

Analyse thermique pendant la consolidation de composite à base du PA66 élaboré par un procédé RTM

Jalal Faraj^{1,*}, Jean-Luc Bailleul¹, Nicolas Boyard¹, Didier Delaunay¹, Nicolas Lefevre¹
Gilles Orange²

¹Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, UMR CNRS 6607, université de Nantes, rue Christian Pauc, La Chantrerie, BP 50609, F-44306 Nantes cedex 3, France

²Solvay R&I Centre-Lyon, 85, rue des Frères Perret, F-69192 Saint-Fons, France

*(auteur correspondant : jalal.faraj@univ-nantes.fr)

Résumé - Nous présentons un dispositif expérimental permettant d'analyser les transferts thermiques lors de la consolidation d'un composite thermoplastique élaboré par un procédé de moulage par transfert de résine (RTM). Le composite est constitué d'une matrice thermoplastique de type polyamide (PA 66) basse viscosité de nouvelle génération et d'un renfort de fibres de verre à 50% en volume. Une unité d'injection spécifique composé d'un système d'extrusion et relié à un piston de transfert est utilisée pour injecter le PA 66 dans un moule fermé chauffé à 280 °C. La préforme est préparée à partir de tissus de verre quasi-unidirectionnels, optimisés pour améliorer l'imprégnation durant l'injection. Le moule est instrumenté avec deux capteurs de pression et un capteur de flux thermique et les préformes ont également été instrumentées de thermocouples. Au cours de la consolidation, la cristallisation a été observée sur les données enregistrées par les différents capteurs. Le flux de chaleur expérimental a été comparé avec des résultats numériques pour validation. Aucun effet du cisaillement induit par l'écoulement entre les fibres sur la cinétique de cristallisation n'a été observé.

Nomenclature

C_p	capacité calorifique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	ΔH_c	enthalpie de cristallisation, $J.kg^{-1}$
e	épaisseur, m	α	cristallinité relative
f	taux massique de fibres,	λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
Q	source de chaleur, $W.m^{-3}$	ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$
T	température, K	φ	densité de flux, $W.m^{-2}$
T_{PI}	température imposée aux parois, K		

1. Introduction

Dans de nombreux secteurs industriels (aéronautique, automobile ...) la production de pièces composites à matrice thermoplastique avec fibres continues et de géométrie complexe est actuellement un défi et fait l'objet de nombreux projets de recherche, en particulier autour du procédé de moulage par transfert de résine (RTM). En effet, en raison de leur plus grande ténacité et leur capacité de soudage, ces composites concurrencent fortement ceux à matrice thermosable. Pour répondre aux exigences industrielles telles que l'amélioration des taux de rebut et de la qualité des pièces (tolérance du dimensionnement, propriétés mécaniques...) est un sujet très complexe. En effet, deux étapes importantes doivent être considérées lors de la fabrication d'une pièce composite via le procédé RTM: (1) la phase de remplissage et (2) la phase de refroidissement.

En ce qui concerne l'imprégnation du renfort, la viscosité élevée du polymère thermoplastique (> 100 Pa) est l'un des problèmes majeurs pour obtenir un taux élevé de fibres

(50% en volume). En effet, la viscosité élevée entraîne l'augmentation de la pression d'injection lors de la phase d'imprégnation, ce qui peut déformer ou même déplacer la préforme. L'architecture de la préforme doit être conçue pour atteindre les propriétés mécaniques finales attendues, mais aussi elle doit aussi être optimisée pour améliorer l'imprégnation. Dans ce contexte, une nouvelle formulation de polyamide 66 (PA66), optimisée par la société Solvay et dédiée à l'injection par un procédé RTM à basse pression (<10 bar), a été développée. La viscosité de la nouvelle génération de PA 66 a maintenant été réduite de 200 à 15 Pa.s (à T= 280 °C). La préforme utilisée dans cette étude est également améliorée par la collaboration entre laboratoires académiques (LOMC et GEM) et la société Chomarat [1].

La qualité des pièces dépend également des conditions de mise en œuvre durant le refroidissement. C'est lors de cette phase que la cristallisation de la matrice thermoplastique se produit. Or, les propriétés thermophysiques dépendent de la température [2], particulièrement la masse volumique [3], ce qui va générer des retrait thermiques différentiels entre la matrice et le renfort. En outre, la contraction volumique induite par la cristallisation, clairement observable sur les diagrammes PvT [3], amplifie ces différentiels. Cela induit le développement de contraintes résiduelles qui doivent être suffisamment basses pour éviter les microfissures et conserver une bonne stabilité dimensionnelle de la pièce.

La cinétique de cristallisation dépend des transferts de chaleur et des conditions de mise en œuvre [4] (vitesse de refroidissement, pression, cisaillement etc.). Par conséquent, le contrôle des transferts de chaleur au cours de la fabrication d'une pièce composite est un point clé pour maîtriser la qualité finale de la pièce.

Nous présentons dans un premier temps le nouveau dispositif expérimental développé pour l'étude de l'influence du confinement de la matrice par les fibres, sur la cristallisation. Puis, après avoir décrit brièvement le modèle de transfert de chaleur, nous comparons les mesures expérimentales (températures, flux) durant la phase de refroidissement avec les résultats issus du modèle.

1.1. Dispositif expérimental et instrumentations

1.1.1. Présentation du polymère thermoplastique

Le polyamide 66 utilisé dans cette étude est fourni par l'entreprise Solvay sous forme de granulés. Sa masse molaire est de 8000 g.mol⁻¹. La température de fusion est de 270 °C, la transition vitreuse se passe à 60 °C et la viscosité à 280 °C est de 15 Pa.s. Les granulés sont maintenus avant l'utilisation dans une étuve à 100°C mise sous vide pendant 8 h, afin de d'abaisser la teneur en eau à un niveau inférieur à 1000 ppm. La cinétique de cristallisation de ce polymère ainsi que ces propriétés thermophysiques ont déjà été caractérisées [2][5].

1.1.2. Moule et instrumentation

Le moule instrumenté est conçu avec une cavité de moulante de (120x20x1.4) mm³ dans laquelle les transferts de chaleur sont unidirectionnels dans l'épaisseur. Le moule est composé d'une partie mobile et d'une autre fixe. Ces deux parties sont placées entre les plateaux chauffants/refroidissants d'une presse pneumatique, la température de l'ensemble pouvant atteindre 400 °C. Deux capteurs de pression sont positionnés dans la partie fixe du moule (la distance entre les deux capteurs de pression est de 50 mm) et un capteur de flux de chaleur est placé entre les deux capteurs de pression (Figure 1). Afin d'éviter un déplacement de la préforme lors de l'injection, le moule a été conçu avec deux joints serre flan pour maintenir les plis de la préforme (Figure 2). Durant les cycles d'injection, l'acquisition des données (températures et pression) a été réalisée avec un appareil de marque Sefram de type DAS 1400.

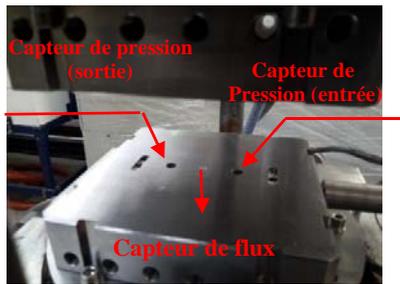


Figure 1 : Moule instrumenté avec un capteur de flux thermique et deux capteurs de pression



Figure 2 : Tissu fixé dans la cavité moulante

Le capteur de flux de chaleur, non intrusif, est composé de trois thermocouples. Ce flux de chaleur est alors obtenu en utilisant une méthode inverse basée sur l'algorithme séquentiel de Beck [6]. Le capteur utilisé dans cette étude a été dans un premier temps testé pour qualifier ses performances. Nous avons pour cela utilisé un banc spécifique développé au laboratoire (Figure 3). Une source de chauffage électrique est placée sur le capteur de flux de chaleur pour appliquer une sollicitation thermique. Celle-ci est isolée de la partie mobile par une couche isolante. Cette dernière permet d'assurer un flux de chaleur unidirectionnel. Une couche de graisse conductrice a été appliquée sur toutes les interfaces pour assurer un bon contact thermique (Figure 3).

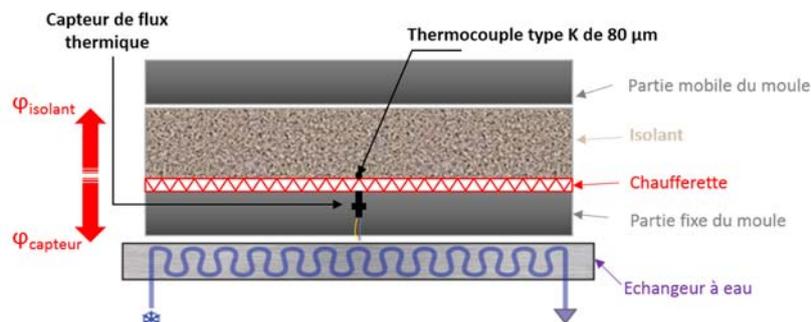


Figure 3 : Dispositif expérimental pour l'étalonnage du capteur de flux

La mesure consiste à imposer une puissance dissipée par la chaufferette puis à mesurer le flux thermique par le capteur de flux de chaleur. Le flux de chaleur qui se propage dans la couche isolante a été estimé par une étude numérique (en utilisant Comsol Multiphysics®). Il s'agit de modéliser les transferts de chaleur dans la couche isolante, en considérant le milieu semi-infini. La température entre la chaufferette et cette isolant est imposé par la mesure du thermocouple.

La Figure 4 présente l'évolution de la densité de flux de chaleur de la chaufferette et celle mesurée par le capteur de flux de chaleur. On remarque que la somme du flux thermique mesuré par le capteur et de celui se propageant dans la couche isolante (courbe noire) correspond à la densité de flux de chaleur dissipée par la source de chauffage. Par conséquent, ces résultats confirment la capacité du capteur de flux à nous fournir des données quantitatives fiables. Par contre on peut remarquer un léger décalage sur la phase transitoire initiale.

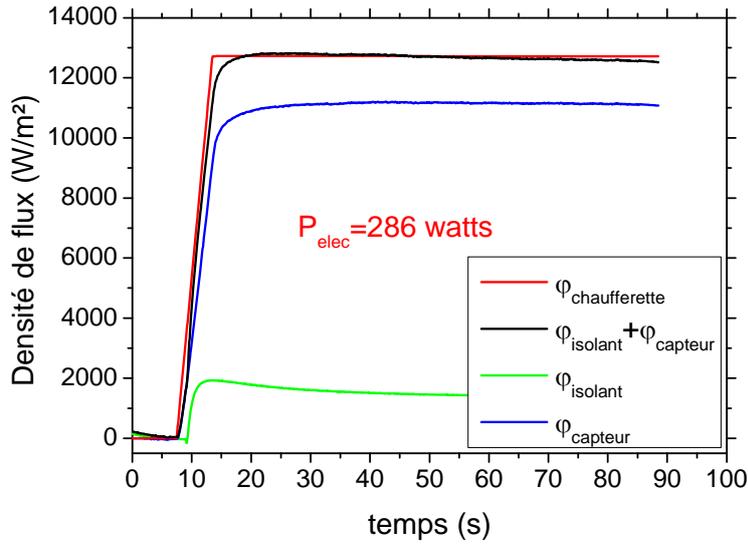


Figure 4 : Comparaison entre la densité de flux fournie par la chauffeurette électrique et la somme de la densité de flux mesurée par le capteur de flux et de celle propagée à travers l'isolant

2. Equations

Considérons une pièce de composite à matrice polymère semi-cristallin d'épaisseur "e" soumise à une condition de refroidissement unidirectionnel. Pour ce type de problème transitoire, les équations modélisant les transferts thermiques s'écrivent de la manière suivante :

➤ L'équation de transfert chaleur par conduction

$$\rho(T(x,t), \alpha(x,t)) C_p(T(x,t), \alpha(x,t)) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T(x,t), \alpha(x,t)) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q(T(x,t), \alpha(x,t)), \forall x \in]0, e[, \forall t > 0 \quad (2)$$

➤ La source de chaleur

$$Q(T, \alpha) = \rho(T(x,t), \alpha(x,t)) \cdot (1-f) \cdot \Delta H_c \cdot \frac{\partial \alpha(x,t)}{\partial t}, \forall x \in [0, e], \forall t > 0 \quad (3)$$

➤ Les conditions initiales

$$\begin{aligned} \underline{\text{à } t = 0} \quad T(x,0) &= T_{ini} = 300^\circ\text{C}, \forall x \in [0, e] \\ \underline{\text{à } t = 0} \quad \alpha(x,0) &= 0, \forall x \in [0, e] \end{aligned} \quad (4)$$

➤ Les conditions aux limites

$$\begin{aligned} \underline{\text{en } x = 0} \quad T(0,t) &= T_{p1}(t), \forall t > 0 \\ \underline{\text{en } x = e} \quad T(e,t) &= T_{p2}(t), \forall t > 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Dans ces expressions, ΔH_c représente l'enthalpie de cristallisation estimée à $40 \cdot 10^3$ (J/kg) par des mesures calorimétriques [5], ρ est la masse volumique du polymère estimée par des mesures PVT [2], f est le taux massique de fibres dans le composite et $\frac{\partial \alpha(x,t)}{\partial t}$ représente la cinétique de cristallisation. Cette dernière peut être estimée par la forme différentielle de l'équation de Nakamura [7][8] proposé par Patel [9].

3. Résultats et discussions

La préforme a été préparée à partir de trois plis de tissu de verre pour atteindre 50% en volume, puis fixée dans la cavité moulante. Un thermocouple de diamètre $80 \mu\text{m}$ a été placé à au centre de la pièce afin d'enregistrer l'évolution de la température au cours de la phase de refroidissement. Les granulés de PA 66 sont chauffés à $280 \text{ }^\circ\text{C}$ par l'appareil d'extrusion. Ensuite, le PA 66 fondu est envoyé sur le piston de transfert via l'extrudeuse. Ce piston assurera l'injection dans le moule dans une deuxième étape, moule qui aura été au préalable lui aussi chauffé à $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figure 5 présente l'évolution de la pression pendant la phase d'injection ainsi que celle de refroidissement. On observe une brusque augmentation des pressions dans la phase initiale qui marque l'arrivée de la résine à l'aplomb des capteurs. On peut noter le léger décalage en temps entre les deux capteurs lié au temps, pour la résine, de parcourir les 50 mm les séparant. Un peu avant 120 s la montée en pression se stabilise, ce qui marque la fin du remplissage qui a duré ici environ 75 s. Jusqu'à environ 250 s, les deux pressions mesurées évoluent en parallèles (ΔP constant à 3 bar), il s'agit d'un temps de maintien de la pression pour nous assurer de la bonne imprégnation des mèches de fibres constituant le renfort. Le refroidissement rapide est alors initié. Il est marqué par une chute de la pression causée par la diminution du volume spécifique de la matrice en raison de sa contraction thermique et de son retrait à la cristallisation.

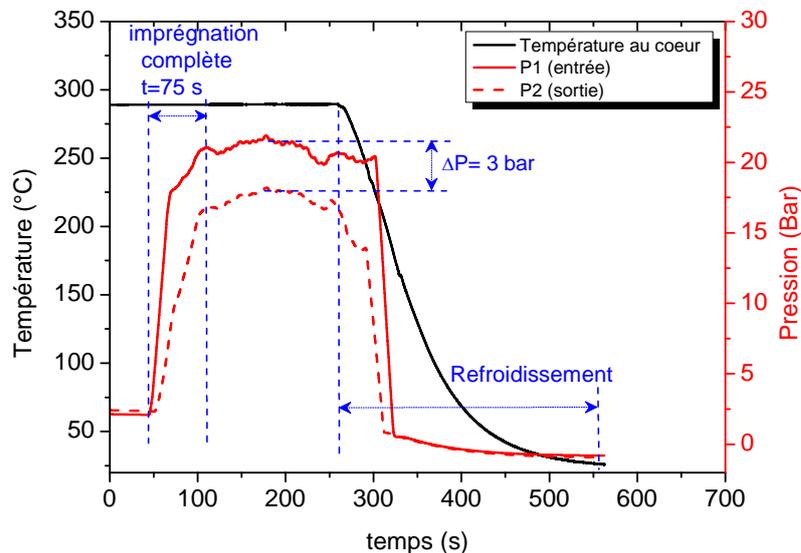


Figure 5 : Evolution de la pression durant le remplissage

Trois pièces ont été réalisées avec le même protocole expérimental et le même taux de fibres, mais le temps de maintien (entre la fin du remplissage et le début du refroidissement) a été modifié entre 0 et 4 min, ce qui permet de laisser plus ou moins se relaxer les chaînes du PA 66. Ce protocole expérimental a été appliqué pour vérifier si un effet du cisaillement sur la cinétique de cristallisation peut être observé à partir de sondes thermiques. La Figure 6 présente

les évolutions, en fonction du temps, du flux thermique identifié et de la dérivée de la température (vitesse de refroidissement) mesurée par le thermocouple placé à l'intérieur du composite. L'analyse de l'évolution du flux de chaleur (courbe noire), montre que le flux de chaleur augmente en raison de l'inertie du moule. Un double pic est observé à environ 100 s. Le premier est imputable à la cristallisation du PA66 (phénomène exothermique). Le second correspond à la poursuite de l'augmentation initiale du flux induit par le refroidissement. Après environ 120 s, le flux échangé diminue en raison de la température plus faible du moule et de la pièce. Ceci est validé par l'analyse de la vitesse de refroidissement de la pièce. Le premier pic correspond bien au premier ralentissement de la vitesse et refroidissement en raison de l'enthalpie de cristallisation. Et le second correspond à la diminution de la vitesse de refroidissement en raison de diminution de la qualité des échanges thermiques. Ces résultats sont également confirmés par une étude numérique (figure 7), des transferts de chaleur couplés à la cinétique de cristallisation suivant les équations des transferts de chaleur présentées précédemment.

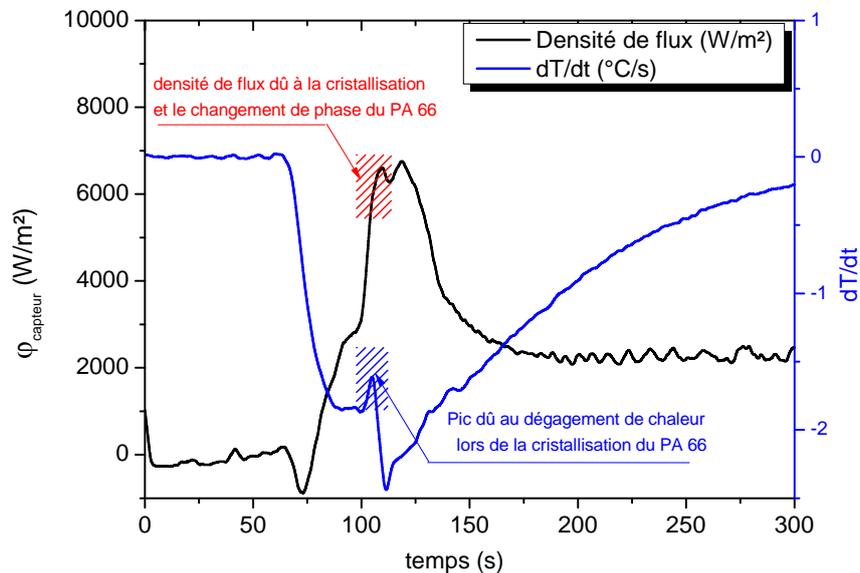


Figure 6 : Evolution de la densité de flux mesurée par le capteur de flux et l'évolution de la température mesurée par le thermocouple installé au centre de la pièce

Cette étude montre que l'évolution du flux de chaleur obtenue à partir de la simulation numérique présente bien le double pic. Celui-ci décroît jusqu'à s'annuler lorsque l'on diminue, en simulation, l'enthalpie de cristallisation.

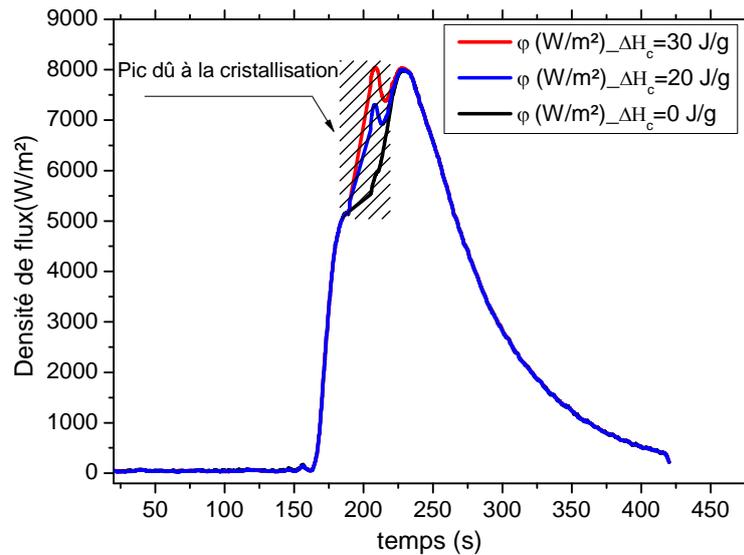


Figure 7 : Evolution de la densité de flux numérique pour différentes enthalpies de cristallisation

La Figure 8 présente l'évolution de la vitesse de refroidissement après différents temps de maintien (0, 2 et 4 min). Nous constatons que la cristallisation est toujours observée à environ 240 °C. On remarque également que la cristallisation n'est pas affectée par le temps de maintien puisque la cristallisation commence à la même température dans les trois cas. On peut supposer que dans les conditions d'imprégnation du renfort considérées, le cisaillement que peut engendrer les fibres sur le polymère en mouvement est négligeable ou bien que le temps de relaxation est très faible (ici la viscosité du polymère est faible en comparaison d'un polymère classique).

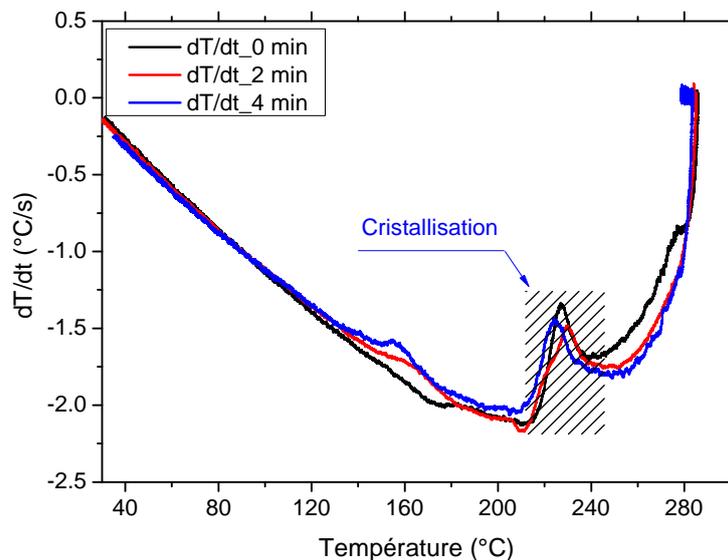


Figure 8 : Evolution de la vitesse de refroidissement à cœur de la pièce composite après différents temps de maintien

4. Conclusion

Cette étude porte sur l'analyse des transferts de chaleur au cours de l'élaboration des pièces composites thermoplastiques par le procédé RTM. Une unité d'injection et un moule spécifiquement instrumenté ont été employés. Tout d'abord, la phase d'imprégnation a été analysée grâce à deux capteurs de pression. La diminution de la pression lors de la phase de consolidation est due aux retraits thermiques et de cristallisation. Les transferts de chaleur et ainsi que leur couplage avec la cristallisation ont été analysés expérimentalement à l'aide d'un thermocouple placé dans la préforme et d'un capteur de flux de chaleur. Un double pic a été observé sur la courbe de flux de chaleur. Le premier est dû à l'énergie de cristallisation. Enfin, nous ne constatons pas de réponse thermique mesurable du possible cisaillement du polymère sur la cinétique de cristallisation. Un modèle numérique, déjà validé par ailleurs, confirme également les conclusions de l'étude numérique.

Références

- [1] G. Cazaux, L. Bizet, J. Bréard, M. Gomina, E. Syreko, S. Comma-Cardona, C. Binetruy, and G. Orange, "Permeability enhancement with different glass fiber quasi-ud structure arrangement for RTM-TP process," in *20 th International Conference on Composite Materials, "Copenhagen"*, 2015.
- [2] J. Faraj, B. Pigon, J. L. Bailleul, N. Boyard, D. Delaunay, and G. Orange, "Heat transfer and crystallization modeling during compression molding of thermoplastic composite parts," *Key Eng. Mater.*, vol. 651–653, pp. 1507–1512, 2015.
- [3] B. Pignon, X. Tardif, N. Lefèvre, V. Sobotka, N. Boyard, and D. Delaunay, "A new PvT device for high performance thermoplastics: Heat transfer analysis and crystallization kinetics identification," *Polym. Test.*, vol. 45, pp. 152–160, Aug. 2015.
- [4] R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay, and G. Régnier, "Analysis of the pressure effect on the crystallization kinetics of polypropylene: dilatometric measurements and thermal gradient modeling," *Macromol. Sci.*, vol. 40, pp. 297–314, 2001.
- [5] J. Faraj, N. Boyard, B. Pignon, J.-L. Bailleul, D. Delaunay, and G. Orange, "Crystallization kinetics of new low viscosity polyamides 66 for thermoplastic composites processing," *Thermochim. Acta*, vol. 624, pp. 27–34, 2015.
- [6] J. V. Beck, "Inverse heat conduction." 1985.
- [7] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano, "Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. I. Relationship Between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, pp. 1077–1091, 1972.
- [8] K. Nakamura, K. Katayama, and T. Amano, "Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. II. Consideration of the Isokinetic Condition," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, pp. 1031–1041, 1973.
- [9] R. M. Patel and J. E. Spruiell, "Crystallization Kinetics During Polymer Processing -Analysis of Available Approaches for Process Modeling," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, pp. 730–738, 1991.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour leur soutien dans le cadre du projet «TAPAS». Ils tiennent également à remercier l'entreprise Solvay pour nous avoir fourni les polymères utilisés dans cette étude ainsi que le pôle EMC2 pour son soutien.