

## Contrôle in situ et modélisation du procédé de moulage de composites liquides –

### Suivi non-intrusif du degré de polymérisation

#### *In-situ Control and Modeling of the Liquid Composite Molding Process – Non-Intrusive Monitoring of the Degree of Polymerization*

Etienne DUBOIS<sup>1</sup>, Juan-Pablo MARQUEZ COSTA<sup>1</sup>, Pierre MARGERIT<sup>1</sup>, Marc REBILLAT<sup>1</sup>

<sup>1</sup> : PIMM/Arts et Métiers Institute,  
CNRS (UMR 8006), CNAM  
151 bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France

#### Résumé

L'objectif est de suivre le degré de polymérisation d'une résine époxy lors d'une infusion sous vide (VRI) à l'aide de méthodes non intrusives et non destructives. Pour cela, des approches combinées numériques et expérimentales permettent de déterminer le lien entre l'évolution des propriétés mécaniques de la résine, surveillée par des ondes ultrasonores, et l'avancement de la réaction de polymérisation. Une première étude réactionnelle a été réalisée sur la résine, suivie d'une analyse rhéologique. Ces études ont servi à fournir des valeurs d'entrée pour un modèle acoustique permettant de prédire la propagation des ondes dans le moule d'infusion. Les résultats montrent que, pendant la polymérisation, la réticulation de la résine a un effet visible sur la propagation d'ondes dans le système moule+résine, qui peut être surveillé avec des capteurs piézoélectriques. À partir de la viscosité et du module de cisaillement de la résine, il est possible de déterminer son degré de polymérisation. En conclusion, ce travail démontre que les capteurs piézoélectriques peuvent être utilisés pour suivre le degré de polymérisation durant la VRI de manière non-intrusive, garantissant la complétion de la polymérisation en évitant une chauffe prolongée du composite.

#### Abstract

The goal is to monitor the degree of curing of an epoxy resin during the Vacuum Resin Infusion process, using non-intrusive and non-destructive methods. To do so we used combined numerical and experimental approaches to determine the link between the change of mechanical properties during the curing of the resin monitored with ultrasound waves by piezo-electric sensors, and the advancement of the polymerization. In order to establish this link, a reactional study was first conducted on the resin, followed by a rheological study. The models built from these studies were used to acquire entry values for an acoustic model predicting the wave propagation in the infusion mold. Results showed that during the polymerization, the change in mechanical properties in the resin has a noticeable effect on the wave propagation in the mould+resin system, which can be monitored by piezoelectric sensors. From the viscosity and bulk modulus of the resin, its degree of curing can be determined. To conclude, this work shows piezoelectric sensors can be used to monitor the degree of curing during the VRI process in a non-intrusive way to guarantee the completion of the polymerization and avoid heating the composite for too long.

**Mots Clés :** Process Health Monitoring – Suivi de Polymérisation – Ondes de Lamb – Cinétique de réaction – Rhéologie  
**Keywords :** Process Health Monitoring – Polymerization monitoring – Lamb Waves – Reaction Kinetics – Rheology

## 1. Introduction

### 1.1 Mise en Contexte

L'utilisation de matériaux composites à renforts tissés et à matrice organique pour la fabrication de pièces à hautes performances est de plus en plus répandue dans de nombreux domaines tels que l'aérospatiale, les industries navales ou automobiles, ou même encore dans le monde du sport. En effet, la grande durabilité et la faible masse de ces matériaux, ainsi que d'autres propriétés, couplées au comportement anisotrope des fibres continues en font un choix particulièrement adapté aux demandes spécifiques de structures [1] que l'on peut rencontrer dans ces industries. Il existe plusieurs procédés de mise en forme adaptés aux composites, plus ou moins utilisés dans l'industrie, présentant

chacun leurs avantages et inconvénients en termes de flexibilité de conception, de coûts de fabrication ou encore de durée de production.

Un procédé particulièrement polyvalent et économique en énergie et de temps de production est le moulage de composite liquide (LCM), largement répandu dans un grand nombre d'applications variées (*e.g.* des pales d'hélices, des carrosseries automobiles). En effet, le LCM s'avère pertinent pour la fabrication de pièces aux géométries plus complexes, et à plus grande échelle. Cette méthode englobe plusieurs procédés de mise en œuvre comme le Resin Transfer Moulding (RTM), ou encore celui sur lequel les travaux présentés se sont concentrés : le Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI) - aussi appelé Infusion de résine sous vide. Cette technique permet d'infuser une résine liquide dans un moule pour y imprégner une préforme composée par des plis fibreux tissées, où l'écoulement est dû à la différence de pression entre le point d'entrée de la résine et sa sortie, étant cette dernière reliée à une pompe à vide. La VARI a considérablement évolué au fil des années afin de toujours réduire les coûts et temps de production ainsi que les impacts environnementaux, tout en améliorant les propriétés du matériau fabriqué. Cela passe par l'étude du procédé à l'aide d'approches expérimentales et numériques incluant notamment : le choix des résines et fibres utilisées [2], le développement des modèles pour simuler et optimiser le procédé, ou encore l'instrumentation du procédé pour sa surveillance (**Process Health Monitoring**).

Les deux étapes clés concernant le procédé d'infusion sous vide sont : *(i)* **l'écoulement de la résine** et *(ii)* **la polymérisation de la résine**. Lors de la première étape, il est nécessaire que l'écoulement se déroule dans son intégralité, sans création de points secs qui viendraient compromettre l'intégrité de la pièce fabriquée. La polymérisation de la résine se fait dans un second temps lors du cycle de cuisson de la pièce, où la réaction doit se faire entièrement sans atteindre la dégradation du polymère. Un cycle de cuisson maîtrisé et optimisé permet donc d'économiser du temps et du coût de production.

## 1.2 Objectifs et méthodologie

Ces éléments d'amélioration des procédés de MCL, et en particulier de la VARI, amènent à se poser la question suivante : Comment suivre et contrôler le procédé d'infusion sous vide afin de garantir le bon déroulement de l'étape de polymérisation ? Cela étant crucial pour assurer des performances mécaniques optimales du composite fabriqué.

Pour adresser cette problématique, ces travaux visent à proposer une méthode de suivi du degré de polymérisation ( $\alpha$ ) de la résine grâce à des outils de mesures non-destructifs et non-intrusifs en temps-réel, ici des ondes de Lamb émises et reçues par des transducteurs piézoélectriques fixés au moule de la pièce fabriquée en VARI.

La démarche proposée allie approches numériques et expérimentales afin de construire un modèle permettant, à partir de mesures d'ondes réalisées sur le composite lors de son cycle de cuisson, de remonter au degré d'avancement de la réaction de polymérisation. Pour cela, il est d'abord nécessaire d'établir le lien entre *(i)* la cinétique de réaction de polymérisation et le cycle de cuisson, puis entre *(ii)* le cycle de cuisson et l'évolution de la rhéologie de la résine, et enfin entre *(iii)* la rhéologie de la résine et les mesures d'Ondes de Lamb.

Ainsi, la Section 2 concerne la caractérisation physico-chimie de la résine d'étude par *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) et rhéologie : *(i)* Le développement d'un modèle de la cinétique de réaction de polymérisation en fonction de la sollicitation en température découle de mesures DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) effectuées sur la résine époxy. *(ii)* Des études rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre afin de définir l'évolution de la viscosité et du module élastique

de la résine sous différents cycles de cuisson, et d'en dégager un modèle dépendant de la température, du degré d'avancement de la polymérisation et de la vitesse de cisaillement. La Section 3 porte sur la modélisation de la propagation d'ondes dans le système moule+résine : (iii) il s'agira de construire un modèle de propagation d'ondes pour le système du moule et de la résine, approximés par une plaque solide isotrope recouverte d'une couche de fluide visqueux sur une de ses faces, permet d'abord de simuler les ondes pouvant se propager dans le système en fonction des propriétés rhéologiques de la couche viscoélastique

## 2. Etude physico-chimique

### 2.1 Expériences DSC

Afin d'initialiser l'étude physico-chimique d'une résine époxy, des essais préliminaires ont été effectués à l'aide d'une machine DSC, fournissant de nombreuses informations sur les réactions et transformations à l'intérieur de la résine non réagie lors d'une cuisson à rampe de température constante. Les mesures ont été effectuées sur la machine DSC 25 de TA Instruments, dont la figure 1 présente un schéma de fonctionnement.

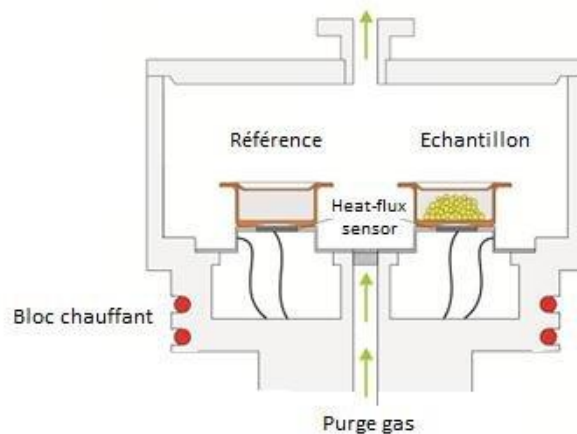


Fig. 1 Schéma d'une DSC à flux de chaleur

Des échantillons d'environ 10mg ont été scellés hermétiquement dans des coupelles en aluminium pour analyse. Plusieurs essais ont été réalisés à différents taux de chauffe sur la même résine (Infugreen 810 et SD 4772), et ont servi de référence afin de construire un modèle réactionnel.

### 2.2 Modèle Réactionnel

Le modèle décrivant la cinétique de réaction de polymérisation sous une rampe de température peut s'écrire sous la forme suivante [3] :

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = k(T)g(\alpha) \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec  $k(T)$  la constante de vitesse dépendant de la température, et  $g(\alpha)$  une fonction dépendant uniquement du degré de polymérisation, dont l'écriture dépend du mécanisme de la réaction. La constante de réaction peut être exprimée par une équation d'Arrhenius :

$$k(T) = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec  $A$  le facteur de fréquence,  $Ea$  l'énergie d'activation d'Arrhenius,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $T$  la température en K. De même, l'adoption d'un modèle autocatalytique avec une vitesse de polymérisation initiale nulle permet d'écrire  $g(\alpha)$  tel que :

$$g(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (\text{Eq. 3})$$

En introduisant deux ordres de réaction  $n$  et  $m$ , découlant de la réaction de polymérisation d'une résine époxy réagissant avec un durcisseur diamine. Ainsi en utilisant les écritures (2) et (3) dans l'équation (1), et en introduisant un terme diffusif  $f(\alpha)$  afin de mieux traduire les transformations se déroulant lors de la polymérisation, on arrive à :

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = f(\alpha)(k_1(T) + k_2(T)\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec :

$$f(\alpha) = \frac{1}{1 + e^{C(\alpha - \alpha_c)}} \quad (\text{Eq. 5}) \quad \text{et} \quad k_i(T) = A_i e^{\frac{-Ea_i}{RT}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Ce modèle autocatalytique diffusif permet de décrire le comportement réactionnel d'une résine époxy lors de sa polymérisation en fonction de différents cycles de températures. Les différents paramètres en jeu dans l'équation (4)  $A$ ,  $Ea$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $C$  et  $\alpha_c$  sont déterminés par optimisation numérique à l'aide de la méthode des moindres carrés, sur trois essais réalisés en DSC à différentes rampes de températures (1°C/min, 2°C/min et 5°C/min), donnant donc trois jeux de valeurs différents. Un exemple d'application de l'équation (4) sur une rampe de température a été comparé aux données expérimentales en figure 2.

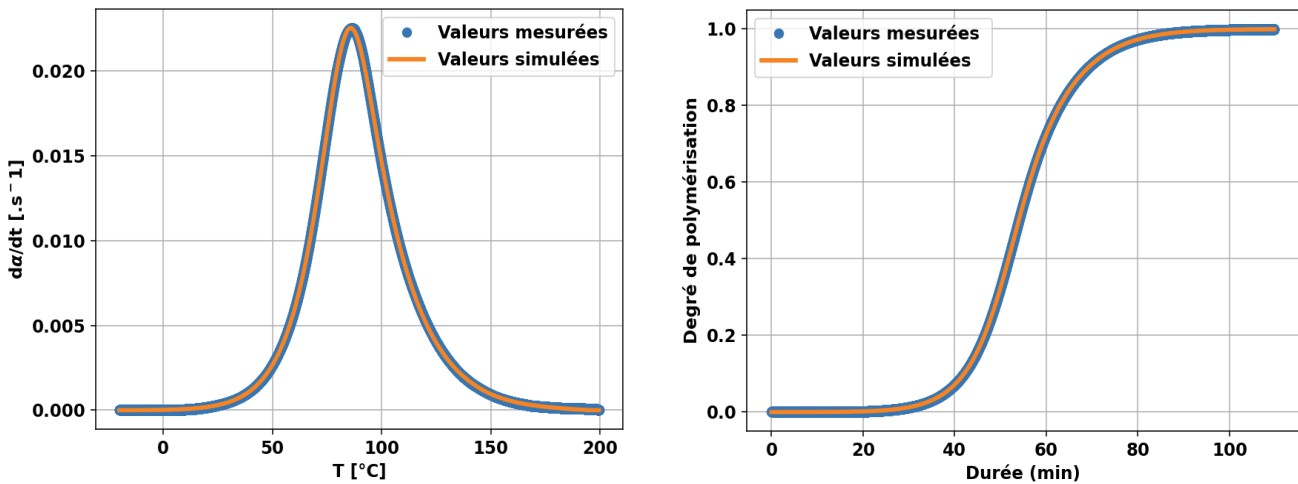


Fig. 2 Comparaison entre les valeurs mesurées à la DSC de la vitesse d'avancement de la réaction (gauche) et du degré de polymérisation (droite) lors d'un essai à 2°C/min, et les valeurs simulées grâce au modèle autocatalytique.

Ce modèle, développé sur des cycles de température dynamique à taux de chauffe constant, permet également de prédire le degré de polymérisation à chaque instant durant une cuisson isotherme.

### 2.3 Expériences Rhéomètre

Des mesures de rhéométrie isothermes et dynamiques ont été réalisées sur un rhéomètre ARES à plateaux parallèles de TA Instruments. Ce rhéomètre est composé de deux plateaux coaxiaux, l'un mobile et l'autre fixe. Les échantillons sont chargés entre ces deux plateaux. Le plateau supérieur est relié à un capteur de couple mesurant les efforts de torsion induits par la rotation du plateau inférieur et la viscoélasticité de l'échantillon. Le rapport entre le couple de rotation transmis d'une pièce à l'autre par l'échantillon cisailé, et la vitesse de rotation du rotor, donne la viscosité, à une constante géométrique près.

Différents essais ont été réalisés sur la même résine que lors de l'étude DSC présentée plus tôt, d'abord à taux de chauffe constants afin de se rapprocher des conditions d'essais DSC, puis lors de cuissons isothermes afin de confronter le modèle décrit par l'équation (Eq. 4) à des données expérimentales.

## 2.4 Modèle Rhéologique

La viscosité d'une résine époxy dépend de trois paramètres : la température  $T$ , le degré de polymérisation  $\alpha$ , et la vitesse de cisaillement  $d\gamma/dt$ . Afin de décrire l'évolution de la viscosité  $\eta(\alpha, T, \dot{\gamma})$ , plusieurs modèles existent afin de décrire l'influence de chaque paramètre [4] :

$$\eta(\alpha) = \eta_0(1 - \alpha)^{n_\eta}, \text{ avec } \eta_0 = A_\eta e^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Où  $E_\eta$  est l'énergie d'activation visqueuse,  $A_\eta$  le facteur de fréquence et  $n_\eta$  l'ordre de la réaction.

$$\eta(T) = \eta(T_{ref}) e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (\text{Eq. 8})$$

Où  $T_{ref}$  est une température de référence choisie arbitrairement et  $E_a$  l'énergie d'activation caractérisant l'écoulement.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \left( 1 - \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (k\dot{\gamma})^m} \right) \quad (\text{Eq. 9})$$

Où  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  sont les viscosités de la résine à taux de cisaillement respectivement quasi nul et infini et  $k, m$  sont des constantes propres au fluide.

Des mesures au rhéomètre lors de cuissons isothermes ont permis d'observer l'évolution des propriétés rhéologiques d'une résine époxy pendant sa polymérisation. En effet, des essais à température et vitesse de cisaillement constantes sont réalisés afin d'isoler l'influence de la polymérisation, et ainsi comparer les données obtenues aux valeurs de  $\alpha$  simulées grâce au modèle réactionnel établi plus tôt (4). Cette étude rhéologique permet d'établir le lien entre les propriétés mécaniques de la résine durant sa cuisson et son degré de polymérisation.

## 3. Modèle de propagation d'ondes

Afin de représenter l'interaction entre le moule et la pièce composite en cours de cuisson durant le procédé de VRI, on se propose à se placer dans le cas suivant :

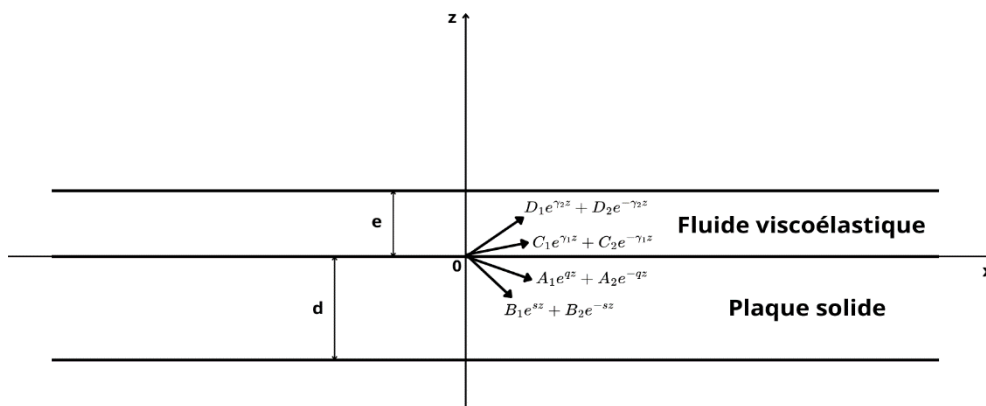


Fig. 3 Système de coordonnées pour la propagation d'ondes de Lamb dans une plaque recouverte d'un fluide viscoélastique

Les effets de bords sont ici négligés, le système est considéré infini dans le plan Oxy. La résine étant un fluide viscoélastique, une modélisation possible est de la considérer comme un solide isotrope au module de cisaillement complexe  $G^*$  [54] :

$$G^* = G - i\omega\eta \quad (\text{Eq. 10})$$

La partie réelle  $G$  correspond à la contribution élastique, et la partie imaginaire dépend de la viscosité  $\eta$ . L'équation de conservation de la quantité de mouvement permet de traduire l'état des déformations et contraintes dans le système décrit sur la figure 3 [5], ce qui amène à la construction de la matrice traduisant la propagation d'ondes dans ce système :

<b>Conditions limites :</b>	<b>Plaque solide</b>				<b>Fluide viscoélastique</b>			
		$(k^2 + s^2)$	$(k^2 + s^2)$	$-2isk$	$2isk$	$-r(k + \gamma_2^2)$	$-r(k + \gamma_2^2)$	$2irk\gamma_2$
<b>Continuité en <math>z = 0</math></b>	$-2ikq$	$2ikq$	$-(k^2 + s^2)$	$-(k^2 + s^2)$	$2ikr\gamma_1$	$-2ikr\gamma_1$	$r(k^2 + \gamma_2^2)$	$r(k^2 + \gamma_2^2)$
<b>Libre en <math>z = -d</math></b>	$-q$	$q$	$ik$	$ik$	$\gamma_1$	$-\gamma_1$	$-ik$	$-ik$
<b>Libre en <math>z = e</math></b>	$ik$	$ik$	$s$	$-s$	$-ik$	$-ik$	$-\gamma_2$	$\gamma_2$
	$(k^2 + s^2)e^{qd}$	$(k^2 + s^2)e^{-qd}$	$-2iks.e^{sd}$	$2iks.e^{-sd}$	0	0	0	0
	$-2ikq.e^{qd}$	$2ikq.e^{-qd}$	$-(k^2 + s^2)e^{sd}$	$-(k^2 + s^2)e^{-sd}$	0	0	0	0
	0	0	0	0	$(k^2 + \gamma_2^2)e^{-\gamma_1 e}$	$(k^2 + \gamma_2^2)e^{\gamma_1 e}$	$-2ik\gamma_2.e^{-\gamma_2 e}$	$2ik\gamma_2.e^{\gamma_2 e}$
	0	0	0	0	$-2ik\gamma_1.e^{-\gamma_1 e}$	$2ik\gamma_1.e^{\gamma_1 e}$	$-(k^2 + \gamma_2^2)e^{-\gamma_2 e}$	$-(k^2 + \gamma_2^2)e^{\gamma_2 e}$

Fig. 4 Matrice des conditions limites du système plaque solide recouverte d'une couche de fluide viscoélastique

Les paramètres  $q$ ,  $s$ ,  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  apparaissant dans les composantes de cette matrice dépendent des propriétés des matériaux de la plaque solide et du fluide viscoélastique.  $k$  (rad/mm) est le nombre d'onde des ultrasons propagées dans le système, et trouver les modes de propagation des ondes dans ce système revient à trouver les couples  $(k, \omega)$  qui annulent le déterminant de la matrice ci-dessus.

Ainsi, il est possible de simuler les modes de propagations en fonction des propriétés rhéologiques de la couche de résine, et de simuler leurs évolutions lors de la polymérisation. Ces simulations sont ensuite confrontées à des mesures plein champ réalisées à l'aide d'un vibromètre laser permettant de mesurer les modes du système.

Cette dernière étude acoustique permet de faire le lien entre propagation des ondes de Lamb et propriétés viscoélastiques de la résine, et donc grâce aux modèles physico-chimiques établis précédemment de suivre en direct le degré de polymérisation de façon non intrusive.

## Références

- [1] Advani, S.G., Sozer, E. & Mishnaevsky, L. Process Modeling in Composite Manufacturing. Applied Mechanics Reviews, 56(5), 2003.
- [2] A Faci et al 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 254 142008
- [3] Gonis, J., Simon, G. P., and Cook, W. D., "Cure Properties of Epoxies With Varying Chain Length as Studied by DSC." Journal of Applied Polymer Science, 72, 1479 (1999).
- [4] Ilhab Elsawi, Philippe Olivier, Philippe Demont, Christophe Laurent, Alain Peigney. Comportement rhéologique et cinétique d'une résine époxyde chargée de nanotubes de carbone double parois = Rheological and kinetic behavior of double-walled carbon nanotubes filled epoxy resin. JNC 16, Jun 2009, Toulouse, France. 9 p. fffal-00393946f
- [5] Excess attenuation of leaky Lamb waves due to viscous fluid loading Adnan H. Nayfeh and Peter B. Nagy Department of Aerospace Engineering and Engineering Mechanics, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio 45221-0070