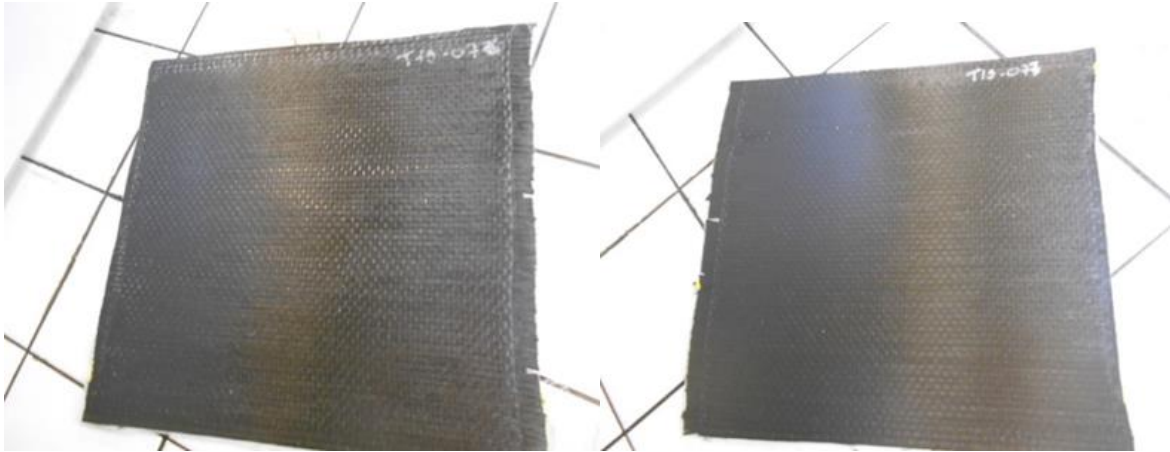
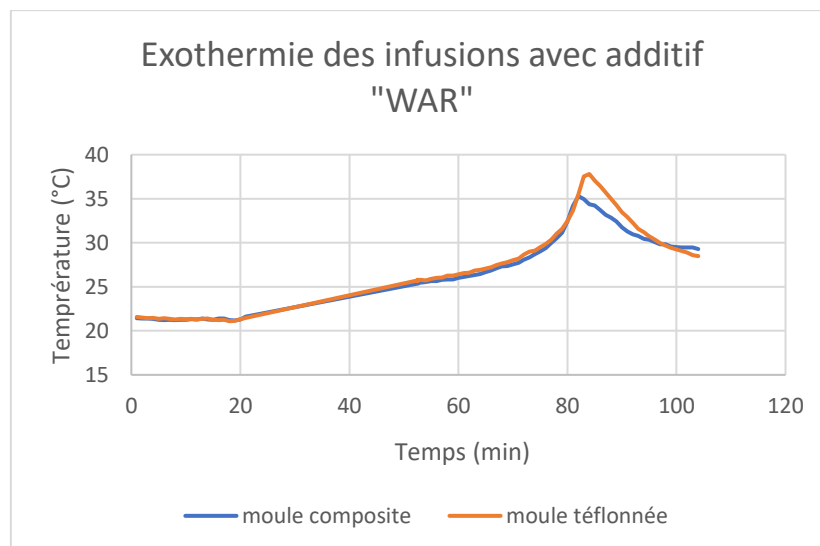


Figure 7 : plaques avec additif « WAR » sur moule composite (gauche) et téflon (droite)

Commentaires : Ensemble de la plaque sur moule composite avec des zones sèches.
Meilleure plaque sur le téflon avec tout de même des zones sèches.



➤ Additif « WA2 »



Figure 8 : plaques avec additif « WA2 » sur moule composite (gauche) et téflon (droite)

Commentaires : Plaques avec des zones sèches. Meilleure imprégnation sur téflon que sur moule composite. La résine n'est pas allée jusqu'au bout du tissu.

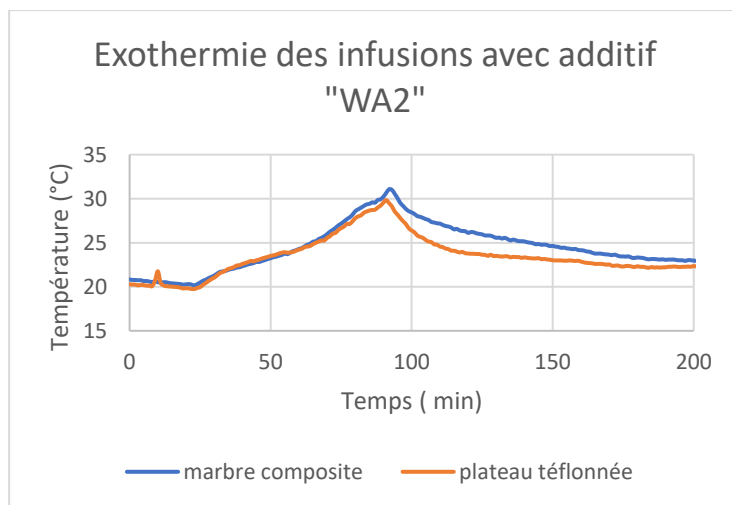


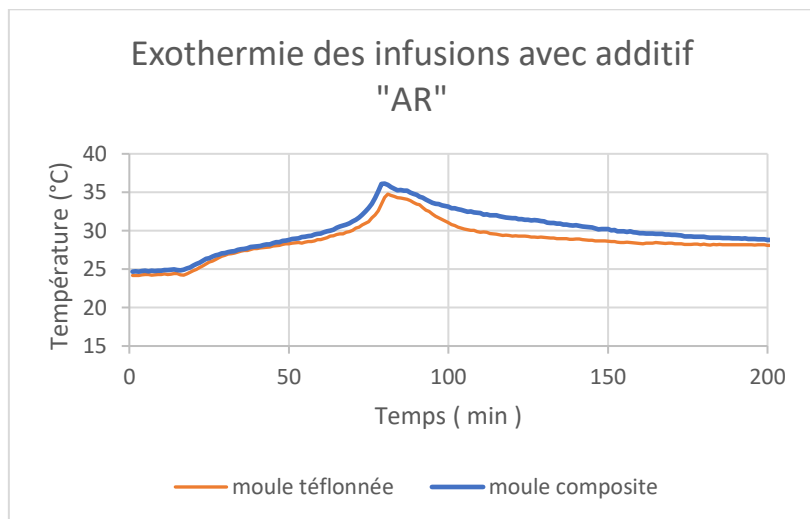
Figure 9 : polymérisation en masse dans le pot avec additif « WA2 »

➤ Additif « AR »



Figure 10 : Plaques avec additif « AR » sur moule composite (gauche) et téflon (droite)

Commentaires : Les deux plaques contiennent des zones sèches.



2) Annexe 2 : Etude du procédé



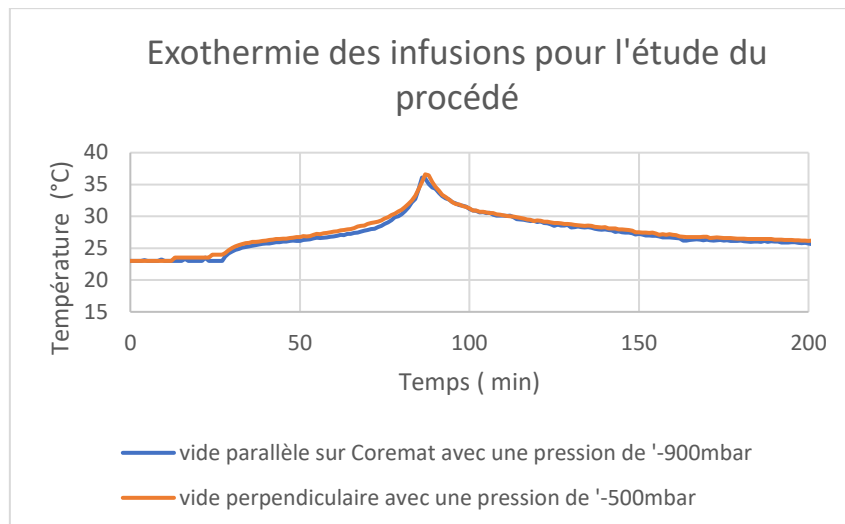
Figure 11 : plaque sans additifs sur moule composite avec vide parallèle sur Coremat et une pression à – 900mbar

Commentaires : plaque mal imprégnée avec des zones sèches



Figure 12 : plaque sans additif sur moule composite avec vide perpendiculaire et une pression de -500mbar

Commentaires : plaque mal imprégnée avec des zones sèches



3) Annexe 3 : Mécanique des plaques

- Comparaison de deux échantillons avec des tenues mécaniques différentes

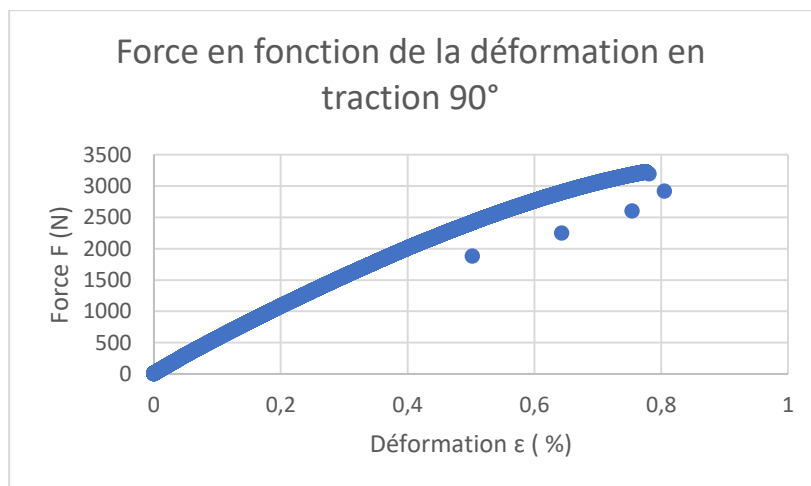


Figure 13 : Echantillon d'une plaque réalisée sur téflon sans additif

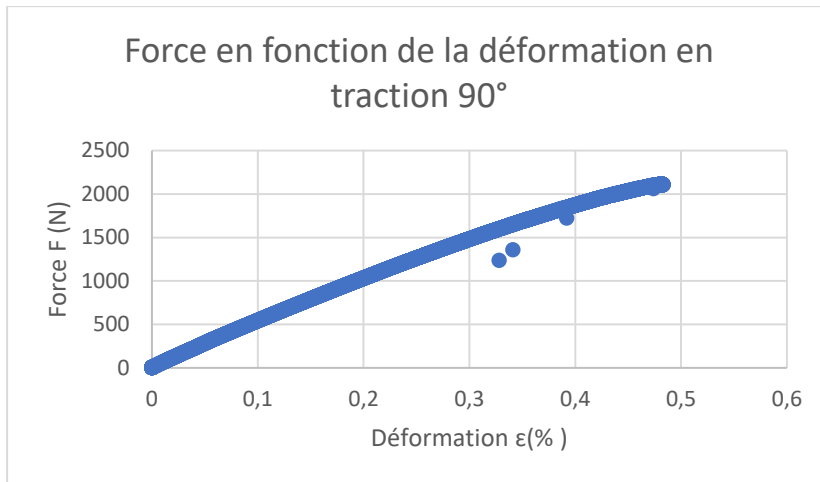


Figure 14 : Echantillon d'une plaque réalisée sur moule composite avec additif « WAR »

Les figures ci-dessus représentent des exemples de courbes types des échantillons testés en traction 90°.

Nous observons une augmentation de la déformation en fonction de la force exercée. La rupture du matériau est représentée à l'extrémité de la courbe. Les points bleus représentent le remplacement du matériau après sa rupture.

Nous aurions pu tracer la contrainte en fonction de la déformation, mais cela revient au même car $\sigma = \frac{F}{S}$ avec S la section qui est constante. En considérant que le domaine élastique se trouve entre 0,1 et 0,3%, on peut retrouver le module d'élastique en calculant la pente de la droite.

- Comparaison de ruptures obtenues lors des tests mécaniques



Figure 15 : Ruptures situées à la même hauteur



Figure 16 : Ruptures situées à hauteurs différentes

La rupture du matériau se fait à un endroit faible du matériau. Ces faiblesses peuvent se situer à la même hauteur signifiant une forte faiblesse à cette hauteur. Sinon, elles peuvent se situer à des hauteurs différentes, montrant l'hétérogénéité des faiblesses dans le matériau.

Résumé

Arkéma développe une résine thermoplastique ayant la capacité d'être recyclable, la résine ELIUM. Cette résine permet la fabrication de composites. Lorsqu'on récupère le matériau final, il se peut qu'il y ait des défauts d'imprégnation de la résine avec le renfort. Ces défauts diminuent les propriétés mécaniques du matériau. L'objectif de mon stage va être d'essayer de trouver des solutions permettant d'améliorer l'imprégnation d'une résine ELIUM sur un tissu de carbone unidirectionnel en utilisant le procédé d'infusion à température ambiante.

La démarche scientifique s'est déroulée en deux étapes. La première étape était l'ajout d'additifs dans la résine en ayant préalablement fixé des conditions d'infusion. Après avoir discuté des résultats, la deuxième étape était de travailler sur l'effet du procédé.

Concernant l'effet des additifs, le test des agents mouillants et de dégazage n'a pas été source d'amélioration des plaques par rapport aux infusions de référence sans additifs. Mais concernant le procédé, nous avons observé que les conditions d'infusions réalisées pour l'étude des additifs avaient une influence sur les plaques. Nous avons conclu que pour ce tissu de carbone, le procédé optimal consiste à réaliser des infusions avec une pression de vide à -900mbar et un vide perpendiculaire sans tissu Coremat. Il semble aussi qu'un moule téflonné optimise les résultats.

Abstract

A new thermoplastic resin is developed by Arkema, allowing the manufacture of composites. But, sometimes, we can see defects of impregnation between resin and the fabric. These defects impact on the mechanic and appearance of plates. The directives of the present study were to improve the impregnation between an ELIUM resin and a fabric of unidirectional carbon, at room temperature and using the infusion process.

First, the scientific approach involved to study effects of additives added to the resin, and secondly to study effects of the infusion process.

After the study of additives, we have seen that wetting and air release additives didn't improve the mechanic of plates. But, concerning the process, we observed that the conditions of infusions for the study of additives had an influence on the plates. We concluded that the best process consists to achieve infusions with a vacuum's pressure at -900mbar and perpendicular vacuum without Coremat. A support with Teflon optimizes results of plates.

Mots clés :

- Composites
- Infusion
- Résine ELIUM
- Additifs
- Procédé