

**CFA '18 LE HAVRE ■ 23-27 avril 2018**  
**14<sup>ème</sup> Congrès Français d'Acoustique**



**Suivi à haute température de propriétés ultrasonores d'une résine  
époxy en cours de polymérisation**

N. Ghodhbani, P. Marechal et H. Duflo  
LOMC, Normandie Univ, LE HAVRE, CNRS, 75 rue Bellot, 76600 Le Havre, France  
pierre.marechal@univ-lehavre.fr

Dans cette étude, le suivi ultrasonore de propriétés en temps réel est étudié pour quantifier les changements de propriétés physiques et mécaniques lors de la fabrication de structures composites. Ainsi, une méthode expérimentale de caractérisation en transmission a été développée dans le but de caractériser une réaction de polymérisation à haute température et d'évaluer la sensibilité en température du matériau viscoélastique résultant. Dans un premier temps, le suivi ultrasonore de propriétés d'une résine thermodurcissable est effectué dans un dispositif reproduisant les conditions expérimentales de fabrication d'un matériau composite avec un procédé dit RTM, c'est-à-dire une polymérisation isotherme à  $T = 160^{\circ}\text{C}$ . Pendant ce durcissement, la résine passe de son état liquide visqueux initial à un état solide viscoélastique final. Entre ces états, on observe un stade de transition vitreux, au cours duquel les propriétés physiques changent fortement, c'est-à-dire une augmentation de la vitesse ultrasonore jusqu'à sa valeur stable et une augmentation transitoire de l'atténuation ultrasonore marquant le passage dit de transition vitreuse. Dans un second temps, l'inspection par ultrasons de la résine thermodurcissable est effectuée pendant un processus de chauffage et de refroidissement pour étudier la sensibilité à la température après le durcissement. Ce type de caractérisation conduit à identifier la dépendance aux propriétés ultrasonores avant, pendant et après la température de transition vitreuse  $T_g$ . Finalement, cette étude est composée de deux parties complémentaires: la première est utile pour l'optimisation du durcissement, tandis que la seconde permet la caractérisation viscoélastique lors d'un recuit à l'issue de la fabrication, dans une plage de température incluant la température de transition vitreuse.

## 1 Introduction

La fabrication de matériaux composites à matrice polymère est fréquemment réalisée avec des procédés de moulage spécifiques. Parmi ceux mis en œuvre dans le domaine aéronautique, les composites en fibres de carbone et matrices en époxy sont les plus couramment utilisés et permettent d'obtenir une bonne résistance aux sollicitations mécaniques et thermiques. L'utilisation de transducteurs ultrasonores pour surveiller en temps réel la variation des propriétés physiques et mécaniques lors de la fabrication, en cours de fonctionnement et jusqu'à la ruine fait l'objet de nombreux travaux [1-5]. Au moyen de différentes méthodes d'évaluation non destructive, les propriétés ultrasonores telles que la vitesse et l'atténuation peuvent être reliées aux propriétés élastiques des matériaux. A titre d'exemple, on peut citer la corrélation entre les propriétés viscoélastiques et la fraction volumique de porosité [6-9] et le suivi des propriétés ultrasonores lors de la fabrication des composites par le procédé RTM (Resin Transfer Molding) [10]. De fait, l'instrumentation ultrasonore peut s'adapter à des applications et procédés de fabrication industriels. Plus précisément, le suivi de polymérisation a fait l'objet de nombreuses études [11-16], mais rares sont celles qui ont lié les propriétés ultrasonores et les caractéristiques chimiques [17-20]. Pour l'analyse et la caractérisation d'échantillons, les méthodes usuelles intègrent la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [21-22], l'analyse diélectrique ou encore l'analyse mécanique dynamique à basse fréquence [23-24]. Ces différentes études ont montré que les transformations de phase (transition vitreuse, début de réticulation, vitesse de réaction, etc.) peuvent être liées de façon pertinente aux paramètres ultrasonores. Plus particulièrement, l'évolution de ces derniers en cours de polymérisation permet d'identifier la cinétique de réaction telle que celle décrite par le modèle de Kamal et Sourour [25-26].

Dans cette étude, nous proposons une méthode pour la caractérisation ultrasonore des résines thermodurcissables. La première partie traite du suivi de propriétés ultrasonores pendant une polymérisation en conditions opérationnelles, permettant l'identification des différentes étapes de transformation associées [27]. Une seconde partie vient compléter l'analyse des données ultrasonores avec une caractérisation post-polymérisation de la résine durcie [28], conduisant en particulier à l'identification de la température de transition vitreuse du polymère durci.

## 2 Suivi de polymérisation à haute température

### 2.1 Contexte

Le procédé de fabrication RTM est représenté sur la Figure 1. Les tissus de fibres sont placés entre le moule et le contre-moule. Ils sont ensuite imprégnés lors de l'injection et de l'écoulement de la résine à l'état liquide. Comme illustré, la surveillance par ultrasons peut être intégrée à l'extérieur du moule et fournir des informations sur les propriétés viscoélastiques internes et la cinétique de réaction. En principe, un seul transducteur ultrasonore peut être utilisé en émission-réception. Une telle configuration, bien qu'elle soit simple à mettre en œuvre, pose problème pour l'identification et l'analyse des échos. Aussi, pour des raisons pratiques, la configuration en transmission [29-30] choisie dans cette étude nécessite deux transducteurs, l'un émetteur, l'autre récepteur (Figure 1). De plus, cette configuration a l'avantage d'améliorer le rapport signal sur bruit et de s'adapter aux conditions réelles liées au processus, mais apporte des contraintes supplémentaires en terme de mise en œuvre (collage et parallélisme).

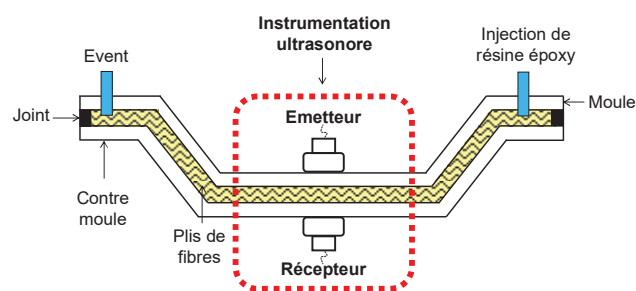


Figure 1: Vue schématique du procédé de fabrication RTM (Resin Transfer Molding) et de la configuration en transmission des transducteurs associée.

Dans ce procédé de fabrication, la polymérisation est accélérée par une température élevée, typiquement entre  $150$  et  $200^{\circ}\text{C}$ . Aussi, les transducteurs ultrasonores utilisés doivent supporter de telles températures. Ceux trouvés dans le commerce ont été qualifiés jusqu'à  $180^{\circ}\text{C}$  et conçus en intégrant une ligne à retard en acier, contraignant de fait à une configuration expérimentale en transmission afin d'éviter le recouvrement d'échos.

## 2.2 Dispositif expérimental

Pour l'émission et la réception des signaux ultrasonores à température élevée, des transducteurs spécifiques aux hautes températures ont été utilisés. Comme illustré par la Figure 2, les lignes à retard intégrées en acier induisent une configuration à cinq couches, et le traitement des signaux doit être adapté en conséquence, en prenant en compte la sensibilité à la température des lignes de retard, ainsi que celle des blocs d'aluminium constituant le moule.

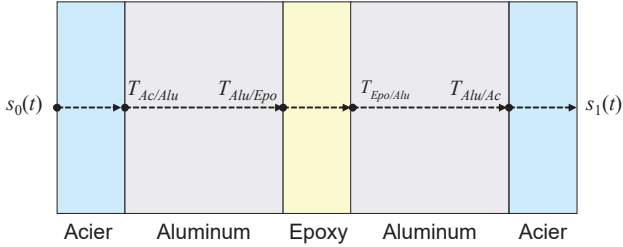


Figure 2: Transmission de l'impulsion ultrasonore  $s_0(t)$  au travers d'une structure constituée de cinq couches (Ac/Alu/Epo/Alu/Ac) résultant dans un signal  $s_1(t)$ .

Sur la base de travaux préliminaires, la caractérisation initiale des couches métalliques (moule, contre-moule et lignes à retard) conduit à l'expression des variables compensées en température, à la fois pour les temps de vol ( $\delta t_{Alu}$ ,  $\delta t_{Ac}$ ) et pour les atténuations ( $\delta \alpha_{Alu}$ ,  $\delta \alpha_{Ac}$ ):

$$\begin{cases} \tau_{ref} = \frac{d_{Epo}}{c_{Epo,ref}} + \delta t_{Alu} + \delta t_{Ac} \\ \alpha_{ref} = \alpha_{Epo,ref} + \delta \alpha_{Alu} + \delta \alpha_{Ac} \end{cases} \quad (1)$$

En conséquence, les propriétés ultrasonores de vitesse et d'atténuation dans la résine époxy ( $c_{Epo}$ ,  $\alpha_{Epo}$ ) s'écrivent:

$$\begin{cases} c_{Epo} = \frac{d_{Epo}}{\tau_{ref} - \Delta t_1} \\ \alpha_{Epo} = \alpha_{ref} - \frac{1}{d_{Epo}} \ln \left( \frac{\max(s_1)}{\max(s_{1,ref})} \frac{1}{|T|} \right) \end{cases} \quad (2)$$

où  $T$  est le coefficient de transfert, dépend des propriétés instantanées des matériaux constituant la structure étudiée (Figure 2) et s'écrit:

$$T = \frac{T_{Ac/Alu} T_{Alu/Epo} T_{Epo/Alu} T_{Alu/Ac}}{T_{Ac/Alu,ref} T_{Alu/Epo,ref} T_{Epo/Alu,ref} T_{Alu/Ac,ref}} \quad (3)$$

L'algorithme de calcul itératif du coefficient de transfert  $T$  (équation (3)) est détaillé dans la Figure 3 suivante. On suppose une faible variation des propriétés (fonctions continues et échantillonnages suffisants) entre deux dates d'acquisition successives  $t_{acq}(n)$  et  $t_{acq}(n-1)$ . Cette procédure permet une convergence rapide en quelques itérations de l'estimation du coefficient de transfert  $T(n)$ , et de la vitesse et de l'atténuation dans la résine époxy ( $c_{Epo}(n)$ ,  $\alpha_{Epo}(n)$ ) pour une date d'acquisition  $t_{acq}(n)$  sur la base de celles déterminées antérieurement  $t_{acq}(n-1)$ .

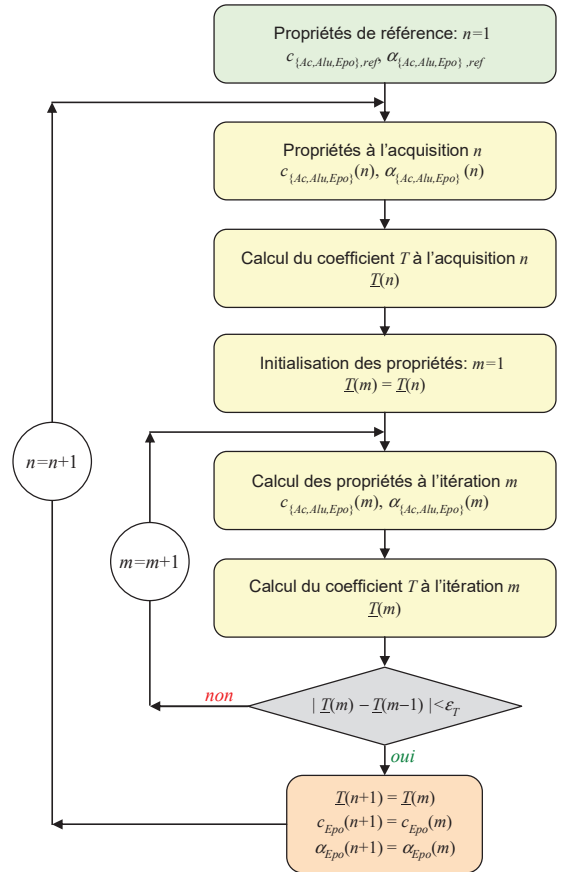


Figure 3: Algorithme itératif de calcul du coefficient de transfert  $T$  (équation (3)) et des propriétés ultrasonores de la résine époxy ( $c_{Epo}$ ,  $\alpha_{Epo}$ ) au cours du suivi de propriétés.

## 2.3 Résultats

Des transducteurs haute température centrés à 4 MHz avec une bande passante relative de 100%, sont utilisés, l'un émettant une impulsion, l'autre étant récepteur. Ils sont disposés de part et d'autre de la structure étudiée (Figure 2). La température du moule évolue rapidement de 80°C initialement à 160°C finalement (Figure 4). Les signaux acquis toutes les minutes permettent de suivre l'évolution des échos transmis. Des changements importants sont nettement visibles, non seulement du fait de la polymérisation de la résine époxy, mais aussi en raison des couches métalliques accolées, i.e. l'aluminium et l'acier.

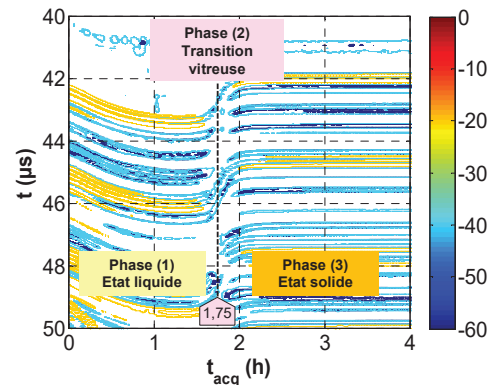


Figure 4: Variations des amplitudes et temps de vol de signaux transmis en cours de polymérisation d'une résine époxy RTM6 via des transducteurs à haute température.

Afin d'extraire les propriétés ultrasonores intrinsèques de la résine époxy lors de la polymérisation (Figure 4), les écarts liés aux couches externes environnantes sont donc corrigés (équation (1)). Via l'équation (2), la vitesse et l'atténuation dans la résine époxy RTM6 ( $c_{Epo}(n)$ ,  $\alpha_{Epo}(n)$ ) sont alors calculées en cours de polymérisation (Figure 5). Sur la Figure 5 (a), la vitesse ultrasonore (courbe en rouge) est légèrement sensible dans la phase liquide. La polymérisation commence entre  $t_{acq} = 0$  et 0,25 h, et la vitesse augmente en conséquence. Entre  $t_{acq} = 0,25$  et 1,25 h, l'effet de la température supérieure à 140°C se fait sentir, entraînant une variation de  $c_{Epo}$  à la baisse, qui prédomine alors sur l'augmentation liée à la polymérisation. Cette tendance est observée jusqu'à  $t_{acq} = 1,25$  h, date à laquelle la température se stabilise, et la polymérisation se déroule alors rapidement pour se terminer 1 h plus tard, à  $t_{acq} \approx 2,25$  h. Lorsque la température (courbes en bleu) atteint 160°C, la vitesse ultrasonore augmente fortement de 1300 m/s pour indiquer la phase de transition vitreuse. A partir d'un temps d'acquisition  $t_{acq} \approx 2,25$  h, la vitesse ultrasonore reste constante dans la phase de saturation solide. Sur la Figure 5 (b), l'atténuation augmente avec la température au cours de la phase liquide. Le domaine de transition vitreuse est caractérisé par une grande variation de l'atténuation par rapport au temps d'acquisition. Dans ce domaine, le pic d'atténuation atteint son maximum à  $t_{acq} \approx 1,75$  h. La phase de saturation solide est caractérisée par une stabilisation de l'atténuation en fonction de la température observée là aussi à partir de  $t_{acq} \approx 2,25$  h.

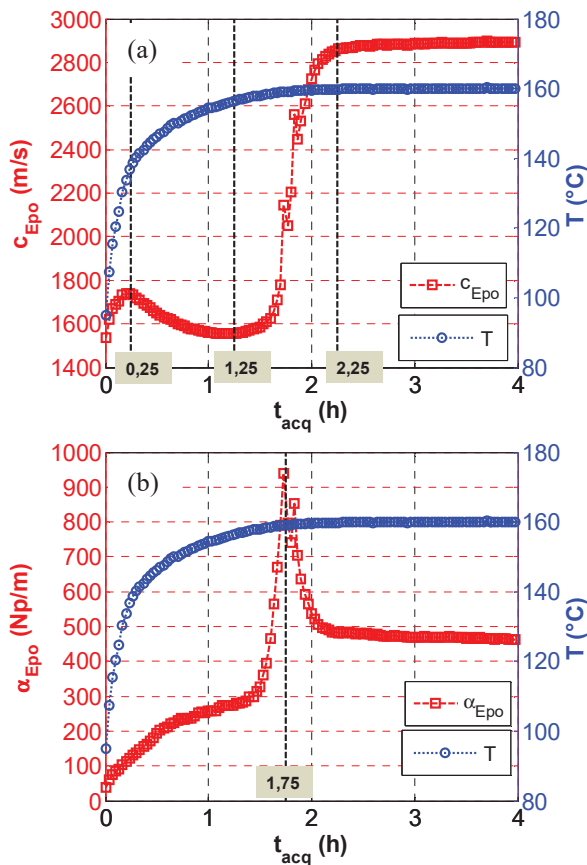


Figure 5: Variation des propriétés ultrasonores pendant la polymérisation: (a) vitesse  $c_{Epo}$  (m/s) et (b) atténuation  $\alpha_{Epo}$  (Np/m) d'une résine époxy RTM6 en fonction de la date d'acquisition  $t_{acq}$  (h) et de la température de consigne  $T$  (°C) (marqueurs  $\circ$  bleus).

## 3 Caractérisation post-cuisson

### 3.1 Transition vitreuse

Dans cette partie, on s'intéresse à la transformation thermique de la résine époxy RTM6 durcie. Les propriétés ultrasonores de l'époxy durci sont suivies au cours d'une montée en température de 20 à 180°C. La Figure 6 illustre la variation de la vitesse ultrasonore et de l'atténuation ( $c_{Epo}$ ,  $\alpha_{Epo}$ ) en fonction de la date d'acquisition  $t_{acq}$  (h) (marqueurs  $\square$  rouges) et la montée en température associée  $T$  (°C) (marqueurs  $\circ$  bleus). Trois zones sont identifiables, la première apparaît jusqu'à  $t_{acq} \approx 0,1$  h où la sensibilité des paramètres ultrasonores avec la température est faible vu que l'échantillon est initialement à la température ambiante avec une différence entre la température du four et celle de l'échantillon pendant le chauffage. Dans la deuxième partie comprise entre  $t_{acq} \approx 0,1$  et 0,6 h, les propriétés ultrasonores sont fortement sensibles à la température. Dans cette zone de transition, la vitesse ultrasonore (Figure 6 (a)) diminue progressivement et montre une inflexion à la date  $t_{acq} \approx 0,4$  h. A cette même date, l'atténuation ultrasonore (Figure 6 (b)) présente un pic correspondant à la température de transition vitreuse identifiée à  $T_g = 136^\circ\text{C}$ . La troisième partie est comprise entre  $t_{acq} \approx 0,6$  et 1,6 h. Dans cette zone, les variations de la vitesse et de l'atténuation de la résine ( $c_{Epo}$ ,  $\alpha_{Epo}$ ) diminuent progressivement, jusqu'à ce que la température se stabilise et s'uniformise à cœur, et conduise à l'équilibre.

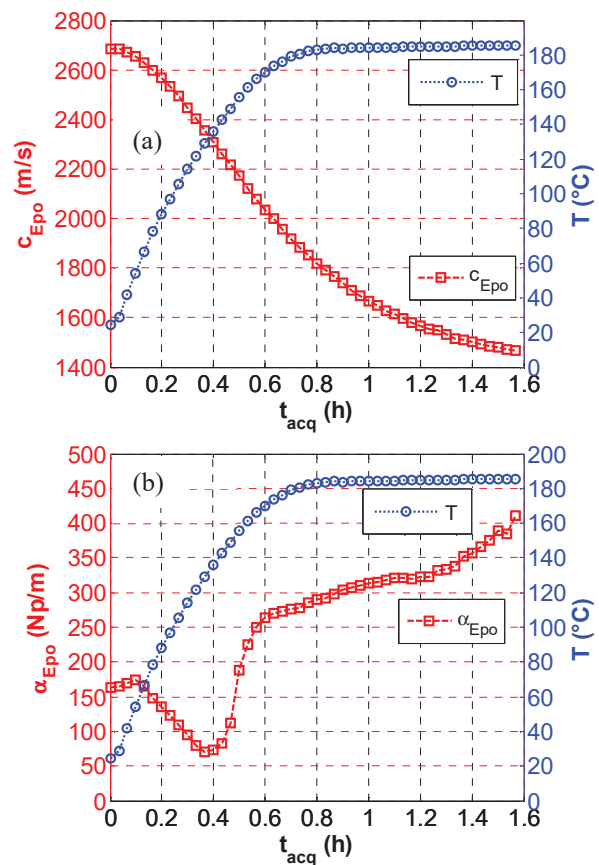


Figure 6: Identification de la transformation thermique dans un époxy durci RTM6 pendant un cycle de chauffage entre 20 et 180°C : (a) vitesse  $c_{Epo}$  (m/s) et (b) atténuation  $\alpha_{Epo}$  (Np/m) d'une résine époxy RTM6 en fonction de la date d'acquisition  $t_{acq}$  (h) et de la température de consigne  $T$  (°C) (marqueurs  $\circ$  bleus).

### 3.2 Discussion

Le dispositif expérimental développé a permis de proposer une solution pour travailler avec les capteurs à haute température avec lignes à retard intégrées. La caractérisation post-cuisson et l'étude de sensibilité en température ont mis en évidence les propriétés du polymère durci, en particulier sa température de transition vitreuse. En perspective, ces premiers résultats mériteraient d'être développés et approfondis avec une approche intégrant l'inertie thermique avec les transferts et stockages inhérents à la configuration étudiée. En particulier, une étude des propriétés ultrasonores de la résine est à envisager sur un cycle de température incluant la transition vitreuse. Enfin, les aspects de dispersion fréquentielle pourraient aussi être étudiés comme cela a été montré dans des travaux connexes [20, 27-28].

### 4 Conclusion

Cette étude a permis de suivre expérimentalement les propriétés ultrasonores d'une résine époxy  $\{c_{Epo}, \alpha_{Epo}\}$  en cours de polymérisation à haute température. Une procédure évolutive a été mise en place à partir des propriétés mesurées en référence, i.e.  $\{c_{Epo,ref}, \alpha_{Epo,ref}\}$ . Les propriétés ultrasonores évolutives du moule en aluminium  $\{c_{Alu}, \alpha_{Alu}\}$ , et des lignes à retard en acier  $\{c_{Ac}, \alpha_{Ac}\}$ , ont été intégrées dans un coefficient de transfert  $\underline{T}$ , compensant ainsi les variations induites par cet environnement. Le coefficient de transfert  $\underline{T}$  a ainsi été déterminé sous une forme analytique et via une procédure d'optimisation itérative basée sur une approche inverse. La détermination des propriétés de référence a été effectuée avec les différentes méthodes temporelles et l'influence de la technique d'estimation a également été étudiée pour tenir compte de la distorsion de l'écho. Les propriétés ultrasonores dans l'époxy ont finalement été calculées avec un estimateur temporel basé sur la corrélation. La deuxième partie de cette étude a été consacrée à la caractérisation post-cuisson des propriétés ultrasonores  $\{c_{Epo}, \alpha_{Epo}\}$  de cette même résine époxy RTM6 à haute température. Les transformations de phases et thermiques ont été observées, conformément aux résultats attendus.

### Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier C. Leber, L. Bizet et J. Bréard de la plateforme technologique "Mécanique des Systèmes Composites" développée en Région Normandie.

### Références

- [1] I. Ammar-Khodja, C. Marais, C. Picard, M. Fois, A.S. Goubet, Comprehensive investigation on thermal degradation combined effects in aged woven carbon fibers/epoxy matrix composite laminates, in *Proceedings of the 15th International Congress on Composite Materials*, 2005.
- [2] Y. Gélébart, H. Duflo, J. Duclos, Air coupled lamb waves evaluation of the long-term thermo-oxidative ageing of carbon-epoxy plates, *NDT&E Int.*, **40**, 29-34, 2007.
- [3] C. Bois, P. Herzog, C. Hochard, Monitoring a delamination in a laminated composite beam using in-situ measurements and parametric identification, *J. Sound Vib.*, **299**, 786-805, 2007.
- [4] W. Yan, J. Cai, W. Che, An electro-mechanical impedance model of a cracked composite beam with adhesively bonded piezoelectric patches, *J. Sound Vib.* **330**, 287-307, 2011.
- [5] P. Selva, O. Cherrier, V. Budinger, F. Lachaud, J. Morlier, Smart monitoring of aeronautical composites plates based on electromechanical impedance measurements and artificial neural networks, *Eng. Struct.*, **56**, 794-804, 2013.
- [6] I. Daniel, S. Wooh, I. Komsky, Quantitative porosity characterization of composite materials by means of ultrasonic attenuation measurements, *J. Nondestructive Evaluation*, **11**, 1-8, 1992.
- [7] H. Jeong, D. Hsu, Experimental analysis of porosity-induced ultrasonic attenuation and velocity change in carbon composites, *Ultrasonics*, **33**, 195-203, 1995.
- [8] V.J. Pinfield, R.E. Challis, R.A. Smith, A comparison of stochastic and effective medium approaches to the backscattered signal from a porous layer in a solid matrix, *J. Acoust. Soc. Am.*, **130**, 122-134, 2011.
- [9] N.T. Duong, J. Duclos, P. Pareige, A. Baillard, Determination of acoustic attenuation in composites by the time frequency method, *Acta Acustica united with Acustica*, **103**, 917-925, 2017.
- [10] E. Schmachtenberg, J.S. zurHeide, J. Töpker, Application of ultrasonics for the process control of Resin Transfer Moulding (RTM), *Polymer Testing*, **24**, 330-338, 2005.
- [11] E.P. Papadakis, Monitoring the moduli of polymers with ultrasound, *J. Appl. Phys.*, **45**, 1218-1222, 1974.
- [12] A. Lindrose, Ultrasonic wave and moduli changes in a curing epoxy resin, *Exp. Mech.*, **18**, 227-232, 1978.
- [13] S. Rokhlin, D. Lewis, K. Graff, A. Laszlo, Real-time study of frequency dependence of attenuation and velocity of ultrasonic waves during the curing reaction of epoxy resin, *J. Acoust. Soc. Am.*, **79**, 1786-1793, 1986.
- [14] R. Challis, T. Alper, R. Cocker, A. Holmes, J. White, Ultrasonic absorption and velocity dispersion measurements in thin adhesive layers, *Ultrasonics*, **29**, 22-28, 1991.
- [15] D. Sidebottom, Ultrasonic measurements of an epoxy resin near its sol-gel transition, *Phys. Rev. E*, **48**, 391-399, 1993.
- [16] B. Faiz, G. Maze, D. Decultot, A. Moudden, E. Aassif, M. Ezzaidi, Ultrasonic characterization of the quality of an epoxy resin polymerization, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control*, **46**, 188-196, 1999.
- [17] R.E. Challis, R.J. Freemantle, R.P. Cocker, D.L. Chadwick, D.J. Dare, C. Martin, A. Mahendrasingam, W. Fuller, Ultrasonic measurements related to evolution of structure in curing epoxy resins, *Plastics, Rubber and Composites*, **29**, 109-118, 2000.

- [18] F. Lionetto, A. Maffezzoli, Monitoring the cure state of thermosetting resins by ultrasound, *Materials*, **6**, 3783-3804, 2013.
- [19] L. Xia, L. Zuo, S. Zha, S. Jiang, R. Guan, D. Lu, Kinetic research on low-temperature cure of epoxy adhesive, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **50**, 255-264, 2014.
- [20] N. Ghodhbani, P. Maréchal, H. Duflo, Ultrasound monitoring of the cure kinetics of an epoxy resin: Identification, frequency and temperature dependence, *Polymer Testing*, **56**, 156-166, 2016.
- [21] R.B. Prime, Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction, *Polymer Engineering & Science*, **13**, 365-371, 1973.
- [22] R. Hardis, J.L. Jessop, F.E. Peters, M.R. Kessler, Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA, *Composites Part A*, **49**, 100-108, 2013.
- [23] F. Lionetto, A. Maffezzoli, Relaxations during the postcure of unsaturated polyester networks by ultrasonic wave propagation, dynamic mechanical analysis, and dielectric analysis, *Journal of Polymer Science Part B*, **43**, 596-602, 2005.
- [24] J. Mc Hugh, Ultrasound technique for the Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of polymers, Ph.D Thesis, Technische Universität Berlin, 2008.
- [25] M.R. Kamal, Thermoset characterization for moldability analysis, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 231-239, 1974.
- [26] S. Sourour, M.R. Kamal, Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics, *Thermochim. Acta*, **14**, 41-59, 1976.
- [27] N. Ghodhbani, P. Maréchal, H. Duflo, Real-time polymerization monitoring of a thermosetting resin around its glassy transition temperature, *Proc. Mtgs. Acoust.*, **26**, 045004, 2016.
- [28] N. Ghodhbani, P. Maréchal, H. Duflo, Curing and post-curing viscoelastic monitoring of an epoxy resin, *Physics Procedia*, **70**, 106-109, 2015.
- [29] S. Wei, Z. Yunsheng, M. Jones, Using the ultrasonic wave transmission method to study the setting behavior of foamed concrete, *Constr. Build. Mater.*, **51**, 62-74, 2014.
- [30] G. Trtnik, G. Turk, F. Kavčič, V.B. Bosiljkov, Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste, *Cement and Concrete Research*, **38**, 1336-1342, 2008.