

**Titre:** Développement d'outils de prévision de la porosité résiduelle  
d'origine chimique destinés à l'optimisation des paramètres de  
fabrication de pièces composites structurales en RTM

**Auteur:** Cédric Pupin

**Date:** 2017

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Pupin, C. (2017). Développement d'outils de prévision de la porosité résiduelle  
d'origine chimique destinés à l'optimisation des paramètres de fabrication de  
pièces composites structurales en RTM [Ph.D. thesis, École Polytechnique de  
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2685/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/2685/>

**Directeurs de recherche:** Annie Ross, Charles Dubois, & Edu Ruiz

**Programme:** Génie mécanique

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'OUTILS DE PRÉVISION DE LA POROSITÉ RÉSIDUELLE  
D'ORIGINE CHIMIQUE DESTINÉS À L'OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE  
FABRICATION DE PIÈCES COMPOSITES STRUCTURALES EN RTM

CÉDRIC PUPIN

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR  
(GÉNIE MÉCANIQUE)

JUILLET 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

DÉVELOPPEMENT D'OUTILS DE PRÉVISION DE LA POROSITÉ RÉSIDUELLE  
D'ORIGINE CHIMIQUE DESTINÉS À L'OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE  
FABRICATION DE PIÈCES COMPOSITES STRUCTURALES EN RTM

présentée par : PUPIN Cédric

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. GOSELIN Frédéric, Doctorat, président

M. RUIZ Eduardo Antonio Julian, Ph. D., membre et directeur de recherche

Mme ROSS Annie, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. DUBOIS Charles, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. VIRGILIO Nick, Ph. D., membre

M. LEBRUN Gilbert, Ph. D., membre externe

## DÉDICACE

*« Il est un peu juste ! »*

*-Kriss, courant XXI<sup>e</sup> siècle-*

*« C'est parce qu'il a des problèmes de difficulté. »*

*-Eguil, 2 secondes après-*

## REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier le professeur Annie Ross d'avoir encadré les trois premières années de mon projet doctoral puis de l'avoir co-encadré jusqu'à son terme. Merci d'avoir toujours été disponible et à l'écoute et d'avoir maintenu le cap de notre bateau qui parfois prenait l'eau. Son esprit d'analyse et ses précieux conseils m'ont permis d'apporter la rigueur scientifique nécessaire à ce genre de projet. Merci au professeur Ruiz de m'avoir confié ce projet qui m'a permis de développer de nombreuses connaissances dans un domaine passionnant qui m'était à l'époque peu connu. Merci de m'avoir montré à passer au-dessus des difficultés et à persévérer. Sa vision de la recherche m'a sans aucun doute permis d'apprendre à mener mes propres idées à maturation. Merci au professeur Charles Dubois pour les discussions concernant la physique et la chimie. Ses connaissances m'ont permis de conforter nombre d'idées qui nécessitaient des compétences hors de mon champ de connaissance à l'époque.

Je voudrais remercier mes compagnons de route. D'abord les anciens, qui m'ont permis de m'intégrer dans le laboratoire : Amir Ershad Fanaei, Émilie Charrette, Audrey Favre, Nicolas Vernet, Philippe Causse, Julian Gutiérrez, Christophe Ravey et surtout Vincent Shebib Loïselle qui fait passer MacGyver pour un bricoleur du dimanche. Et les nouveaux, qui ont permis de faire que ces quatre années et quelques se soient faites dans la joie et la bonne humeur, Joffrey Renaud (même s'il est un ancien), Maria Benavente, Alice Courtois, Alessandro Scola, Hubert Courteau-Godmaire et Grégory Martinez. Merci également aux membres permanents pour leur aide et leur soutien : Catherine Billotte-Cabre, Edith-Roland Fotsing, Sahar Nouri. Un merci tout spécial à Christian-Charles Martel pour avoir fabriqué mes montages et réparé le matériel qui quelquefois a souffert de manipulations un peu rudes. Sans oublier les personnes du Lava : François Horel, Samy Geronymos, Marion Cossin, Florent Pichard et Elsa Piollet.

Un grand merci à tous les stagiaires qui ont contribué à ces travaux : Manuel Emilio Ponce Julien, Maria Terradez, Julie Hemmer, Simon Dubois, Thomas Sporn, Diunisiu Trombetta, Noëlig Dagorn et Marwan Aït Omar.

Je remercie tous les organismes qui ont contribué financièrement ou matériellement à ces travaux ainsi que le personnel du partenaire industriel et de ses sous-traitants avec qui j'ai le plaisir de travailler : Jean-Christophe Rietsch, Philippe Bricourt, Christophe Ravey (encore lui !), Nicolas Droz, Erwan Camus, Philippe Gallois, Bruno Dambrine, Patrick Henrat, Christian Budnik et

Ludovic Molliex du groupe Safran. Alexandre Ferreira Benevides, Hugo Delage et Marie-Christine Dion, Mathieu Langlois, Patrice Nault et Samuel Bourdon d'ERFT Composites.

Enfin un énorme merci à ma famille et mes proches pour leur support au quotidien.

## RÉSUMÉ

L'utilisation des matériaux composites est en constante augmentation depuis les 40 dernières années en particulier dans tous les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial, notamment pour la fabrication de pièces structurales. Le moulage par transfert de résine (RTM) est un procédé de fabrication qui consiste à injecter de la résine liquide dans un renfort fibreux placé à l'intérieur d'un moule rigide et fermé. Un des inconvénients majeurs de la fabrication avec le procédé RTM est la présence de porosités dans les pièces finales. Ces porosités sont d'origine mécanique (emprisonnement d'air lors de l'imprégnation du renfort fibreux) ou d'origine chimique (volatilisation d'espèces chimiques lors de la cuisson de la pièce).

La présente thèse porte sur l'étude de la formation de porosités d'origine chimique dans deux résines thermodurcissables utilisées par le partenaire industriel SAFRAN pour la fabrication de pièces composites structurales. Un des problèmes majeurs des pièces fabriquées en RTM est la présence de porosités dans la structure finale. Celles-ci causent un problème de respect du cahier des charges, mais surtout une diminution des caractéristiques mécaniques de la pièce par rapport à celles calculées pendant la phase de conception. Ces travaux de recherche ont pour but de développer des modèles phénoménologiques, ou du moins des moyens de prévision de la porosité, dont les paramètres seront déterminés de manière simple et rapide par les ingénieurs des services R&D. Ces outils de prévision de la porosité permettront d'obtenir des pièces conformes au cahier des charges et de développer des outillages de fabrication non surdimensionnés comme cela est souvent le cas à l'heure actuelle.

Pour ce faire, deux résines différentes ont été étudiées : une résine époxy et une résine phénolique. Comme ces deux résines ont des systèmes de polymérisation différents, ces travaux proposent deux moyens de prévision de la porosité différents, adaptés à chacune des résines. En premier lieu, des études rhéocinétiques ont été faites sur chacune des résines. Par la suite, des analyses ont été faites en TGA sur les résines afin de quantifier la quantité de gaz libérée et de comprendre la manière dont ils sont générés. Enfin, des expérimentations de polymérisation de résine ont été faites dans les mêmes conditions de fabrication qu'une pièce en RTM afin d'observer le phénomène de nucléation/dissolution, l'influence de la température, l'influence de la pression, ainsi que l'influence du taux de conversion. Ces observations ont été faites à l'aide d'un moule RTM de laboratoire équipé d'une vitre qui permet ainsi une observation en temps

réel. Enfin, les données récoltées et les observations faites lors des points précédents ont permis d'établir des moyens de contrôle de la porosité en tenant compte des paramètres de fabrication que sont le temps, la température et la pression.

Cette thèse contient trois articles de revues scientifiques. Le premier article concerne la première phase du projet qui porte sur l'étude et la compréhension de la formation de porosités dans une résine époxy destinée à la fabrication de pièces structurales carbone/époxy. La nucléation des bulles, déclenchée par la fonte du durcisseur, est observée à l'aide d'un moule RTM de laboratoire instrumenté et équipé d'une caméra. L'évolution de ces bulles est observée de la nucléation jusqu'à la fin de la polymérisation. Une première série d'expériences de polymérisation de la résine dans des conditions similaires au RTM à pression atmosphérique a permis de mettre en évidence les points suivants :

- une pression de consolidation de 345 kPa dans le moule pendant toute la cuisson est suffisante pour garder tous les gaz dissous dans la résine. Il en résulte une pièce exempte de porosités.
- une pression de 345 kPa appliquée après nucléation, c'est-à-dire après l'apparition des bulles, permet de dissoudre tous les gaz dans la résine. Il en résulte une pièce exempte de porosités.

Une deuxième série d'expériences de polymérisation de la résine dans des conditions semblables au RTM à pression cyclique (0 à 345 kPa) a permis de mettre en évidence les points suivants :

- un relâchement de la pression en cours de cuisson conduit à la formation de bulles, même si celles-ci ont été dissoutes précédemment.
- la pression n'a plus aucun effet sur la dissolution/nucléation de bulles à partir d'environ 93% de polymérisation, ce qui est très proche du point de gel mesuré en rhéologie à 94% de polymérisation.

Il résulte de ceci que le point de gel de la résine, considéré ici comme le croisement des modules de conservation et de perte ( $\tan \delta = 1$ ), est un point critique quant à l'influence de la pression sur le comportement des bulles/porosités. Passé ce point, la pression ne permet plus de dissoudre les bulles/porosités formées lors de la polymérisation. La connaissance de ce point critique permettra au partenaire industriel de dimensionner le système de chauffage du moule et le système



d'application de la pression de consolidation de telle sorte qu'aucune partie de la pièce ne soit isolée de la pression avant d'avoir passé le point critique.

La deuxième phase du projet, décrite dans le deuxième article, porte sur la modélisation de la formation de bulles/porosités dans la résine époxy étudiée dans la phase précédente. Ce modèle est basé sur les phénomènes de solubilité et de diffusion. Le modèle mathématique proposé est basé sur des modèles de la littérature, avec une contribution sur l'expression de la quantité d'espèce chimique volatile dans la résine et l'expression du coefficient de diffusion. Des résultats numériques à pression atmosphérique et avec une pression cyclique sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus dans la phase précédente. Cette comparaison montre une bonne concordance entre les résultats numériques et expérimentaux. L'outil numérique proposé dans ce travail peut être couplé à un outil de modélisation de procédé de cuisson de pièce pour apporter une solution très utile pour la prédiction de la formation de porosité par volatilisation pendant la cuisson de pièces composites.

La dernière phase de ce projet de recherche, dont les travaux sont décrits dans le troisième article, porte sur l'étude et la compréhension de la formation de porosités dans une résine phénolique destinée à la fabrication de pièces structurales carbone/phénolique. Cette étude a permis la création d'un abaque permettant de choisir les paramètres de fabrication en fonction du taux de porosité final souhaité dans la pièce. Ces porosités sont nécessaires dans les applications ablatives aérospatiales pour évacuer les gaz liés à la carbonisation. Deux observations majeures ont été faites lors d'essais préliminaires :

- les porosités apparaissent après le point de gel
- le dégazage de la résine pendant la cuisson permet de réduire la quantité de porosités

Ces observations indiquent que le modèle développé dans la deuxième phase du projet ne peut être utilisé. Dans ce cas-ci, les porosités apparaissent lorsque la résine est solide. Afin de mieux comprendre la phénoménologie liée à l'apparition des porosités dans la résine phénolique, un plan d'essais de cuisson dans le moule RTM de laboratoire a été conçu afin de déterminer de manière précise l'influence du dégazage sur la formation des porosités. Lors des essais, une pression de consolidation est appliquée à la suite du dégazage, comme lors d'une fabrication chez le partenaire industriel. Pour chaque essai réalisé, une analyse d'image a été faite pour déterminer le moment d'apparition des défauts ainsi que le taux de porosité résiduel. Les résultats obtenus

ont permis de montrer que d'augmenter le dégazage lors de la cuisson permettait de retarder l'apparition des porosités et de diminuer le taux de porosité résiduel. Enfin, ces résultats ont été compilés dans un abaque qui permet de déterminer le taux de porosité résiduel dans la pièce finale en fonction du dégazage appliqué.

Enfin, l'utilisation des outils de prédictions de la porosité développés ainsi que leurs limitations et les pistes possibles d'amélioration sont mis en perspective. Dans le cas de la résine époxy, il a été montré que la pression est le paramètre clé pour fabriquer des pièces exemptes de porosités. D'après la loi de Henry, la quantité de gaz qui peut être dissoute dans la résine est proportionnelle à la pression exercée sur ce gaz. Le modèle de prévision de formation de porosité va permettre de prédire la pression à appliquer dans le moule pour garder tous les gaz dissous dans la résine lors de la fabrication. Dans le cadre de cette étude, avec le cycle thermique appliqué, il a été démontré qu'une pression de 350 kPa était suffisante pour dissoudre les molécules de gaz dans la résine. Le modèle présenté ici doit être appliqué localement. Couplé à un modèle de transmission de pression et à un modèle de transfert thermique, le modèle de formation de porosité permettra de définir les paramètres de fabrication à appliquer à l'outillage. Dans le cas de la résine phénolique, il a été montré que le dégazage de la résine en cours de polymérisation est le paramètre clé pour obtenir le taux de porosité désiré. Ce dégazage permet d'extraire de la résine l'eau de polycondensation qui est à l'origine de la formation des porosités. Cette étude a montré un lien direct entre la quantité d'eau extraite et le taux de porosité résiduel et qu'il était possible de définir un abaque permettant de déterminer les paramètres de dégazage en fonction du taux de porosité résiduel désiré.

Par ailleurs, la démarche scientifique décrite dans ce document permettra d'établir des abaques pour d'autres cycles thermiques ou d'autres résines dont le mécanisme de formation des porosités est similaire à la résine phénolique étudiée. Il a également été montré que, contrairement au cas de la résine époxy, la pression de consolidation a une faible influence sur la formation des porosités. Ces deux outils de prévision de la porosité permettront au partenaire industriel d'améliorer la qualité des pièces fabriquées et de dimensionner les systèmes de fabrication de ces pièces de manière adéquate.

## ABSTRACT

The use of composite materials has been steadily increasing over the past 40 years, particularly in the aeronautic and aerospace areas, especially for the manufacture of structural parts. Resin Transfer Molding (RTM) is a manufacturing process that involves injecting liquid resin into a fibrous reinforcement placed inside a rigid and closed mold. One of the main drawbacks of manufacturing with the RTM process is the presence of porosities in the final parts. These porosities are of mechanical origin (entrapment of air during impregnation of the fibrous reinforcement) or of chemical origin (volatilization of chemical species during curing of the part).

This document deals with the formation of porosities of chemical origin in two thermosetting resins used by the industrial partner SAFRAN for the manufacture of structural composite parts. One of the main difficulties with manufacturing composites by RTM is the presence of porosities in the final structure. Not only is this a problem for required specifications, but also, it causes a decrease in the mechanical characteristics of the part compared with those calculated during the design phase. This research aims at developing phenomenological models, or at least tools for predicting the porosity, whose parameters will be determined in a simple and fast way by R&D engineers. These porosity prediction tools will make it possible to obtain parts that comply with the specifications and to develop non-oversized manufacturing tools, which is often the case in the industry.

For this purpose, two different resins were studied: an epoxy resin and a phenolic resin. Since these two resins have different polymerization systems, this work proposes two different tools of predicting the porosity, adapted to each of the resins. First, rheo-kinetic studies were carried out on each of the two resins. Subsequently, TGA analyzes were performed on the resins to quantify the amount of gas released and to understand how they are generated. Finally, resin polymerization experiments were carried out under the same process conditions as an RTM part in order to observe the nucleation/dissolution phenomenon, as well as the influence of temperature, pressure, and conversion level. These observations were made using a laboratory RTM mold equipped with a window which allows real-time observation. Finally, the data collected and the observations made in the previous points allowed establishing tools for controlling the porosity, taking into account the process parameters such as time, temperature and pressure. This thesis contains three scientific articles. The first article concerns the first phase of

the project, which deals with the study and understanding of the formation of porosities in an epoxy resin for the manufacturing of carbon/epoxy structural parts. Bubble nucleation, which is triggered by the melting of the hardener, is observed using an instrumented laboratory RTM mold equipped with a camera. Evolution of the nucleating bubbles is observed from the beginning until complete polymerization. From a first series of polymerization experiments of the resin under conditions similar to those of RTM at atmospheric pressure, the following points were demonstrated:

- a consolidation pressure of 345 kPa in the mold during curing is sufficient to keep all gases dissolved in the resin. This results in a porosity-free part.
- a pressure of 345 kPa applied after nucleation, i.e. after the appearance of the bubbles, makes it possible to dissolve all the gases in the resin. This results in a porosity-free part.

A second series of polymerization experiments of the resin under conditions similar to those of RTM with cyclic pressure (0 to 345 kPa) showed the following points:

- a release of the pressure during curing leads to the formation of bubbles, even if all bubbles were previously dissolved.
- the pressure no longer has any effect on bubble dissolution/nucleation from about 93% polymerization, which is very close to the gel point measured in rheology at 94% polymerization.

From this, it follows that the gel point of the resin, considered here as the crossover point of the storage and loss moduli ( $\tan \delta = 1$ ), is a critical point as to the influence of the pressure on the behavior of the bubbles/porosities. After this point, the pressure no longer makes it possible to dissolve the bubbles/porosities formed during the polymerization. Understanding of this critical point will allow the industrial partner to design mold heating systems and consolidation pressure application systems adequately.

The second phase of the project, described in the second article, focuses on modelling the formation of bubbles/porosities in the epoxy resin studied in the previous phase. This model is based on the phenomena of solubility and diffusion. The proposed mathematical model is based on models from the literature, with contributions to the formulation of the amount of volatile

chemical species in the resin and the formulation of the diffusion coefficient. Numerical results at atmospheric pressure and with cyclic pressure are compared with the experimental results obtained in the previous phase. This comparison shows a good agreement between numerical and experimental results. The numerical tool proposed in this work can be coupled to a curing modelling tool to provide a very useful solution for predicting chemical-sourced porosity formation during curing of composite parts.

The last phase of this research project, described in the third article, presents a study and understanding of the formation of porosities in a phenolic resin for the manufacturing of carbon/phenolic structural parts. This study allowed the creation of a map that allows choosing the process parameters according to the final porosity level desired in the part. These porosities are of interest in aerospace ablative applications for the removal of gases produced by carbonization. Two major observations were made during preliminary testing:

- porosities appear after the gel point
- degassing the resin during curing reduces the amount of porosity

These observations indicate that the model developed in the second phase of this work cannot be used. In this case, the porosities appear when the resin is solid. In order to better understand the phenomenology associated with porosities appearing in the phenolic resin, a curing test plan in the laboratory RTM mold was designed to precisely determine the influence of degassing on the formation of porosities. During the experiments, a consolidation pressure is applied after degassing, as in the case of manufactures by the industrial partner. For each test carried out, an image analysis was carried out to determine the moment of occurrence of the defects as well as the residual porosity rate. The results obtained showed that increasing the degassing during curing made it possible to delay the appearance of the porosities and to reduce the residual porosity. Finally, these results have been compiled in map which allows determining the residual porosity in the final part as a function of process parameters.

Finally, the use of the tools developed for the prediction of the porosity, as well as their limitations and the possible ways of improvement, are highlighted. In the case of the epoxy resin, it has been shown that pressure is the key parameter for making porosity-free parts. According to Henry's law, the quantity of gas that can be dissolved in the resin is proportional to the pressure exerted on the gas. The model for porosity formation will allow predicting the pressure to be

applied in the mold in order to keep all gases dissolved in the resin during processing. In this study, with the applied thermal cycle, it was demonstrated that a pressure of 350 kPa was sufficient to dissolve all the gas molecules into the resin. The model proposed here should be applied locally. Coupled with a pressure transmission model and a thermal transfer model, the porosity model will allow defining the process parameters to be applied to the injection system. In the case of the phenolic resin, it has been shown that degassing the resin while polymerizing is the key parameter to achieve the desired porosity ratio. Degassing makes water extraction from the resin possible. Water results from polycondensation and is at the origin porosities. This study showed a direct link between the amount of water extracted and the residual porosity; it also showed that it was possible to produce a *Porosity Map* for determining the degassing parameters as a function of the desired residual porosity level. Furthermore, the scientific approach described in this document will make it possible to establish maps for other thermal cycles or other resins whose porosity-forming mechanisms are similar to the phenolic resin studied in the present work. It has also been shown that, contrary to the case of the epoxy resin, the consolidation pressure has little influence on the formation of porosities in the phenolic resin. These two porosity prediction tools will enable the industrial partner to improve the quality of the manufactured parts and to design efficient production systems for these parts.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	iii
REMERCIEMENTS .....	iv
RÉSUMÉ.....	vi
ABSTRACT .....	x
TABLE DES MATIÈRES .....	xiv
LISTE DES TABLEAUX.....	xix
LISTE DES FIGURES .....	xx
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	xxvi
LISTE DES ANNEXES .....	xxxi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
Problématique.....	3
Objectif de recherche .....	5
Organisation de la thèse .....	5
Organisation de la recherche .....	6
Réalisations concrètes .....	7
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE .....	10
2.1 Généralités.....	11
2.1.1 Les résines (matrice) .....	13
2.1.2 Les renforts.....	17
2.1.3 Mise en forme et RTM.....	18
2.2 Cinétique de polymérisation et rhéologie.....	20
2.2.1 Modèles cinétiques .....	20
2.2.2 Rhéologie .....	23

2.3	Phénomènes physico-chimiques liés à l'apparition de porosités .....	24
2.3.1	Solubilité des gaz dans les liquides .....	25
2.3.2	Nucléation .....	29
2.3.3	Diffusion.....	38
2.3.4	Couplage entre la viscosité et la diffusion .....	44
2.4	Synthèse .....	48
2.5	Références .....	50
CHAPITRE 3	OBJECTIF DE RECHERCHE.....	57
3.1	Objectif.....	57
3.2	Objectifs spécifiques et méthodologie .....	57
CHAPITRE 4	ARTICLE 1 : FORMATION AND SUPPRESSION OF VOLATILE-INDUCED POROSITIES IN AN RTM EPOXY RESIN.....	59
4.1	Présentation du chapitre .....	59
4.2	Abstract .....	61
	Keywords .....	61
4.3	Introduction .....	62
4.4	Experimental .....	64
4.4.1	Material .....	64
4.4.2	DSC analysis .....	64
4.4.3	Rheology analysis .....	65
4.4.4	Laboratory scale RTM mold injections.....	65
4.5	Results and discussion.....	70
4.5.1	Resin Cure Kinetics.....	70
4.5.2	Viscosity behavior and gelation .....	72
4.5.3	Appearance of VOC bubbles and rate of desorption.....	77



4.5.4	Temperature and conversion level effects.....	80
4.5.5	Pressure effects.....	82
4.6	Conclusions .....	87
4.7	Acknowledgements .....	88
4.8	References .....	88
CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : MODELLING OF VOID GROWTH/REDUCTION DURING CURING OF AN RTM EPOXY RESIN .....		93
5.1	Présentation du chapitre .....	93
5.2	Abstract .....	95
	Keywords .....	95
5.3	Introduction .....	95
5.4	Material .....	96
5.5	Diffusion model.....	98
5.5.1	Formulation .....	98
5.6	Parameters .....	101
5.6.1	Gas concentration $C_{\infty}$ .....	101
5.6.2	Initial radius $R_{p0}$ .....	102
5.6.3	Solubility $C_s$ and diffusion $D$ .....	104
5.7	Results .....	105
5.7.1	Atmospheric pressure.....	106
5.7.2	Cyclic pressure .....	109
5.8	Applications .....	112
5.8.1	Critical pressure.....	112
5.8.2	Industrial application.....	113
5.9	Conclusions .....	115

5.10	Acknowledgements .....	116
5.11	References .....	116
CHAPITRE 6 ARTICLE 3 : PREDICTING POROSITY FORMATION IN PHENOLIC RESINS FOR RTM MANUFACTURING: THE POROSITY MAP .....		120
6.1	Présentation du chapitre .....	120
6.2	Abstract .....	123
	Keywords .....	124
6.3	Introduction .....	124
6.4	Experimental .....	126
6.4.1	Material .....	126
6.4.2	DSC Analysis and Rheology .....	126
6.4.3	Thermogravimetric Analysis .....	127
6.4.4	Laboratory Scale RTM Mold Injections .....	127
6.5	Results .....	130
6.5.1	Resin Cure Kinetics .....	130
6.5.2	Gelation .....	131
6.5.3	Weight Loss .....	132
6.5.4	Appearance of Defects .....	135
6.5.5	Microscopy Analysis .....	138
6.6	The Porosity Map .....	142
6.7	Conclusions .....	144
6.8	Acknowledgements .....	145
6.9	References .....	146
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE .....		149
7.1	Résine époxy .....	149

7.1.1	Modélisation de la formation de porosités .....	149
7.1.2	Recommandations .....	156
7.2	Résine phénolique .....	157
7.2.1	Abaque de porosité résiduelle .....	157
7.2.2	Recommandations .....	159
7.3	Références .....	160
CHAPITRE 8 CONCLUSION .....		161
8.1	Synthèse .....	161
8.2	Retombées scientifiques et industrielles .....	163
8.3	Références .....	163
BIBLIOGRAPHIE .....		165
ANNEXES .....		176

## LISTE DES TABLEAUX

Table 4-1 : First set of experiments to study the porosity formation epoxy on the laboratory scale RTM mold .....	69
Table 4-2 : Second set of experiments to study the porosity formation on the laboratory scale RTM mold .....	69
Table 4-3 : Results of the second design of experiments showing the four main events of the bubble formation: first bubble appearance, acceleration of desorption process, irreversibility of bubble dissolution and debonding of the sample from the glass window .....	81
Table 6-1 : Thermal cycle used for the TGA analyses and the curing in the laboratory scale RTM mold.....	127
Table 6-2 : Experiments to study the porosity formation on the laboratory scale RTM mold ....	129

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Évolution de la quantité de composite utilisée pour un B787 et un A350 en poids [3]	2
Figure 1-2 : Moteur LEAP développé par la coentreprise CFM International [1].....	2
Figure 1-3 : Porosités dans une résine (a), un composite époxy/carbone (b) et entre des mèches (c) [15].....	3
Figure 1-4 : Formation de vides par imprégnation d'un renfort double échelle [4].....	4
Figure 2-1 : Exemple de matériau composite.....	11
Figure 2-2 : Caractéristiques mécaniques spécifiques de matériaux composites usuels [26] .....	12
Figure 2-3 : Réactions possibles dans le cas d'une résine thermodurcissable .....	14
Figure 2-4 : Fonction époxyde .....	15
Figure 2-5 : Structure chimique du diglycidyléther de bisphenol A (DGEBA).....	15
Figure 2-6 : Structure chimique d'une diamine .....	15
Figure 2-7 : Formation d'une amine secondaire par réaction entre une fonction époxyde et une amine primaire.....	15
Figure 2-8 : Réaction entre l'amide secondaire et une fonction époxyde.....	16
Figure 2-9 : Réaction entre le formaldéhyde et le phénol en milieu acide ou basique [28].....	16
Figure 2-10 : Réaction de condensation conduisant à la formation d'eau [28].....	17
Figure 2-11 : Principe du procédé de fabrication en autoclave [39] .....	19
Figure 2-12 : Schéma de principe de l'injection RTM [38].....	19
Figure 2-13 : Schéma de principe des états non saturé ( $C < C_s$ ), saturé ( $C = C_s$ ) et sursaturé ( $C > C_s$ ) d'un liquide avec gaz comme soluté .....	25
Figure 2-14 : Concentration à saturation de l'azote dans une résine bisphenol A/épichlorydrine [19] .....	26

Figure 2-15 : Décomposition de l'enthalpie libre de dissolution d'un gaz dans un solvant, a) le gaz (bleu) est condensé en un liquide pur (bleu) puis b) le liquide pur (bleu) est dissous dans le solvant (jaune) pour donner un mélange liquide (vert) .....	27
Figure 2-16 : Formation d'agrégats et nucléation d'une bulle .....	29
Figure 2-17 : Bulle de gaz soumise aux forces surfaciques liées à la tension de surface (vert) et aux forces volumiques liées à la pression de la résine (bleu) et la pression du gaz (orange) .....	30
Figure 2-18 : Enthalpie libre d'activation nécessaire à la création d'une bulle de rayon $r$ dans un liquide sous pression négative [61] .....	32
Figure 2-19 : Passage de l'agrégat (a) à la formation d'une bulle (b) lorsque le rayon critique $R^*$ est atteint .....	32
Figure 2-20 : Modèle de la sphère rigide pour un mélange polymère/solvant [73] .....	37
Figure 2-21 : Potentiel de Lennard-Jones [74] .....	37
Figure 2-22 : Établissement d'un gradient de fraction molaire dans un mélange ternaire sous l'action d'une différence de température [75] .....	39
Figure 2-23 : Modélisation d'une bulle au sein de la résine avec diffusion de molécules entre la bulle et la résine .....	40
Figure 2-24 : Illustration de la prédominance de la solution asymptotique pour un bulle en cours d'écrasement d'après l'équation (2.58) [19] .....	41
Figure 2-25 : Évolution du rayon de la bulle en fonction de $C_s$ et $C_\infty$ .....	42
Figure 4-1 : General view of the laboratory scale RTM mold apparatus used in this investigation .....	66
Figure 4-2 : Exploded view and cross-section view of the laboratory scale RTM mold used in this study .....	66
Figure 4-3 : Picture of the laboratory scale RTM mold unit in use to characterize the epoxy resin .....	67
Figure 4-4 : Image analysis of laboratory scale RTM mold samples to detect and count gas bubbles .....	70

Figure 4-5 : Modulated DSC data of epoxy resin and cure kinetics modeling (eq. (4.1)) .....	72
Figure 4-6 : Chemo-rheology analysis of epoxy resin curing at $1\text{ s}^{-1}$ for a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ isothermal and a $0.5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ramp and prediction of mathematical model (eq. (4.3)) .....	73
Figure 4-7 : Rheology characterization of gel point by parallel plate method at $0.5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ heating ramp.....	75
Figure 4-8 : Image analysis of DoE2-S1 sample showing (a) no visible gas bubbles at the beginning of the test, (b) the appearing of the first bubbles at 10 minutes, (c) the porosity nucleation and growing process and (d) the debonding of the sample .....	76
Figure 4-9 : Experimental results of DoE2-S1 sample in laboratory scale RTM mold at the interest point (I.P.) showing the first bubble, desorption process, gel point and the debonding of the resin from the glass cover .....	77
Figure 4-10 : Image analysis of laboratory scale RTM mold samples showing the porosity volume growing with conversion level of the epoxy resin .....	79
Figure 4-11 : Epoxy samples cured in the laboratory scale RTM mold, (a) DoE1-S2 at atmospheric pressure, (b) DoE1-S4 with consolidation pressure from the beginning and (c) DoE1-S5 with consolidation pressure applied 20 min after the injection.....	84
Figure 4-12 : Experimental results of DoE2-S4 sample on laboratory scale RTM mold at the interest point (I.P.) showing the cyclic application of consolidation pressure to observe the irreversibility of gas bubble dissolution/reformation in the resin .....	84
Figure 4-13 : Evolution of the critical dissolution/reformation pressure with conversion level of the epoxy resin (samples DoE2-S3, -S4 and -S7) .....	86
Figure 5-1 : Modelling of a gas bubble trapped in resin with diffusion of molecules between the bubble and the resin and illustration of the evolution of the concentration of the mobile species in the resin [19] .....	100
Figure 5-2 : TGA results of weight loss under vacuum for a $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ramp and at atmospheric pressure for a $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ramp .....	102

Figure 5-3 : Set-up used for the measurement of the nucleation radius at atmospheric pressure in a small cavity, initially filled with bubble-free uncured resin, using a hot stage placed under a microscope.....	103
Figure 5-4 : Measurement of the nucleation radius at atmospheric pressure for two ramps of 0.5 °C/min and 2 °C/min .....	104
Figure 5-5 : General view of the laboratory scale RTM mold apparatus [116] used in this work .....	105
Figure 5-6 : Temperature, conversion level and viscosity at the periphery of the resin for DoE2-S1 sample during curing in the laboratory scale RTM mold calculated from the temperature measure at the RTD transmitter and from the finite element numerical simulation, adapted from [116] .....	106
Figure 5-7 : Comparison between the average bubble radius of experiment DoE2-S1 and the radius calculated with the proposed model at atmospheric pressure: (a) process and resin parameters, (b) model parameters, and (d) void radius .....	108
Figure 5-8 : Pictures of DoE2-S4 sample during curing showing (a) visible gas bubbles at atmospheric pressure, (b) no bubbles due to the application of a 350 kPa consolidation pressure and (c) re-nucleation of bubbles due to the release of the consolidation pressure .....	109
Figure 5-9 : Comparison between the average experimental radius of experiment DoE2-S4 and the radius calculated with the proposed model for cyclic pressure: (a) process parameters, (b) resin parameters, (c) model parameters, and (d) void radius.....	111
Figure 5-10 : Determination of the minimal pressure to avoid bubble formation for a given curing cycle .....	113
Figure 5-11 : Example of the bubble formation due to pressure loss in the mold during curing.	114
Figure 5-12 : Multi-scale scheme of the use of the bubble formation model as a tool to optimize the process parameters .....	115
Figure 6-1 : Observation visuelle de l'influence du dégazage sur la porosité résiduelle.....	121
Figure 6-2 : Thermocouple plongé dans la résine lors de la cuisson pour correction du taux de conversion calculé à partir de la température mesurée au thermocouple du moule.....	122



Figure 6-3 : Picture of the laboratory scale RTM mold unit in use to characterize resin [116]...	128
Figure 6-4 : Modulated DSC data of phenolic resin and cure kinetics modeling (eq. (5.18)) .....	130
Figure 6-5 : Rheology characterization of gel point by parallel plate method at 1 °C/min heating ramp.....	131
Figure 6-6 : Rheology characterization of gel point by parallel plate method at 100 °C.....	132
Figure 6-7 : TGA analysis of phenolic resin under vacuum and at atmospheric pressure at 1 °C/min. Average of 3 tests for each set of parameters .....	133
Figure 6-8 : TGA analysis of phenolic resin under vacuum with the same thermal cycle ( .....	134
Figure 6-9 : Evolution of the weight loss of phenolic resin at atmospheric pressure and under vacuum regarding the conversion level.....	134
Figure 6-10 : Temperatures and conversion levels at which pores start to grow for samples S1 to S19.....	136
Figure 6-11 : Two different curing cycles showing defects appearance during isotherm stages.	137
Figure 6-12 : Critical conversion level at which pores appear after degassing until different conversion levels .....	137
Figure 6-13 : Optical microscopy of (a) sample S12 showing a matrix crack that appeared during curing and (b) long thin defects, (c) sample S16 with many defects and (d) sample S18 with very few defects .....	139
Figure 6-14 : SEM images of sample S17 after impact cracking showing (a) randomly oriented lenticular pores and (b) a circular in-plane pore .....	139
Figure 6-15 : Residual porosity measured in cured samples after degassing at different conversion levels.....	140
Figure 6-16 : Polished surface of sample S11 (550 kPa) showing trapped water bubbles due to the gelation of the resin at 39% of cure while degassing .....	140
Figure 6-17 : Breakage and deformation of the network due to (a) the water dissolved in the resin, (b) its continued formation due to polycondensation and (c) the free volume decrease (shrinkage).....	141

Figure 6-18 : Effect of the degassing on the water content: (a) the degassing extracts the water from the resin, (b) the presence of the water in the free volume is delayed and (c) the water content never exceeds the saturation level of the resin .....	142
Figure 6-19 : Porosity Map of the studied phenolic resin .....	144
Figure 7-1 : Molécule de durcisseur (a) et molécule d'oCA (b) .....	150
Figure 7-2 : Comparaison du comportement des flacons agités (disques) et non agités (cercles). Aire d'ions extraits pour le THF, l'oCA, l'acétone et le GFE en fonction du temps pour un traitement isotherme à 160 ° C [105] .....	150
Figure 7-3 : Exemple de machine permettant la mesure de l'absorption d'un liquide dans un polymère [124] .....	152
Figure 7-4 : Courbe caractéristique de la prise en eau $C(t)/C_{eq}$ en fonction de $\sqrt{t}$ suivant un comportement fickien [125] .....	153
Figure 7-5 : Représentations logarithmiques de la diffusion et de la solubilité en fonction de l'inverse de la température [117] .....	154
Figure 7-6 : Aube de soufflante (a) non conforme (porosité) et (b) conforme .....	156
Figure 7-7 : Pièce conique de forte épaisseur carbone/phénolique fabriquée avec le procédé d'injection flexible [24] .....	159

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

$\alpha$	Taux de conversion / cuisson / réticulation
$\alpha_{gel}$	Taux de conversion au point de gel
$\alpha_c$	Taux de conversion en début de diffusion
$\lambda$	Paramètre de la loi de Di Benedetto
$\rho$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	Masse volumique
$\rho_\infty$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	Densité du gaz pour une interface liquide/gaz de courbure nulle
$\rho_i(r)$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	Profil de densité
$\eta$ [Pa.s]	Viscosité
$\eta_v$ [Pa.s]	Viscosité en début de vitrification
$\mu$ [J.mol <sup>-1</sup> ]	Potentiel chimique
$\mu_g$ [J.mol <sup>-1</sup> ]	Potentiel chimique du gaz
$\mu_l$ [J.mol <sup>-1</sup> ]	Potentiel chimique du liquide
$\lambda_T$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Conductivité thermique
$\dot{\gamma}$ [s <sup>-1</sup> ]	Taux de cisaillement
$\delta$ [J <sup>1/2</sup> .m <sup>-3/2</sup> ]	Paramètre de solubilité de Hildebrand
$\delta_g$ [J <sup>1/2</sup> .m <sup>-3/2</sup> ]	Paramètre de solubilité de Hildebrand du gaz
$\delta_{solv}$ [J <sup>1/2</sup> .m <sup>-3/2</sup> ]	Paramètre de solubilité de Hildebrand du solvant
$\delta_{eff}$ [J <sup>1/2</sup> .m <sup>-3/2</sup> ]	Paramètre de solubilité effectif
$\sigma_{LG}$ [N.m <sup>-1</sup> ]	Tension de surface liquide-gaz
$\chi$	Paramètre d'interaction
$\phi$	Fraction volumique
$\phi_{solv}$	Fraction volumique du solvant

$\phi_g$	Fraction volumique du gaz
$\Omega[\rho_1, \rho_2]$	Grand potentiel du système
$\Omega^*[\rho_1, \rho_2]$	Valeur minimum du grand potentiel
$\underline{\underline{\sigma}}$ [MPa]	Tenseur de Cauchy
$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}$ [s <sup>-1</sup> ]	Tenseur des vitesses de déformation
$\Delta C_{p\infty}$ [J.K <sup>-1</sup> ]	Capacité calorifique pour $\alpha = 1$
$\Delta C_{p0}$ [J.K <sup>-1</sup> ]	Capacité calorifique du monomère
$\Delta G$ [J]	Enthalpie libre (énergie de Gibbs)
$\Delta G^*$ [J]	Enthalpie libre d'activation critique
$\Delta G_n$ [J]	Enthalpie libre de formation d'un agrégat de taille n molécules
$\Delta G_{diss.gaz}$ [J]	Enthalpie libre de dissolution d'un gaz dans un liquide
$\Delta G_{gaz \rightarrow liq}$ [J]	Enthalpie libre de changement de phase de gaz à liquide
$\Delta G_{diss.liq}$ [J]	Enthalpie libre de dissolution d'un liquide dans un solvant
$\Delta H$ [J]	Variation d'enthalpie
$\Delta H_r$ [J]	Enthalpie totale de réaction
$\Delta H_v$ [J]	Enthalpie de vaporisation
$a_1, a_2$	Constantes du modèle de Williams-Landell-Ferry
$a_g$ [Pa]	Coefficient d'activité du gaz
$A_i$ [s <sup>-1</sup> ]	Constantes de réaction
$A_D$ [s <sup>-1</sup> ]	Constante de réaction de diffusion
$B$	Constante de réaction de diffusion
$c$	Constante empirique de diffusion
$c_T, c_1, c_2$ :	Constantes du modèle de viscosité de Castro-Macosko

$C, C_i$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	Concentration en gaz
$C_s$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	Concentration à saturation
$C_{eq}$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	Concentration à l'équilibre
$C_\infty$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	Concentration en espèce volatile
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (« Differential Scanning Calorimetry »)
$D$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Coefficient de diffusion
$D_T$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Coefficient de thermodiffusion
$E, E_i, E_D$ [J.mol <sup>-1</sup> ]	Énergies d'activation
$f$ [Pa]	Fugacité
$f_d$	Fonction d'inhibition
$f^l$ [Pa]	Fugacité du gaz sous forme condensé (liquide)
$f_L$	Perte de degré de liberté liée à l'interaction soluté-solvant
$f_h$ [J.m <sup>-3</sup> ]	Densité d'énergie libre de Helmotz
$f_{Tg}$ [m <sup>3</sup> ]	Volume libre
$F$	Facteur de correction pour la nucléation hétérogène
$H$ [kg.m <sup>-3</sup> .Pa <sup>-1</sup> ]	Constante de Henry
$I$ [bulle.s <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> ]	Taux de nucléation
$I_k$ [bulle.s <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> ]	Constante de nucléation
$J$ [kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Flux de gaz
$J_T$ [W]	Flux thermique
$k_i$ [s <sup>-1</sup> ]	Fonction d'Arrhenius
$k_B$ [m <sup>2</sup> .kg.s <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Constante de Boltzmann
$k_D$ [s <sup>-1</sup> ]	Fonction de vitesse de réaction par diffusion

$k_t^D$ [ $s^{-1}$ ]	Fonction d'Arrhenius avec correction pour la diffusion
$K_1, K_2$	Constantes du modèle de viscosité de Lee
LCM	Moulage de composites par injection et infusion de résine (« Liquid Composite Molding »)
$m$ [kg]	Masse
$M$ [kg.mol <sup>-1</sup> ]	Masse molaire
$M_{sol}$ [kg.mol <sup>-1</sup> ]	Masse molaire du solvant
$M_g$ [kg.mol <sup>-1</sup> ]	Masse molaire du gaz
$M_m$ [molec/m <sup>-3</sup> ]	Nombre de molécules par unité de volume en phase métastable
$N_{sol}$ [molec/m <sup>-3</sup> ]	Nombre volumique de molécules du solvant pur
$N_g$ [molec/m <sup>-3</sup> ]	Nombre volumique de molécules du gaz dissous
$P$ [Pa]	Pression
$P_g$ [Pa]	Pression dans la phase gazeuse
$P_l$ [Pa]	Pression dans la phase liquide
$P_v$ [Pa]	Pression de vapeur
$p_v$ [Pa]	Pression partielle du gaz pénétrant
$Q$ [J]	Flux de chaleur de la réaction chimique
$r$	Coordonnée sphérique du système (O, r, $\theta$ , $\varphi$ ) O étant le centre de la bulle
$R$ [m]	Rayon de la bulle
$R_p$ [m]	Rayon de bulle, porosité
$R_0$ [m]	Rayon initial de la bulle
$R^*$ [m]	Rayon critique
$R_g$ [J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Constante des gaz parfaits
RTM	Moulage par transfert de résine (« Resin Transfer Molding »)

$S_T$	Coefficient de Soret
TGA	Analyse thermogravimétrique (« Thermogravimetric Analysis »)
$T$ [K]	Température
$T_g$ [K]	Température de transition vitreuse
$T_{g\infty}$ [K]	Température de transition vitreuse pour $\alpha = 1$
$T_{g0}$ [K]	Température de transition vitreuse du monomère
$U_{ij}^p$ [m <sup>2</sup> .kg.s <sup>-2</sup> ]	Partie perturbatrice du potentiel d'interaction
$U_{ij}^{LJ}$ [m <sup>2</sup> .kg.s <sup>-2</sup> ]	Potentiel d'interaction de Lennard-Jones
$v$ [m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]	Volume molaire
$v_g$ [m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]	Volume molaire du gaz
$v_r$ [m.s <sup>-1</sup> ]	Vitesse radiale
$V$ [m <sup>3</sup> ]	Volume
$V_g$ [m <sup>3</sup> ]	Volume de gaz
$\hat{V}_g$ [m <sup>3</sup> ]	Volume moléculaire qui restreint les mouvements de translation des molécules
$x_g$	Solubilité du gaz (fraction molaire)
$y_g$	Fraction molaire de gaz
$y_{sol}$	Fraction molaire de solvant
$W$ [J]	Travail

## LISTE DES ANNEXES

Annexe A – SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA POLYMÉRISATION DANS LE MOULE DE LABORATOIRE RTM.....	176
Annexe B – ANALYSE D’IMAGES.....	182
Annexe C – ÉCHÉANCIER .....	192



## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'utilisation des matériaux composites est en constante augmentation depuis les 40 dernières années dans tous les domaines de l'industrie que ce soit dans l'automobile, l'aéronautique (voir Figure 1-1) ou le bâtiment. Le groupe Safran s'inscrit dans cette dynamique, notamment par le biais de son centre de recherche Safran Composites, destiné à étudier des matériaux composites de pointe et à lever des verrous technologiques liés à la fabrication de pièces complexes. D'autres entités du groupe Safran comme Safran Aerospace Composites, Safran Aircraft Engines ou encore la coentreprise Airbus Safran Launchers, sont destinées, entre autres, à la fabrication de pièces composites structurales. Cette implication dans le domaine de la recherche sur les matériaux composites se concrétise notamment avec l'industrialisation du moteur LEAP [1], en collaboration avec General Electrics, qui équipera des avions de ligne moyen-courriers comme l'Airbus A320neo ou le Boeing 737 MAX. Le remplacement des traditionnels matériaux métalliques par des matériaux composites comme dans le cas des aubes et du carter de soufflante permet d'alléger le moteur de 450 kg comparé au moteur CFM56 utilisé jusqu'alors pour cette gamme d'avions. Cette réduction de poids notable permet de réduire sa consommation de 15% et de réduire l'émission de gaz polluants comme le  $\text{NO}_x$  de 50% [2].

Les fabricants de pièces aéronautiques et aérospatiales, dont le groupe Safran fait partie, sont assujettis à des normes de qualité très strictes quant aux pièces produites. Les travaux de cette thèse se concentrent sur la fabrication de pièces composites en Moulage par Transfert de Résine (RTM). Ce procédé de fabrication, qui sera détaillé plus tard, est un des procédés choisis par le groupe Safran pour la fabrication de certaines de ses pièces composites, dont le carter et les aubes de soufflante du moteur LEAP (voir Figure 1-2). Ce procédé de fabrication offre plusieurs avantages dont la possibilité de fabriquer des pièces de formes complexes et d'utiliser des renforts 3D dont les caractéristiques sont très intéressantes pour la fabrication de pièces structurales. Le procédé RTM est par ailleurs avantageux par rapport à d'autres procédés, notamment en ce qui concerne les caractéristiques mécaniques obtenues, l'état de surface des pièces et le contrôle thermique.

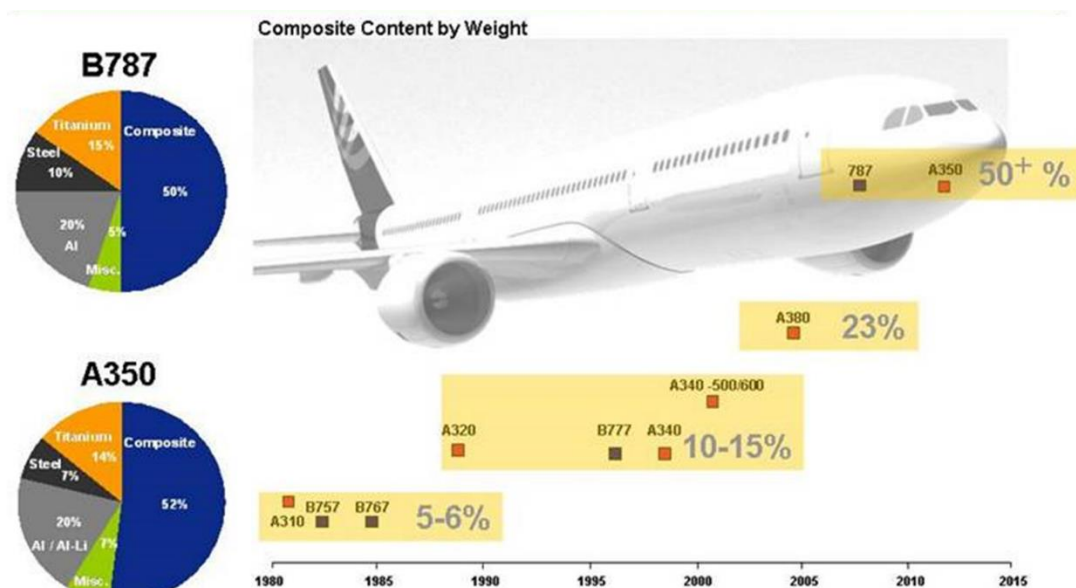


Figure 1-1 : Évolution de la quantité de composite utilisée pour un B787 et un A350 en poids [3]

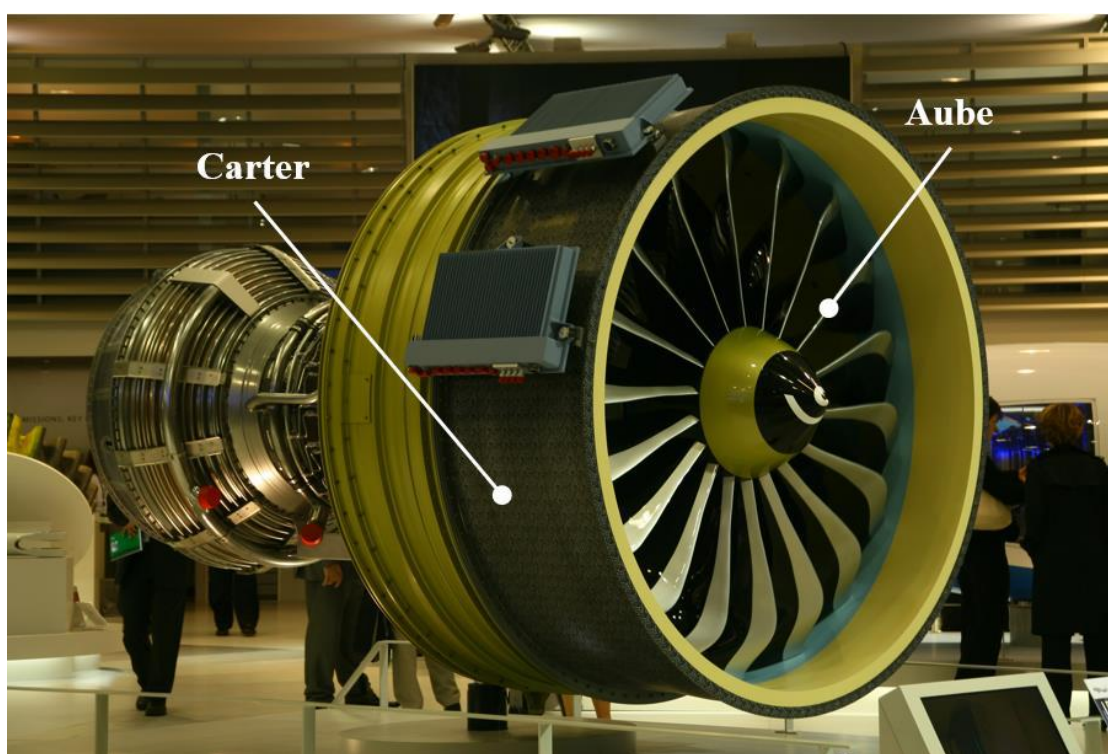


Figure 1-2 : Moteur LEAP développé par la coentreprise CFM International [1]

## Problématique

Ces travaux sont motivés par des besoins industriels du groupe Safran dans le cadre de la Chaire CRSNG-SAFRAN sur les nouveaux matériaux composites 3D pour l'industrie aérospatiale détenue par le Professeur Edu Ruiz à Polytechnique Montréal. Leurs besoins à l'heure actuelle sont essentiellement concentrés sur des composites à haute performance, ce qui conduit à l'utilisation de renforts carbone et de matrices thermodurcissables. Un des problèmes majeurs des pièces fabriquées en RTM est la présence de porosités dans la structure finale (voir Figure 1-3) [4-6]. Celles-ci causent un problème de respect du cahier des charges, mais surtout une diminution des caractéristiques mécaniques de la pièce [7] par rapport à celles calculées pendant la phase de conception, notamment en cisaillement interlaminaire [8], en flexion [9] et en traction [10, 11]. Le taux de porosité a également une influence sur les performances des pièces en fatigue [12, 13] et peut avoir une influence sur le taux d'absorption d'humidité [14].

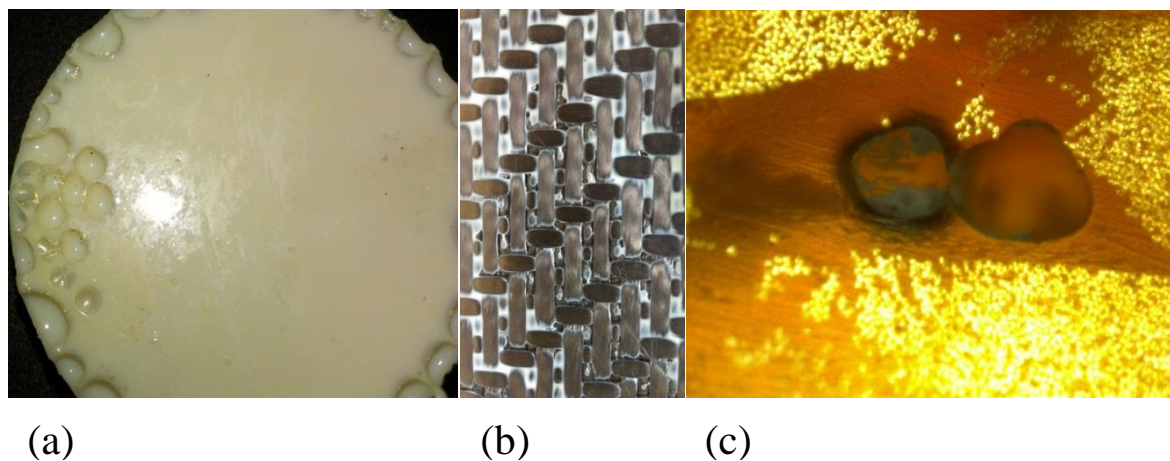


Figure 1-3 : Porosités dans une résine (a), un composite époxy/carbone (b) et entre des mèches (c) [15]

Les porosités sont dues à la formation de bulles de gaz (air, composé organique volatil, vapeur d'eau) soit par emprisonnement lors de l'injection et l'imprégnation du renfort [4, 16, 17], soit par volatilisation pendant la polymérisation [18]. On exclut ici les zones sèches qui sont uniquement liées à un problème de stratégie de remplissage et de localisation des événements. Dans le cas de l'imprégnation, la formation de bulles d'air est liée au caractère double échelle du renfort (voir Figure 1-4). Une vitesse d'imprégnation trop faible engendre des macro vides entre les

mèches (forces capillaires dominantes), tandis qu'une vitesse d'imprégnation trop rapide engendre des micro vides dans les mèches (forces visqueuses dominantes). En ce qui concerne la volatilisation d'un composé chimique pendant la polymérisation, cela peut être dû principalement à :

- l'évaporation d'un solvant utilisé pour la préparation de la résine ou d'eau absorbée par due à l'humidité du milieu de conservation du matériau (cas des pré-imprégnés) [19, 20]
- l'évaporation du sous-produit de polycondensation (réaction chimique) [21-23]

*Dans le cadre de cette étude, seuls la formation et le comportement des porosités d'origine chimique lors de la fabrication en RTM seront étudiés. Les porosités liées à l'injection et l'imprégnation des renforts ne sont donc pas concernées par cette étude.*

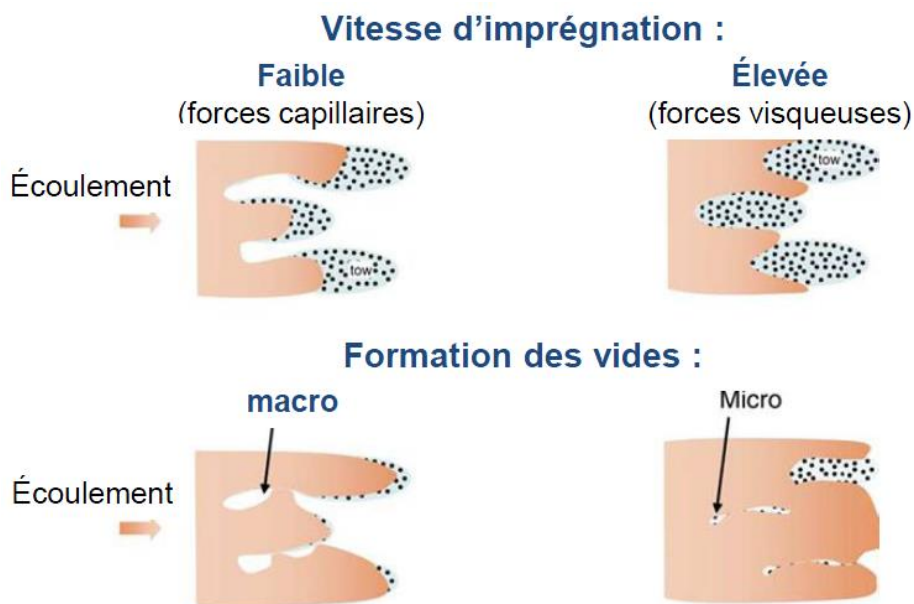


Figure 1-4 : Formation de vides par imprégnation d'un renfort double échelle [4]

## **Objectif de recherche**

Ces travaux de recherches ont pour objectif de développer des outils de prévision de la porosité résiduelle d'origine chimique destinés à l'optimisation des paramètres de fabrication de pièces composites structurales en RTM. Les industries qui développent de nouveaux produits à partir des procédés LCM (Liquid Composite Molding) ont besoin de prédire le comportement de leurs matériaux de manière efficace à partir des paramètres de fabrication (temps, température et pression) et de paramètres matériau clairement identifiables (taux de conversion, viscosité, point de gel, etc.). Ces moyens de contrôle devront être fiables sur toute la gamme de variation des paramètres du procédé. Ces outils de prévision de la porosité permettront d'obtenir des pièces conformes au cahier des charges ainsi que de développer des outillages adaptés à la fabrication de ces pièces.

## **Organisation de la thèse**

Le premier chapitre de ce document comporte une revue de littérature pertinente pour l'étude de la formation de porosités d'origine chimique lors de la cuisson des résines thermodurcissables. Un aperçu sur les composites à matrice organique ainsi que le procédé RTM est d'abord présenté afin d'introduire les matériaux étudiés ainsi que leur mise en œuvre pour fabriquer des pièces composites. Par la suite, différents modèles d'évolution du taux de conversion et de la viscosité des résines sont présentés afin de pouvoir faire dans la suite des travaux le lien entre l'état de la résine à un instant donné lors de la cuisson et les phénomènes non désirables, c.-à-d. conduisant à la formation de porosités, observées à ce même instant. Enfin, les principaux phénomènes physiques connus conduisant à, ou favorisant la formation de porosités sont détaillés.

Le second chapitre définit les objectifs détaillés de ce travail de recherche ainsi que la méthodologie utilisée afin de mener à bien ces travaux et d'atteindre chacun de ces objectifs.

Le chapitre 3 traite de la formation de porosités dans une résine époxy pour laquelle la polymérisation est une polyaddition. Celui-ci débute avec la caractérisation de la résine (cinétique et rhéologique). Par la suite un outil de caractérisation original permettant d'observer la formation de porosités pendant la polymérisation d'une résine y est décrit. La fin de cet article est dédiée à l'observation et à la compréhension du phénomène de formation de porosités dans une

résine époxy, notamment à l'aide de l'outil de caractérisation évoqué précédemment, ainsi qu'aux conditions nécessaires à l'obtention d'une pièce exempte de porosités. Le chapitre 4 est un article qui vise à utiliser et à adapter un modèle de la littérature pour décrire le comportement des bulles observées lors de la polymérisation de la résine époxy du chapitre 3 (bulles qui conduisent à la formation de porosités) tout au long de la polymérisation en prenant en compte autant que possible les variations des paramètres de fabrication (temps, température et pression). Les résultats obtenus à l'aide de cette modélisation sont par la suite comparés à des résultats expérimentaux de polymérisation dans des conditions semblables au RTM et obtenus lors de ces travaux de thèse et décrits au chapitre 3. Enfin, le chapitre 5 est un article concernant l'étude de la formation de porosités dans une résine phénolique. L'article débute avec la caractérisation de la résine (cinétique, rhéologie et analyse thermogravimétrique). Ensuite, des essais expérimentaux de polymérisation dans des conditions semblables au RTM ont permis de comprendre l'impact de la polycondensation sur la formation des porosités. Certaines applications nécessitant un taux de porosité contrôlé, un abaque prenant en compte les paramètres de fabrication est proposé afin d'ajuster ceux-ci en vue d'obtenir le taux de porosité défini par le cahier des charges.

Le chapitre 6 présente une discussion générale mettant en avant la pertinence des apports scientifiques obtenus lors de ces travaux ainsi que leur importance pour le partenaire industriel. Cette discussion est suivie de recommandations qui découlent des principaux résultats obtenus lors de ses travaux, notamment d'un point de vue industriel, puis d'une conclusion.

## **Organisation de la recherche**

Ces travaux s'inscrivent dans un projet global mandaté par le groupe Safran via la Chaire de recherche industrielle CRSNG-Safran sur les nouveaux matériaux composites 3D pour l'industrie aérospatiale. Les travaux de cette chaire ont pour but d'optimiser la conception et la fabrication des pièces structurales pour l'industrie aérospatiale en mettant des efforts de recherche sur certains points scientifiques encore trop peu maîtrisés et en augmentant le degré de connaissances sur les méthodes de fabrication et les phénomènes physico-chimiques et/ou mécaniques liés à la fabrication de pièces composites structurales.

Les travaux de recherche de cette thèse sont dirigés par le professeur Edu Ruiz, du département de génie mécanique à Polytechnique Montréal. Ils sont également codirigés par les professeurs Annie Ross et Charles Dubois, respectivement des départements de génie mécanique et génie chimique, à l'École Polytechnique de Montréal. Ce projet est financé par le groupe Safran et par le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) du Canada. Les travaux de recherche ont été effectués en partie dans les locaux de la Chaire au sein de l'École Polytechnique. Les fabrications d'échantillons de résine polymérisée ont été faites en partenariat avec la société Ruiz Aerospace Manufacturing (antérieurement ERFT Composites) dans leurs locaux à Laval (Qc). Cette entreprise a fourni les moyens techniques et logistiques pour la fabrication des échantillons ainsi que l'assistance technique. *Les noms ainsi que certaines caractéristiques des résines étudiées ne sont pas communiqués dans ce document pour des raisons de confidentialité envers le partenaire industriel ainsi que ses fournisseurs. Il en est de même concernant certains paramètres de fabrication ou de contrôle industriels. Toutes les données chiffrées, mesurées et identifiées lors de ce travail de thèse (modèle cinétique, modèle rhéologique, diffusion, solubilité, etc.), de même que les résultats de travaux préliminaires et complémentaires (voir ci-dessous), ont été transmises au partenaire industriel.*

## Réalisations concrètes

Ces travaux de recherche ont nécessité de nombreux essais expérimentaux originaux et des fabrications en laboratoire industriel. Pour ce faire, des développements techniques ont été menés à bien dans le cadre et en marge de la présente thèse.

Lors du démarrage de ces travaux de recherche en 2013, une partie a été consacrée à la mise en place d'un moule d'injection de grande dimension destiné à la fabrication d'une pièce conique carbone/phénolique d'une hauteur de 0.4 m et d'un diamètre extérieur de 0.55 m [24]. Ces travaux ont été développés dans un milieu industriel et en collaboration avec un étudiant à la maîtrise. Ce travail de fabrication étant à la base de la compréhension technique nécessaire pour accomplir ce projet de recherche, il a permis au candidat de se familiariser sur les procédés industriels de moulage liquide et les techniques pour la réduction de porosité. Cette collaboration à l'injection d'une pièce réelle de grande dimension a également permis de tester certaines

hypothèses de départ faites sur la formation de porosités lors de la cuisson d'une résine phénolique. Ces travaux industriels ont permis de former le candidat sur les sujets suivants :

- l'assemblage du moule
- le montage du système de chauffage du moule (circuit de chauffage et enceinte thermiquement isolée)
- l'installation de thermocouples et capteurs de pression pour le contrôle en température et en pression
- l'installation et le paramétrage du système d'acquisition de données
- la fabrication d'une membrane flexible (typique du procédé d'injection flexible Polyflex)
- l'installation du pot d'injection et le raccordement au moule
- la mise en place de tous les systèmes de sécurité (hotte d'aspiration, valve de fermeture, valve de surpression, etc.) et la rédaction des différents protocoles (injection, sécurité, etc.)
- l'injection et la cuisson de la pièce (3 jours)
- l'analyse des données après fabrication (vérification des courbes de température, recherche de pics exothermiques, calcul des taux de conversion, homogénéité de la température au sein de la pièce, etc.)

Si certains appareils utilisés pour l'analyse thermique ou encore la rhéologie sont des appareils standards du commerce, d'autres appareils utilisés, comme pour l'analyse thermogravimétrique et les injections de résine, sont des équipements développés pour les besoins spécifiques de ces travaux de recherche. La mise au point de ces équipements, en interaction avec le fabricant des appareils d'origine, et des procédures conduisant à des résultats exploitables a nécessité de nombreux essais. Les données suivantes permettent de refléter l'ampleur des travaux de caractérisation réalisés dans le cadre de cette thèse:



- calorimétrie différentielle à balayage modulée (M-DSC) : +50 essais
- rhéologie : +30 essais
- analyse thermogravimétrique (TGA) : +150 essais
- injections moule RTM de laboratoire : +90 injections

Enfin, plusieurs codes de calcul ont été développés à l'aide du logiciel Matlab®, entre autres pour solutionner le modèle mathématique de formation de porosité dans une résine époxy proposé dans cette thèse et pour traiter les différentes vidéos d'injection de résine. Ces codes sont énumérés ci-dessous :

- analyse d'images d'évolution de taille de porosité : 600 lignes
- analyse du taux de porosité : 400 lignes
- analyse du taux de conversion critique : 320 lignes
- évolution de taille de porosité (modèle mathématique): 1000 lignes

soit environ 2500 lignes de code écrites pour mener à bien ces travaux de recherche.

Ces travaux ont été récompensés par le prix Jeune Innovateur – Stage en Milieu Pratique lors du gala de l'Association des Directeurs de Recherche Industrielle du Québec (ADRIQ) en 2014.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Cette revue de littérature se divise en trois parties principales. La première partie présente de manière très générale ce qu'est un matériau composite, de quoi il peut être constitué dans le cas qui nous intéresse et la méthode d'injection du renfort fibreux dans le cas du RTM. La seconde partie traite de la cinétique de réaction des résines thermodurcissables ainsi que de la rhéologie de ces polymères. La fabrication d'une pièce composite passe par la « cuisson » de celle-ci. Cette cuisson est en fait une activation de la réaction chimique par la température, ce qui provoque le durcissement de la pièce. Il est important de caractériser correctement l'évolution de cette réaction chimique en fonction des paramètres de fabrication (temps, température, pression). D'une part, certaines des caractéristiques de la résine, par exemple la diffusion des molécules au sein de la résine [25], vont évoluer avec l'avancement de la réaction chimique, d'autre part, l'avancement de la réaction chimique est le paramètre le plus pertinent pour rapporter les phénomènes observés lors de la cuisson de la résine. Par ailleurs, il est également important de se pencher sur la rhéologie des résines thermodurcissables, car la viscosité de la résine évolue avec l'avancement de la réaction chimique. Ce changement de viscosité a un impact sur les mouvements macroscopiques au sein de la résine et plus précisément dans notre cas sur le mouvement et le changement de taille des bulles de gaz. Ces mouvements macroscopiques sont supposés être bloqués lorsque la résine atteint le point de gel, c'est-à-dire lorsque la résine passe de l'état de liquide visqueux à l'état de gel élastique. Le troisième volet de cette revue de littérature se concentre sur les principaux phénomènes physiques mis en jeu lors de la volatilisation d'un composé chimique comme la nucléation (étape de formation des bulles) et la diffusion (échange de molécules entre la bulle et la résine). Afin de minimiser le taux de porosité résiduel dans la pièce finale, il faut dissoudre un maximum de gaz générés pendant la polymérisation dans la résine tant qu'elle est encore à l'état liquide, ou du moins dans un état structural permettant encore la dissolution. Pour cela, il convient de se pencher sur les études faites concernant la solubilité des gaz dans les solutions polymériques.

## 2.1 Généralités

Un composite est constitué d'un mélange hétérogène de deux composants ou plus pour former un nouveau matériau (voir Figure 2-1), qui possède de meilleures propriétés d'ensemble que chacun de ses constituants et dont les propriétés spécifiques (par exemple le rapport rigidité/poids) sont beaucoup plus élevées que celles des matériaux traditionnels comme les métaux (voir Figure 2-2). Le renfort permet à la pièce de supporter les charges mécaniques tandis que la matrice permet la transmission des efforts au sein de la pièce. Celle-ci permet également de maintenir le renfort en place et de donner sa forme à la pièce. L'élaboration d'un matériau composite permet de l'adapter à son usage dès la conception d'une pièce (géométrie, caractéristiques mécaniques, intégration de fonctions, etc.) grâce au type de résine, au type de renfort, au taux de fibres, etc.

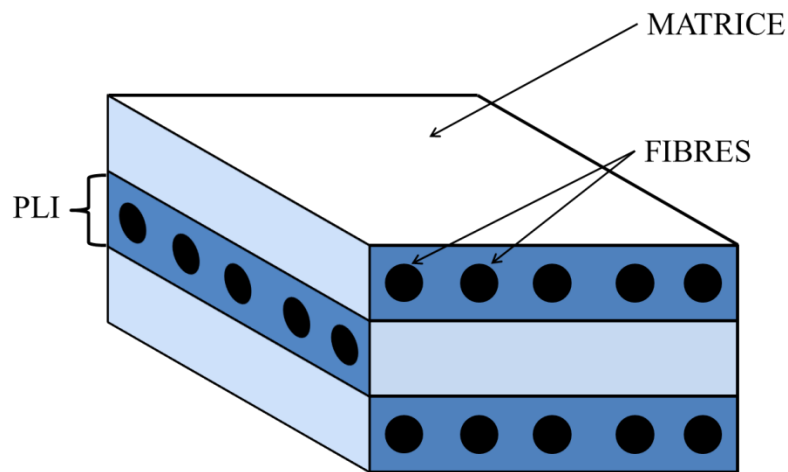


Figure 2-1 : Exemple de matériau composite

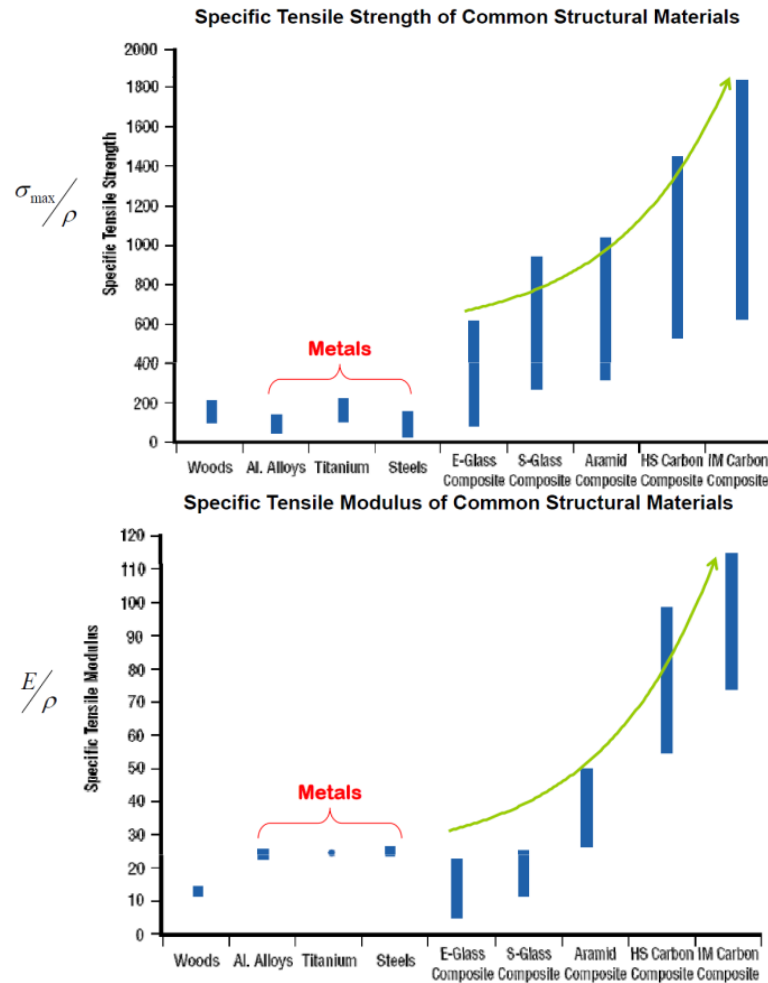


Figure 2-2 : Caractéristiques mécaniques spécifiques de matériaux composites usuels [26]

Les composites à matrice organique (CMO), encore appelés composites à matrice polymère, sont les plus répandus dans l'industrie. On distingue principalement deux catégories de CMO :

- les CMO de grande diffusion qui représentent environ 95% des pièces fabriquées. Ceux-ci sont fabriqués généralement à partir de fibres de verre et de résine polyester. Ils sont bon marché, mais les pièces fabriquées ne peuvent être que faiblement sollicitées mécaniquement.
- les CMO à haute performance. Ils sont plus coûteux, mais les constituants utilisés (carbone, époxy, etc.) leur confèrent des propriétés mécaniques bien supérieures aux composites de grande diffusion. Ceux-ci sont principalement utilisés dans l'aéronautique

et l'aérospatial, mais également pour les voitures de luxe ou l'équipement de sport haute performance.

### **2.1.1 Les résines (matrice)**

On distingue trois types de matrices polymères dans les CMO :

- les thermoplastiques
- les thermodurcissables
- les élastomères

Les thermoplastiques sont des polymères fusibles à chaînes linéaires ou ramifiées, ce qui permet une mise en forme assez simple, le matériau gardant sa forme après refroidissement. Le processus de mise en forme est réversible ce qui fait des polymères thermoplastiques un matériau recyclable. Les propriétés mécaniques et thermiques sont liées au taux de cristallinité.

Les thermodurcissables sont obtenus par polymérisation (réticulation). Cette réticulation conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel, rendant la réticulation irréversible. De par le fait, ils sont infusibles et non recyclables. Ils ont de très bonnes caractéristiques mécaniques en ce qui concerne la rigidité spécifique, une bonne capacité d'isolation électrique et une bonne résistance à la fatigue et à la corrosion. Ils sont par conséquent très utilisés en aéronautique, en automobile et en produits de loisir haut de gamme.

Les élastomères sont des polymères caoutchoutiques à température ambiante, ou du moins à la température d'utilisation. Ils ont de très bonnes propriétés en termes d'élasticité, d'amortissement et d'étanchéité.

Une résine à l'état non polymérisé est un mélange de plusieurs constituants chimiques dont au moins un monomère auquel peuvent s'ajouter d'autres monomères, des durcisseurs, des catalyseurs, des solvants, etc. Un polymère résulte de la réaction chimique au sein de la résine pendant laquelle des liaisons covalentes se forment entre les monomères (réticulation), formant ainsi des macromolécules, ce qui conduit à une masse moléculaire très élevée.

Dans le cadre de la fabrication avec matrice thermodurcissable, la réaction chimique se produit sous l'effet de la chaleur (température de cuisson). Celle-ci peut être une polyaddition (cas des

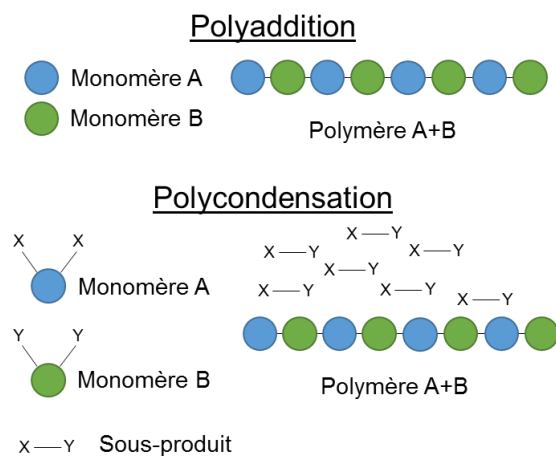


Figure 2-3 : Réactions possibles dans le cas d'une résine thermodurcissable

époxydes) ou une polycondensation (cas des phénoliques) auquel cas un sous-produit (eau, méthanol, etc.) se forme en plus des macromolécules [27] (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Dans le cadre de cette étude, deux résines sont étudiées : une résine époxy et une résine phénolique. Les monomères époxy sont issus de la réaction entre l'épichlorhydrine et un oligomère qui va constituer la structure entre les fonctions époxydes (Figure 2-4). Les monomères époxy obtenus de ces réactions sont caractérisés par leur masse molaire, exprimée en gramme par mole, et leur indice époxy, nécessaire au calcul du ratio époxy/durcisseur. Le monomère époxy le plus courant est le diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) dont la structure est présentée à la Figure 2-5. Le degré de polymérisation «  $n$  » va influencer une partie des propriétés du DGEBA comme par exemple sa viscosité. Le durcisseur utilisé dans ces travaux est de la famille des amines, et plus précisément un diamine (voir Figure 2-6). La réaction entre une fonction époxyde et une fonction amine est une polyaddition qui se produit en plusieurs étapes :

- l'initiation : la réaction entre le groupe époxyde et l'amine primaire conduit à la formation d'une amine secondaire (Figure 2-7)
- la propagation : l'amine secondaire réagit avec un autre groupe époxyde (Figure 2-8)

La réaction globale entre un monomère époxy et un durcisseur est une réaction de réticulation qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel infusible. Cette réaction est complète lorsque toutes les fonctions époxydes ont réagi.

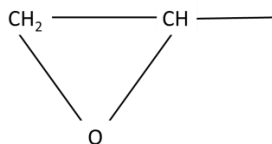


Figure 2-4 : Fonction époxyde

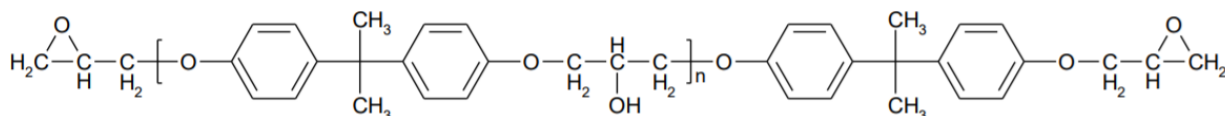


Figure 2-5 : Structure chimique du diglycidyléther de bisphenol A (DGEBA)

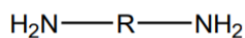


Figure 2-6 : Structure chimique d'une diamine

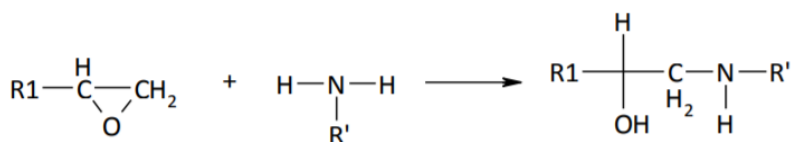


Figure 2-7 : Formation d'une amine secondaire par réaction entre une fonction époxyde et une amine primaire

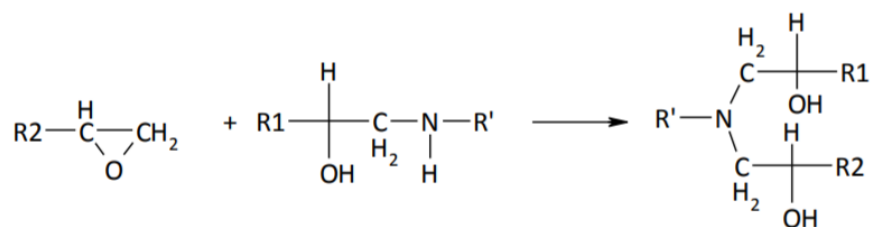


Figure 2-8 : Réaction entre l'amide secondaire et une fonction époxyde

La résine phénolique (ou phénol-formaldéhyde) résulte de la réaction entre du formaldéhyde et du phénol (voir Figure 2-8). Le ratio molaire entre formaldéhyde et phénol (F/P), conférant au milieu réactionnel son caractère acide ou basique, détermine le type de résine obtenue : resol ou novolak [28]. Dans cette étude, la résine étudiée est de type resol. Les mécanismes réactionnels intermédiaires, conduisant à la formation du réseau tridimensionnel, impliquent des condensations comme illustré à la Figure 2-9 qui produisent de l'eau.

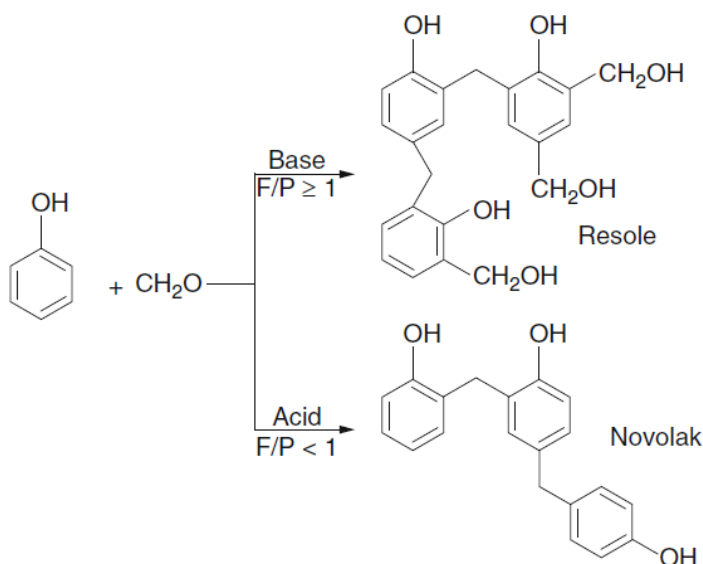


Figure 2-9 : Réaction entre le formaldéhyde et le phénol en milieu acide ou basique [28]



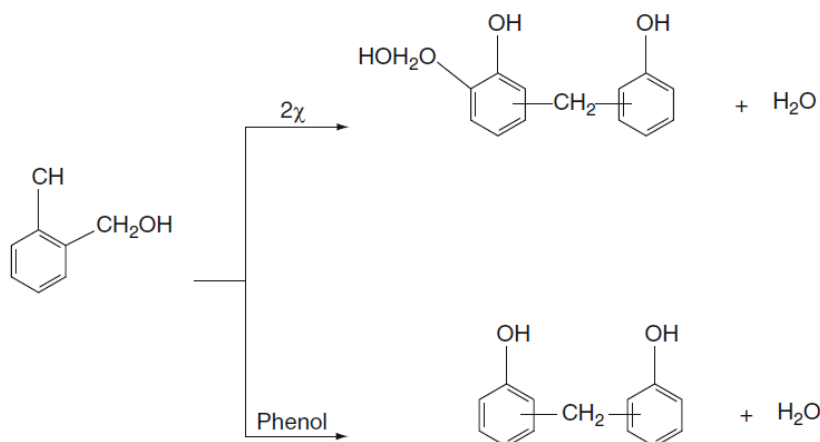


Figure 2-10 : Réaction de condensation conduisant à la formation d'eau [28]

### 2.1.2 Les renforts

Les fibres utilisées sont de plusieurs natures : verre, aramide, chanvre, etc. Les renforts peuvent se présenter sous différents arrangements de fibres tels que les unidirectionnels, les mats, les tissés 2D ou 2.5D (interlock), les tissés 3D. On distingue également les renforts à simple échelle de porosité (cas des mats) des renforts à double échelle de porosité (cas des renforts tissés) [29]. Dans le cas des renforts à simple échelle de porosité, les pores sont uniquement entre les fibres. Dans le cas des renforts à double échelle de porosité, les fibres sont arrangées en mèches et les mèches sont tissées suivant diverses armures (sergé, toile, etc.). On distingue donc les pores microscopiques entre les fibres au sein des mèches des pores macroscopiques entre les mèches au sein du renfort. Concernant le procédé RTM, la préforme insérée dans le moule est un empilement de 2D respectant une séquence de drapage ou un renfort 3D. Les applications aérospatiales ou aéronautiques nécessitant un haut taux de fibre, la préforme est généralement compactée avant d'être insérée dans le moule [30]. Il est important de garder en mémoire que le taux de compaction a une forte influence sur le comportement mécanique global de la pièce injectée, mais également sur la perméabilité du renfort, donc sur la capacité à l'imprégner.

### 2.1.3 Mise en forme et RTM

Traditionnellement, les matériaux composites ont été fabriqués par deux moyens, soit par laminage manuel (bas de gamme), soit par consolidation en autoclave (haut de gamme, Figure 2-11). L'industrie aérospatiale s'est concentrée dans l'utilisation d'autoclaves pendant les 30 dernières années. De nos jours, les procédés de fabrication des composites sont nombreux [31]. Le choix dépend principalement de la taille de la série, de la complexité de la pièce et des propriétés mécaniques recherchées. De nouveaux procédés de moulage liquide appelés procédés LCM (Liquid Composite Molding) [32] et plus particulièrement le RTM (Resin Transfer Molding) sont en croissance chez les avionneurs, car ils permettent d'obtenir des pièces de haute qualité (même meilleures quelquefois qu'en autoclave) à un coût moindre (plus de flexibilité, outillages moins chers, temps de cycles plus courts). Ce dernier consiste en l'injection à basse pression d'une résine dans un moule rigide dans lequel est disposé un renfort sec [33-35]. Le vide peut également être fait dans le moule afin de faciliter l'injection. Une fois la résine injectée, un cycle de cuisson approprié à la résine utilisée est appliqué afin de faire polymériser celle-ci. Une fois le cycle de cuisson terminé, la pièce peut être démoulée. Ces étapes sont illustrées à la Figure 2-12 :

- (1) Mise en place de la préforme dans le moule
- (2) Fermeture du moule
- (3) Injection de la résine
- (4) Cuisson (polymérisation) de la résine
- (5) Démoulage

Ce procédé permet d'avoir un excellent état de surface sur les deux faces de la pièce [36], un haut taux de fibres ainsi que d'avoir une régulation thermique précise. Il comporte plusieurs autres avantages comme la souplesse de conception permettant l'utilisation de renforts tridimensionnels au lieu des laminés multicouches usuels. Ces renforts 3D donnent de nos jours naissance à de nouvelles applications structurales des composites renforcés [37, 38].

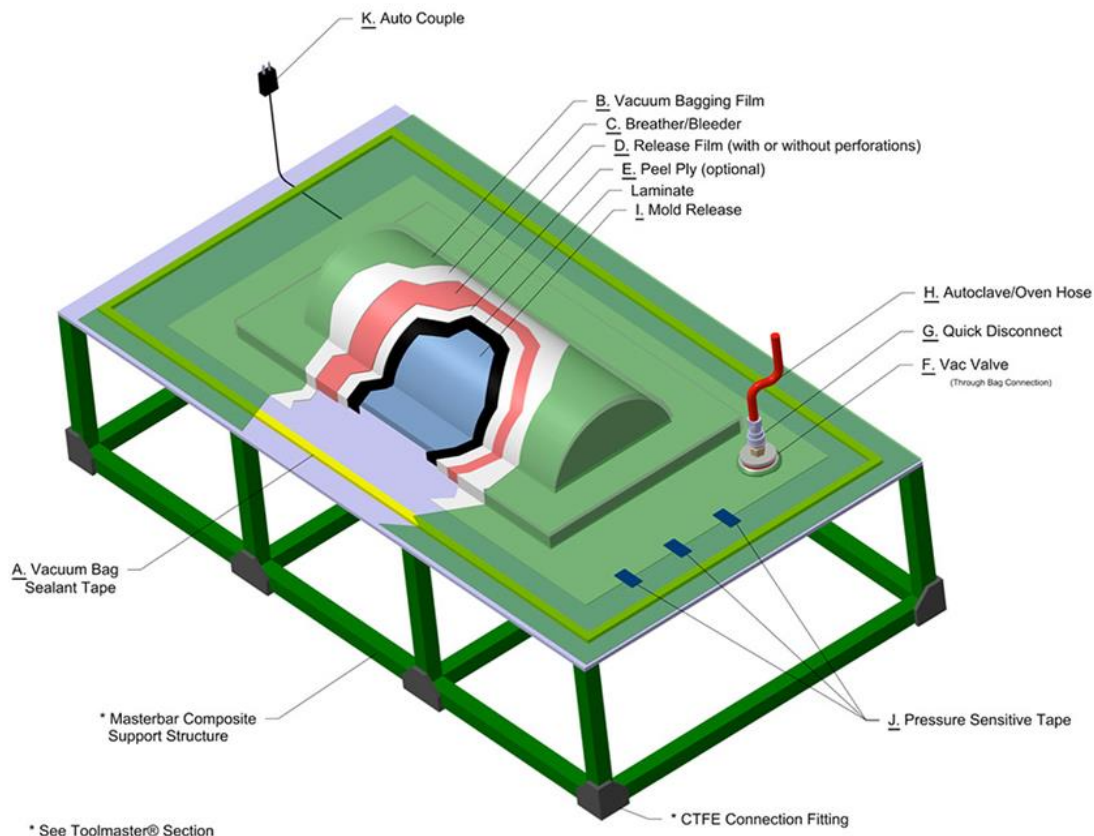


Figure 2-11 : Principe du procédé de fabrication en autoclave [39]

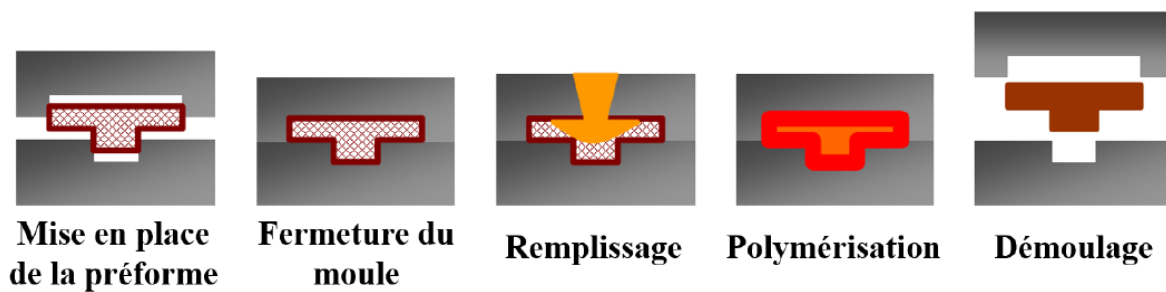


Figure 2-12 : Schéma de principe de l'injection RTM [38]

## 2.2 Cinétique de polymérisation et rhéologie

### 2.2.1 Modèles cinétiques

Le taux de conversion  $\alpha$ , parfois appelé degré de polymérisation (à tort) dans le domaine de la fabrication des matériaux composites, est le paramètre clé de l'avancement de la réaction chimique de polymérisation. Cette réaction engendre la rupture de certaines liaisons chimiques et la formation d'autres liaisons. Cette restructuration occasionne de l'exothermie (l'énergie dégagée par la formation des liaisons est supérieure à l'énergie nécessaire pour briser les liaisons). Le taux de conversion  $\alpha$  s'exprime comme le rapport entre la variation d'enthalpie  $\Delta H$  à l'instant  $t$  et l'enthalpie de réaction  $\Delta H_r$  (équation (2.1)). Dans le cas d'une réaction chimique (à pression constante), la chaleur libérée pendant la réaction à l'instant  $t$  est égale à la variation d'enthalpie (équation (2.2)). Par conséquent la vitesse de réaction  $\frac{d\alpha}{dt}$  est proportionnelle au flux de chaleur  $\frac{dQ}{dt}$  dégagé par la réaction comme indiqué dans l'équation (2.3) [40, 41]:

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_r} = \frac{1}{\Delta H_r} \int_0^t \left( \frac{dH}{dt} \right) dt \quad (2.1)$$

$$Q = \Delta H \quad (2.2)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H_r \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.3)$$

Il est très important, lors de la fabrication d'une pièce composite, de connaître le taux de conversion en fonction de la température et du temps. Ceci donne lieu à l'utilisation de modèles du type :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, T) \quad (2.4)$$

Il existe principalement deux types de modèles pour la cinétique de réaction [42, 43]. Les modèles phénoménologiques sont des modèles empiriques ou semi-empiriques basés sur la corrélation avec les résultats expérimentaux obtenus en analyse calorimétrique différentielle (DSC). Ce type de modèle ne tient pas compte des espèces chimiques en présence, les résultats ne sont donc pas extrapolables à des conditions de cuisson ou des compositions initiales trop

différentes des échantillons analysés. Les modèles mécanistiques, quant à eux, prennent en compte tous les phénomènes physiques et toutes les interactions chimiques mis en jeux lors de la réaction. De ce fait ces modèles sont beaucoup plus lourds et complexes à utiliser ; c'est pourquoi on leur préfère les modèles phénoménologiques en milieu industriel. Il est usuel de considérer, lorsque l'on ne connaît pas le mécanisme exact de réaction, que la vitesse de polymérisation  $\frac{d\alpha}{dt}$  peut être approximée par le produit d'une fonction  $f(\alpha)$  faisant le lien avec le taux de conversion et une fonction  $k(T)$  représentant la dépendance à la température [44]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (2.5)$$

Les modèles phénoménologiques peuvent se diviser en deux familles : les modèles autocatalytiques et les modèles d'ordre  $n$ . Le modèle autocatalytique le plus répandu est sans doute le modèle de Kamal-Sourour [40, 45]. Ce modèle, décrit par les équations (2.6) et (2.7), est très largement utilisé pour la description cinétique des systèmes époxy/amine :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.6)$$

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{R_g T}\right) \quad i = 1, 2 \quad (2.7)$$

où  $k_1$  et  $k_2$  sont des fonctions d'Arrhenius,  $m$  et  $n$  sont les ordres partiels de réaction ( $m+n$  est l'ordre apparent de la réaction),  $A_i$  les constantes de réaction,  $E_i$  les énergies d'activation,  $R_g$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. Les modèles d'ordre  $n$  se présentent sous la forme [41, 44, 46] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2.8)$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.9)$$

où  $n$  est l'ordre de la réaction.

Lorsque la polymérisation atteint la vitrification, c'est-à-dire lorsque la température de transition vitreuse  $T_g$ , qui augmente avec le taux de conversion, atteint une valeur proche de la température de cuisson, la mobilité moléculaire est très réduite. La cinétique de polymérisation diminue donc fortement et continue très lentement par diffusion jusqu'à polymérisation complète ( $\alpha > 99\%$ ). Afin de tenir compte de ce phénomène, il convient de corriger le modèle utilisé avec une fonction qui inhibe la réticulation par mobilité moléculaire et active la diffusion à partir du taux de conversion auquel le phénomène apparaît. Chern et Poehlein [46-48] proposent d'introduire une fonction  $f_d(\alpha)$  pour les degrés de polymérisation élevés avec  $c$  une constante empirique de diffusion et  $\alpha_c$  le taux de conversion critique à partir duquel la réaction est contrôlée par la diffusion :

$$f_d(\alpha) = \frac{1}{1 + \exp(c(\alpha - \alpha_c))} \quad (2.10)$$

Osswald et Hernández-Ortiz proposent d'intégrer aux fonctions d'Arrhenius une fonction de diffusion  $k_D$  [49, 50] et de remplacer  $k_i$  par  $k_i^D$  tel que :

$$\frac{1}{k_i^D} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_D} \quad (2.11)$$

où  $k_D$  est la constante de vitesse de réaction par diffusion définie comme suit :

$$k_D = A_D \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{B}{f_{T_g}}\right) \quad (2.12)$$

où  $A_D$  et  $B$  sont des constantes de réaction de diffusion,  $E_D$  l'énergie d'activation de diffusion et  $f_{T_g}$  la proportion de volume libre définie par :

$$f_{T_g} = 0.00048(T - T_g) + 0.025 \quad (2.13)$$

$T_g$  étant la température de transition vitreuse que l'on peut définir par la loi de Di Benedetto [51] :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{(T_{g\infty} - T_{g0})} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad (2.14)$$

où  $T_{g0}$  et  $T_{g\infty}$  sont les températures de transition vitreuse de la résine non réticulée et complètement réticulée et  $\lambda$  un paramètre structural définit tel que  $\lambda = \Delta C_{p\infty}/\Delta C_{p0}$  où  $\Delta C_{p\infty}$  et  $\Delta C_{p0}$  sont les différences de capacité calorifique entre l'état caoutchoutique et l'état vitreux pour un état complètement réticulé et un état non réticulé.

Les modèles mécanistiques nécessitent de connaître tous les constituants de la résine et leur quantité afin de pouvoir être utilisés. Dans le cadre de ce travail de recherche, la composition exacte des résines haute performance étudiées est tenue secrète par les fabricants. Par conséquent, l'utilisation de modèles mécanistiques est impossible.

## 2.2.2 Rhéologie

De la même manière que pour le taux de conversion, la viscosité  $\eta$  se définit généralement sous la forme  $\eta = f(\alpha, T)$ . La viscosité, au même titre que le taux de conversion, est un paramètre important, car il est fortement lié au comportement mécanique de la résine. Dans le cas d'une résine avec un comportement newtonien, celle-ci peut se définir avec les modèles de Castro-Macosko [52], Williams-Landell-Ferry [53] ou encore Lee [54]. Le modèle de Castro-Macosko est défini comme suit :

$$\eta = c_T \exp\left(\frac{T_g}{T}\right) \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha}\right)^{c_1 + c_2 \alpha} \quad (2.15)$$

où  $c_T$ ,  $c_1$  et  $c_2$  sont des constantes,  $T_g$  la température de transition vitreuse et  $\alpha_{gel}$  le taux de conversion au point de gel de la résine. Le modèle de Williams-Landell-Ferry est défini de la façon suivante :

$$\eta = \eta_v \exp\left(-\frac{a_1(T - T_{g0})}{a_2 + T - T_{g0}}\right) \quad (2.16)$$

où  $\eta_v$  est la viscosité à la vitrification. Le modèle de Lee, quant à lui, se définit de la manière suivante :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{K_1}{R_g T} + K_2 \alpha\right) \quad (2.17)$$

où  $\eta_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$  sont des constantes. Dans le cas des résines non newtoniennes (viscosité liée au taux de cisaillement), la viscosité peut se définir par une loi de puissance selon le modèle d'Ostwald de la manière suivante [55] :

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.18)$$

où  $m$  et  $n$  sont des constantes empiriques et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement.

Le premier aspect à considérer pour choisir le modèle rhéologique est de déterminer si la résine a un comportement newtonien ou non. Dans le cas d'un fluide newtonien, le choix se portera sur le modèle donnant l'erreur minimale vis-à-vis des résultats expérimentaux.

## 2.3 Phénomènes physico-chimiques liés à l'apparition de porosités

La littérature montre que la formation de porosités dans les matériaux composites est de manière générale lié à la présence de bulles de gaz (air ou autre) dans la résine pendant la polymérisation. Ces bulles sont dues soit à de l'emprisonnement lors de l'injection et l'imprégnation du renfort [4, 16, 17], soit à de la volatilisation d'espèce chimique pendant la polymérisation [18]. L'apparition d'une bulle dans un milieu liquide, initialement exempt de bulles, est liée à la saturation de ce milieu par un ou plusieurs gaz, c'est-à-dire que la quantité de gaz devient plus grande que la quantité qui peut être contenue sous forme dissoute dans le liquide. La quantité de gaz excédentaire forme une ou plusieurs bulles. On parle alors de nucléation. Dans le cas de la fabrication d'un matériau composite par RTM, la nucléation est dite hétérogène à cause de la présence des fibres qui sont des sites de nucléation préférentiels dus aux interfaces résine/fibre.

Une fois formée par nucléation, une bulle dans un milieu liquide peut augmenter en taille ou diminuer en taille, soit par changement des paramètres d'état du système (pression et/ou température), soit par variation du nombre de molécules dans la bulle ou les deux. Le nombre de molécules dans une bulle peut varier par échange entre le milieu gazeux (la bulle) et le milieu liquide. Dans un milieu liquide, les espèces chimiques dissoutes sont soumises à la diffusion. Ce phénomène physique vise à uniformiser et homogénéiser la répartition des molécules dissoutes dans le milieu liquide. La diffusion a pour conséquence des échanges moléculaire entre la bulle et le liquide. À pression constante, dans le cas d'un liquide sursaturé (dont la quantité dissoute est



plus grande que la quantité admissible), les molécules d'espèces dissoutes vont migrer dans la bulle. Dans le cas d'un liquide non saturé, les molécules vont migrer de la bulle dans le liquide afin d'homogénéiser la répartition des espèces chimiques dans le système (liquide-bulle). En cas de migration de la bulle vers le milieu liquide, la taille de la bulle va diminuer jusqu'à atteindre une taille critique. Une fois la taille critique atteinte, la diffusion de molécules dans le milieu liquide entraîne une disparition de la bulle et on obtient alors une dissolution complète des espèces chimiques contenues initialement dans la bulle.

### 2.3.1 Solubilité des gaz dans les liquides

La solubilité dans cette étude est un paramètre clé, car à température constante et pression constante, il définit si la résine est saturée ou non. En cas de saturation, la formation de molécules propices à une phase gazeuse va engendrer la formation de bulles, car la dissolution n'est plus possible, comme indiqué à la Figure 2-13.

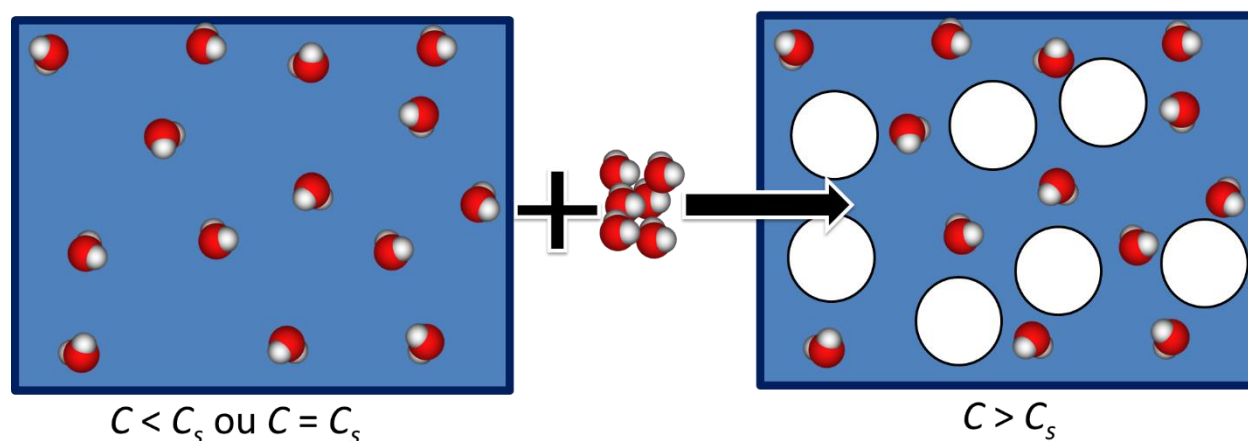


Figure 2-13 : Schéma de principe des états non saturé ( $C < C_s$ ), saturé ( $C = C_s$ ) et sursaturé ( $C > C_s$ ) d'un liquide avec gaz comme soluté

### 2.3.1.1 Approche empirique

La concentration à saturation d'un gaz dans un liquide, à température constante, peut être déterminée par la loi empirique de Henry [56, 57] (voir exemple Figure 2-14) :

$$C_s = H.P \quad (2.19)$$

où  $C_s$  est la concentration en gaz à saturation,  $H$  est la constante de Henry et  $P$  est la pression exercée par le gaz sur le liquide. La constante  $H$  est propre à chaque couple liquide-gaz.

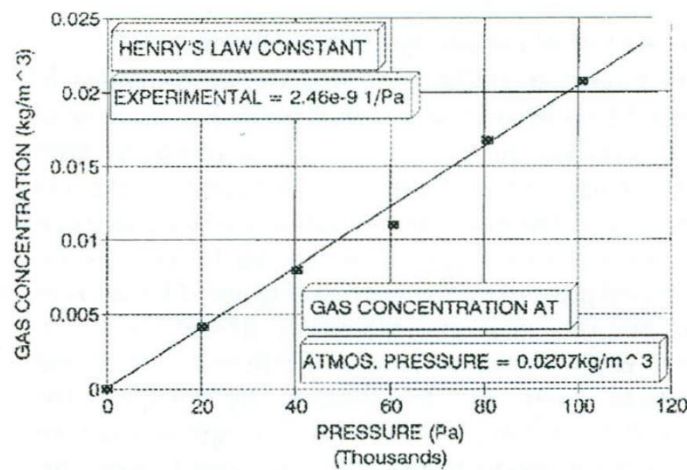


Figure 2-14 : Concentration à saturation de l'azote dans une résine bisphenol A/épichlorohydrine [19]

### 2.3.1.2 Approche thermodynamique

De nombreux phénomènes peuvent se définir par le passage d'un système d'un état A à un état B. En thermodynamique, l'enthalpie libre (énergie libre de Gibbs) permet de déterminer le travail nécessaire pour passer de cet état A à l'état B. La dissolution isotherme d'un gaz dans un solvant peut se décomposer en deux étapes [58] : la « condensation » du gaz en un « liquide pur » suivi de la dissolution du « liquide pur » dans le solvant (voir Figure 2-15).

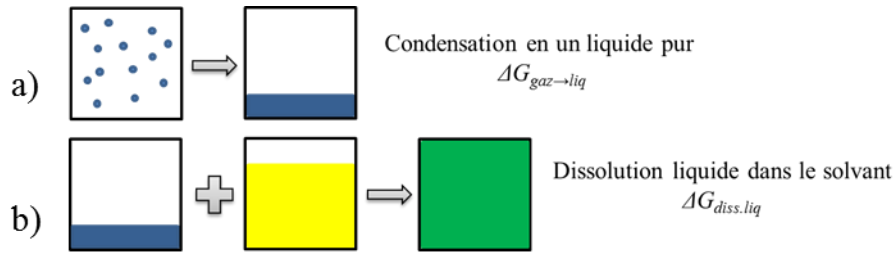


Figure 2-15 : Décomposition de l'enthalpie libre de dissolution d'un gaz dans un solvant, a) le gaz (bleu) est condensé en un liquide pur (bleu) puis b) le liquide pur (bleu) est dissous dans le solvant (jaune) pour donner un mélange liquide (vert)

L'enthalpie libre de dissolution peut donc se décomposer de la manière suivante :

$$\Delta G_{diss.gaz} = \Delta G_{gaz \rightarrow liq} + \Delta G_{diss.liq} \quad (2.20)$$

Pour l'étape de condensation du gaz en liquide :

$$\Delta G_{gaz \rightarrow liq} = RT \ln f^L \quad (2.21)$$

où  $f^L$  est la fugacité du gaz sous forme de « liquide pur ». La fugacité est liée à la pression par la relation :

$$f = a_g P_g \quad (2.22)$$

où  $a_g$  est le coefficient d'activité du gaz et  $P_g$  sa pression. L'enthalpie libre de dissolution du « liquide pur » dans le solvant se définit par :

$$\Delta G_{diss.liq} = RT \ln(a_g x_g) = v_g (\delta_{solv} - \delta_g)^2 \phi_{solv}^2 + RT \ln x_g \quad (2.23)$$

où  $x_g$  est la solubilité du gaz,  $v_g$  le volume molaire du gaz,  $\delta_{solv}$  et  $\delta_g$  les paramètres de solubilité de Hildebrand respectivement du solvant et du gaz et  $\phi_{solv}$  la fraction volumique du solvant telle que :

$$\phi_{solv} = \frac{x_{solv} v_{solv}}{x_g v_g + x_{solv} v_{solv}} \quad (2.24)$$

Le paramètre de solubilité de Hildebrand est défini par :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - R_g T}{V}} \quad (2.25)$$

où  $\Delta H_v$  est l'enthalpie de vaporisation et  $V$  le volume. À l'équilibre,  $\Delta G_{diss.gaz}=0$ , et dans la majorité des cas,  $x_g \ll 1$  d'où :

$$\ln x_g = \frac{v_g (\delta_g - \delta_{solv})^2}{RT} - \ln f^L \quad (2.26)$$

Dans le cas d'une dissolution dans un mélange de liquides,  $\delta_{solv}$  est remplacé par le paramètre de Hildebrand effectif  $\delta_{eff}$  défini par :

$$\delta_{eff} = \sum_i \phi_i \delta_i \quad (2.27)$$

où  $\phi_i$  est la fraction volumique du liquide  $i$  du mélange ( $\sum \phi_i = 1$ ). Un volume molaire de gaz très différent de celui du liquide peut engendrer une déviation de la fraction molaire de gaz prédite par l'équation (2.26). Cette déviation peut être compensée par un terme correctif du type Flory-Huggins [20]. L'équation (2.26) devient alors :

$$\ln x_g = \frac{-v_g (\delta_g - \delta_{eff})^2}{RT} - \ln f^L - \ln \left( \frac{v_g}{v} \right) + \left( \frac{v_g}{v} - 1 \right) \quad (2.28)$$

où  $v$  est le volume molaire du liquide ( $v = \sum x_i v_i$ ).

La loi de Henry est simple et permet d'accéder rapidement à la quantité de gaz que l'on peut dissoudre dans un liquide. Cela nécessite la mise en place d'une manipulation expérimentale qui peut s'avérer simple pour obtenir des résultats fiables lorsque le système est non réactif (pas de polymérisation, pas de réaction entre le gaz et le liquide). L'approche thermodynamique permet de déterminer la quantité de gaz que l'on peut dissoudre uniquement à partir des caractéristiques du soluté et du ou des solvants, cependant cela nécessite de connaître la nature exacte du gaz et des solvants, ce qui n'est pas toujours trivial dans le cas d'une résine industrielle. Connaissant la solubilité d'un liquide en fonction de la pression, il est alors possible de déterminer la pression minimale nécessaire pour dissoudre la totalité des gaz générés par exemple pendant la cuisson d'une résine.

### 2.3.2 Nucléation

La formation de bulles dans un mélange liquide-gaz initialement saturé peut survenir spontanément suite à une décompression rapide (fracture liquide) [59]. Sous l'effet du vide, le mélange se trouve dans un état métastable et des bulles se créent jusqu'à atteindre la pression d'équilibre. Dans le cas d'une réaction chimique comme une polycondensation, l'augmentation continue du sous-produit conduit à la formation d'agrégats (clusters) par diffusion jusqu'à atteindre une taille critique permettant la nucléation (voir Figure 2-16). Dans le cas d'un mélange résine-solvant par exemple, la nucléation peut aussi être due à la vaporisation du solvant par surchauffe au sein du mélange (même phénomène en présence d'humidité au sein de la résine).

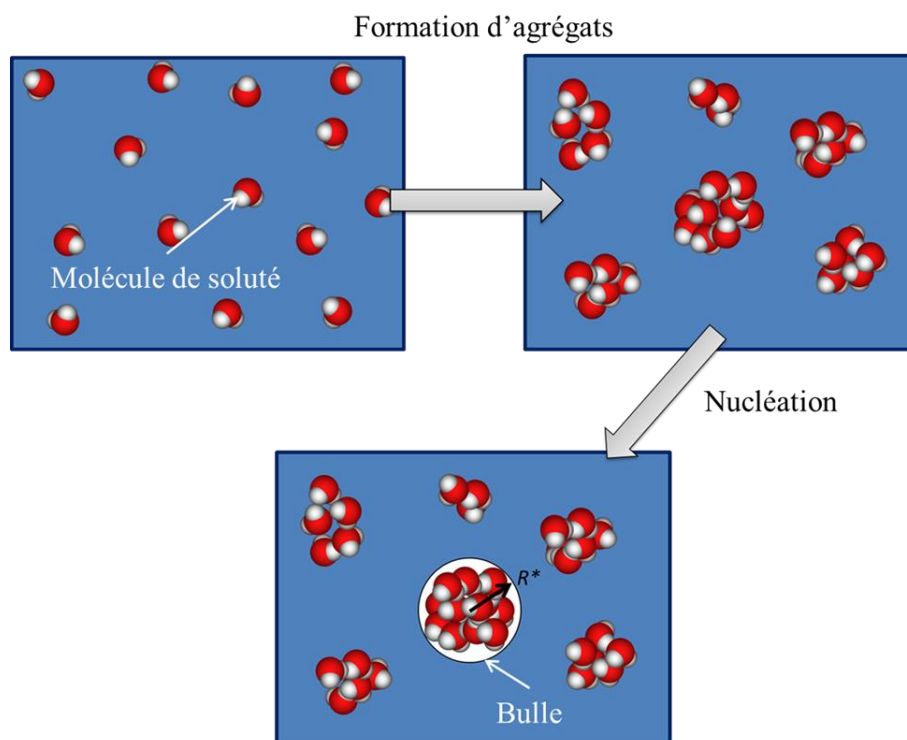


Figure 2-16 : Formation d'agrégats et nucléation d'une bulle

La nucléation peut être homogène ou hétérogène. La nucléation homogène survient à cause du phénomène de diffusion au sein de la résine alors que la nucléation hétérogène intervient sur une interface (liquide-solide ou solide-gaz) à la suite d'une excitation externe (impact, élévation de température, effort normal ou cisaillement, etc.) [20].

### 2.3.2.1 Théorie classique de la nucléation et extensions

On peut voir à la Figure 2-17 une bulle au sein d'une résine à l'équilibre soumise aux forces de pression et à la tension de surface liquide-gaz. D'après la théorie de la nucléation homogène, l'enthalpie libre, liée à la formation d'une bulle, est la somme de l'enthalpie libre liée à la tension de surface, de celle liée aux forces volumiques et de celle liée aux potentiels chimiques [60, 61] :

$$\Delta G = A\sigma_{LG} + V_g (P_l - P_g) + n(\mu_g - \mu_l) \quad (2.29)$$

où  $A$  est la surface créée par la bulle,  $\sigma_{LG}$  la tension de surface liquide-gaz,  $V_g$  le volume de la bulle,  $n$  le nombre de molécules de gaz dans la bulle et  $\mu_g$  et  $\mu_l$  respectivement le potentiel chimique du gaz et le potentiel chimique du liquide. La coalescence des bulles n'est pas prise en compte dans cette théorie.

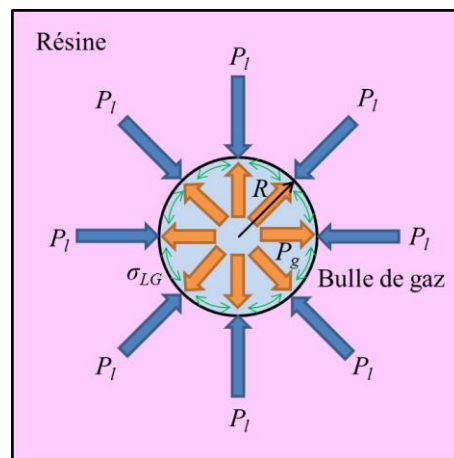


Figure 2-17 : Bulle de gaz soumise aux forces surfaciques liées à la tension de surface (vert) et aux forces volumiques liées à la pression de la résine (bleu) et la pression du gaz (orange)

À l'équilibre,  $\mu_g - \mu_l = 0$ , et la pression dans la bulle est égale à la pression de vapeur saturante ( $P_g = P_v$ ). L'enthalpie libre de nucléation peut donc s'exprimer de la manière suivante :

$$\Delta G = 4\pi R^2 \sigma_{LG} + \frac{4}{3}\pi R^3 (P_l - P_v) \quad (2.30)$$

La Figure 2-18 présente l'évolution de l'enthalpie libre de nucléation en fonction du rayon de la bulle, ainsi que l'évolution de l'énergie des forces volumiques de pression et l'évolution de

l'énergie d'interface liée à la tension de surface. On détermine La formation d'une bulle à partir d'un agrégat est possible lorsque l'enthalpie libre est maximum. L'enthalpie libre d'activation critique  $\Delta G^*$  nécessaire pour la formation d'une bulle est alors obtenue par la résolution de l'équation (2.31) :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial R} = 0 \quad (2.31)$$

soit

$$8\pi R\sigma_{LG} + 4\pi R^2 (P_l - P_v) = 0 \quad (2.32)$$

À partir de l'équation (2.32), on peut déterminer que le rayon critique d'une la bulle qui se crée à partir d'un agrégat de molécules (voir Figure 2-19) et s'exprime donc par :

$$R^* = \frac{2\sigma_{LG}}{P_v - P_l} \quad (2.33)$$

et en substituant  $R^*$  dans l'équation (2.30), on obtient :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{LG}^3}{3(P_v - P_l)^2} \quad (2.34)$$

La nucléation est un phénomène réversible. On parle alors de dissolution. Si le rayon de la bulle devient inférieur à  $R^*$ , alors la bulle s'affaisse et les molécules de gaz sont dissoutes dans le liquide.

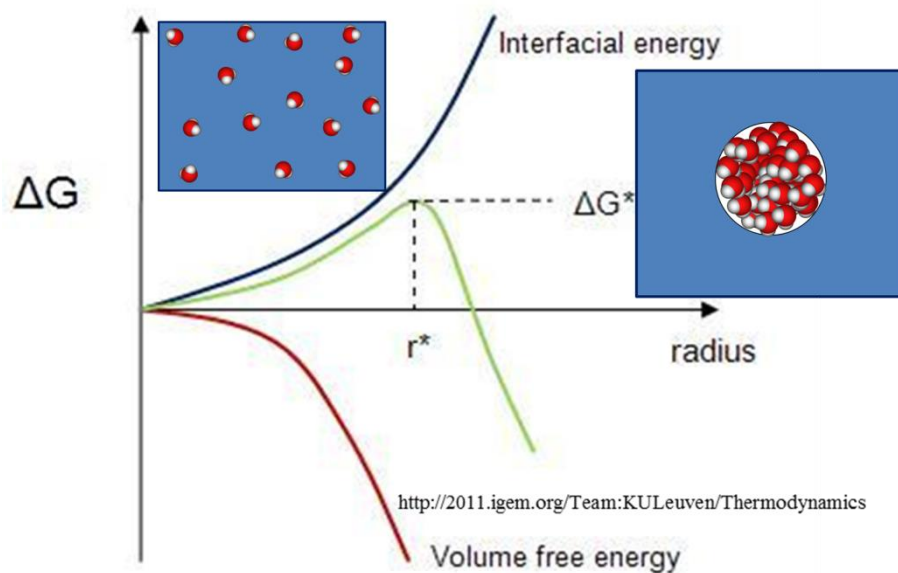


Figure 2-18 : Enthalpie libre d'activation nécessaire à la création d'une bulle de rayon  $r$  dans un liquide sous pression négative [61]

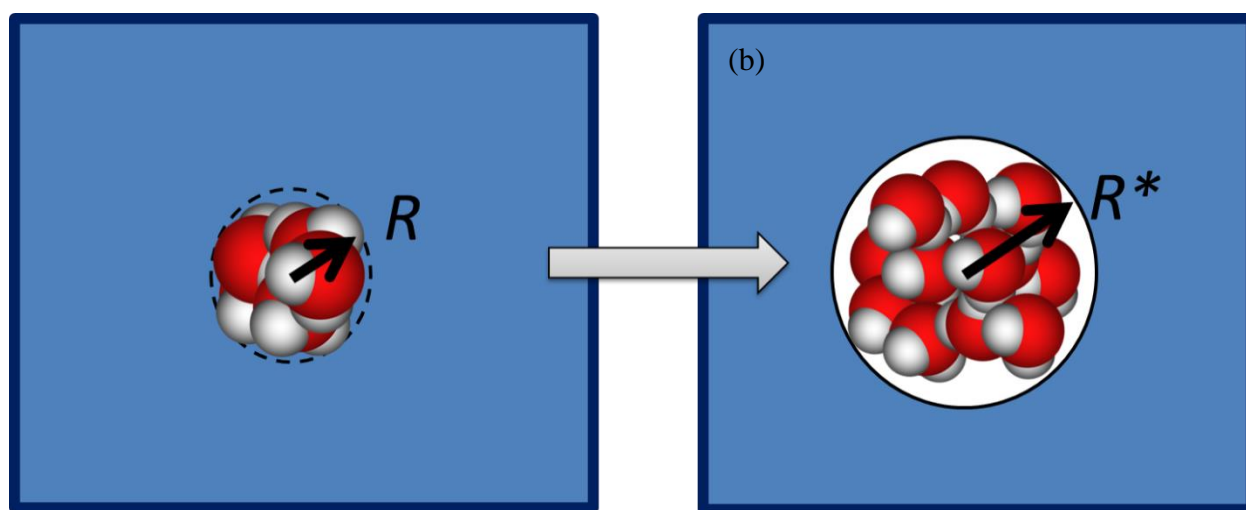


Figure 2-19 : Passage de l'agrégat (a) à la formation d'une bulle (b) lorsque le rayon critique  $R^*$  est atteint



Le taux de nucléation  $I$ , qui exprime le nombre d'agrégats atteignant une taille suffisante (c.-à-d.  $R^*$ ) pour former une bulle par unité de temps et de volume s'exprime par [62] :

$$I = I_k \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right) \quad (2.35)$$

où  $I_k$  est une constante cinétique,  $W$  le travail nécessaire à la formation d'une bulle de rayon  $R^*$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Modifié par Blander et Katz pour un mélange avec un composant volatile [63], le taux de nucléation  $I$  peut s'exprimer de la manière suivante :

$$I = M_m \sqrt{\frac{2\sigma_{LG}}{\pi m}} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.36)$$

où  $M_m$  est le nombre de molécules par unité de volume de la phase métastable,  $\sigma_{LG}$  la tension de surface de l'interface liquide-gaz,  $m$  la masse de la molécule de gaz,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $P$  la pression dans la phase liquide et  $P_v$  la pression de vapeur saturante. Dans le cas d'un mélange liquide binaire, Talanquer et Oxtoby [64] définissent le taux de nucléation par :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.37)$$

avec

$$I_0 = N_{sol} \sqrt{\frac{2\sigma_{LG}}{\pi}} \left( \frac{y_{sol}}{\sqrt{m'_{sol}}} + \frac{y_g}{\sqrt{m'_g}} \right) \quad (2.38)$$

où  $N_{sol}$  est le nombre volumique de molécules du solvant pur,  $y_{sol}$  et  $y_g$  sont les fractions molaires du solvant et du soluté et  $M_{sol}$  et  $M_g$  les masses molaires correspondantes. Dans le cas d'une nucléation hétérogène, Blander et Katz [63] définissent le taux de nucléation de la manière suivante :

$$I \sim \exp\left(F \frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.39)$$

où  $F$  dépend de l'angle de contact, de la géométrie et des autres paramètres intrinsèques de l'interface liquide-solide.

De nombreuses études ont montré que les résultats obtenus avec la théorie de la nucléation classique sous-estiment les taux de nucléations réels [65, 66]. Kim *et al.* [67] définissent, dans le cas d'une solution liquide-gaz saturée, suite à une diminution de pression (état métastable), le changement d'enthalpie libre (dû à la sursaturation et nécessaire à la formation d'un agrégat de taille  $n$ ) comme la somme du changement d'enthalpie libre de l'agrégat formés par les molécules et de l'énergie de surface [68] :

$$\Delta G_n = -(P_l - P_v)nV_g + \frac{f_L}{2}k_B T n^{\frac{2}{3}} \quad (2.40)$$

où  $n$  est le nombre de molécules qui constituent le cluster,  $V_g$  le volume de gaz dissous dans le liquide et  $f_L$  la perte de degré de liberté liée à l'interaction solvant-soluté durant la dissolution et défini par :

$$f_L = 3 \frac{\hat{V}_g}{V_g} \quad (2.41)$$

où  $\hat{V}_g$  est le volume moléculaire qui restreint tous les mouvements de translation de la molécule de gaz. L'enthalpie libre critique obtenue pour la formation d'un agrégat de taille  $n_c$   $\left(i.e. \frac{\partial \Delta G_n}{\partial n} = 0\right)$  est donc :

$$\Delta G_n^* = \frac{k_B T f_L}{6} n_c^{\frac{2}{3}} \quad (2.42)$$

et le taux de nucléation est défini par :

$$I_{n_c} = \frac{N_g}{\sqrt{6\pi}} \left( \frac{k_B T}{2\pi M_g} \right)^{\frac{1}{2}} 4\pi \left( \frac{3V_g}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \beta_g \left( \frac{f_L}{3} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{\Delta H_v + E_d}{RT} \right) N_g \exp\left( -\frac{f_L}{6} n_c^{\frac{2}{3}} \right) \quad (2.43)$$

où  $N_g$  est nombre volumique de molécules du gaz dissous en solution,  $M_g$  la masse moléculaire du gaz dissous,  $\beta_g$  le coefficient d'accommodation,  $\Delta H_v$  l'enthalpie de vaporisation de la solution et  $E_d$  l'énergie d'activation de la diffusion. Han et Han, à la suite de leurs observations [66], proposent une théorie de la nucléation modifiée. Ils prennent en compte le changement

d'enthalpie libre du solvant dû à la présence de macromolécules (théorie de Flory-Huggins) et à l'effet de la sursaturation. La nucléation n'est plus considérée comme un état d'équilibre thermodynamique de sorte que la pression de la bulle ne soit donc plus égale à la pression de vapeur du gaz. Ils définissent alors un taux de nucléation semi-empirique [69] :

$$I \sim \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.44)$$

où

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{LG}^3}{3(P_v - P_l)^2} - nk_B T \ln\left(\frac{P_g}{P_v}\right) - nk_B T (\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2) \quad (2.45)$$

où  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont respectivement les fractions volumiques du solvant et du soluté et  $\chi$  est le paramètre d'interaction. Malheureusement, les résultats théoriques obtenus sont encore loin des résultats expérimentaux avec un ordre de grandeur 4 fois supérieur pour les résultats théoriques. Han et Han attribuent cet écart à la coalescence des bulles lors de l'expérimentation ce qui diminue la concentration en bulles dans la solution. Il est difficile d'évaluer l'exactitude de leur modèle ne pouvant vérifier si l'erreur est due à un problème de comptage des bulles pendant l'expérience ou non.

### 2.3.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Talanquer *et al.* [64, 70] définissent un taux de nucléation semi-empirique basé sur la théorie de la nucléation dynamique, développée par Zeng, Talanquer et Oxtoby [71, 72], elle-même basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils définissent le taux de nucléation par :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-\Delta\Omega^*}{k_B T}\right) \quad (2.46)$$

où  $I_0$  est défini par l'équation (2.38). L'interaction entre les particules au sein d'un mélange binaire est approximée par la théorie de la sphère rigide (voir Figure 2-20 : Modèle de la sphère rigide pour un mélange polymère/solvant [73]). L'énergie libre de Helmholtz du mélange peut

s'exprimer comme la somme d'un terme local lié à une sphère rigide et d'un terme lié à l'attraction longue portée :

$$F[\rho_1, \rho_2] = k_B T \int dr f_h[\rho_1(r), \rho_2(r)] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 \iint dr dr' U_{ij}^p(|r-r'|) \rho_i(r) \rho_j(r') \quad (2.47)$$

où  $\rho_i(r)$  est le profil de densité du produit  $i$  et  $f_h[\rho_1(r), \rho_2(r)]$  représente la densité d'énergie libre de Helmholtz de référence pour un mélange de sphères rigides de densité uniforme et  $U_{ij}^p$  est la partie perturbatrice attractive du potentiel d'interaction  $U_{ij}$ . L'interaction longue portée entre les particules peut être définie par le potentiel de Lennard-Jones (voir Figure 2-21 : Potentiel de Lennard-Jones) :

$$U_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (i, j=1, 2) \quad (2.48)$$

où  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  représentent les paramètres de longueur et d'énergie du potentiel de Lennard-Jones. Dans le cadre d'un système de perturbation conventionnel de Weeks, Chandler et Anderson (WCA), le potentiel perturbateur  $U_{ij}^p$  prend la forme :

$$U_{ij}^p(r) = \begin{cases} -\varepsilon_{ij} & r < r_{ij}^{\min} \\ U_{ij}^{LJ} & r \geq r_{ij}^{\min} \end{cases} \quad (2.49)$$

où  $r_{ij}^{\min}$  est la distance pour laquelle  $U_{ij}^{LJ}(r)$  présente son minimum. Les propriétés d'équilibre du mélange peuvent être obtenues en minimisant le grand potentiel  $\Omega$  du système pour des potentiels chimiques  $\mu_i$  constants,  $T$ ,  $V$  constants :

$$\Omega[\rho_1, \rho_2] = F[\rho_1, \rho_2] - \sum_{i=1,2} \mu_i \int dr \rho_i(r) \quad (2.50)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité permet de calculer le travail de formation  $W = \Delta\Omega^* = (\Omega^*[\rho_1, \rho_2] - \Omega_b)$  nécessaire à la formation d'une bulle critique dans le liquide homogène instable, où  $\Omega_b$  est le grand potentiel du système homogène et  $\Omega^*[\rho_1, \rho_2]$  est la valeur minimum de  $\Omega[\rho_1, \rho_2]$ .

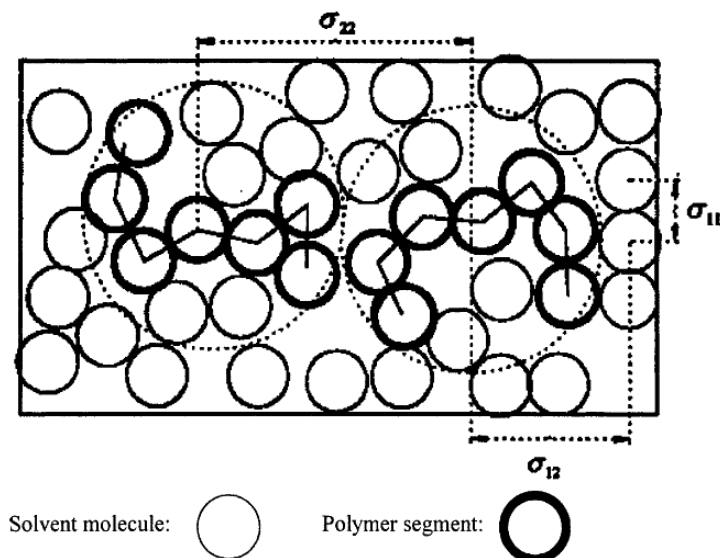


Figure 2-20 : Modèle de la sphère rigide pour un mélange polymère/solvant [73]

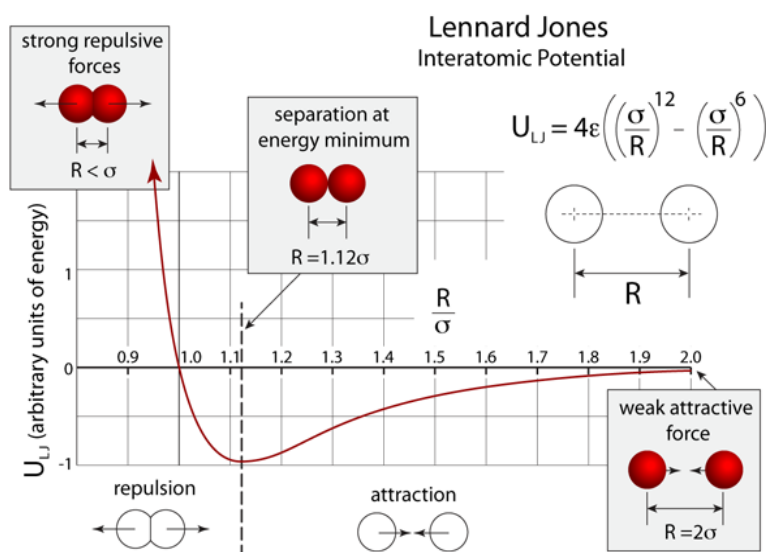


Figure 2-21 : Potentiel de Lennard-Jones [74]

La théorie de la nucléation classique et ses dérivées en général donnent des résultats plutôt éloignés de l'expérimentation, d'un écart ne permettant pas une exploitation fiable des modèles. Cependant ces modèles étant basés sur des considérations physiques, ils pourront servir de base de réflexion pour le développement d'un modèle fiable. L'utilisation de la théorie de la

fonctionnelle de la densité nécessite de déterminer les valeurs des paramètres du potentiel de Lennard-Jones, ce qui n'est pas toujours trivial. Les valeurs avec un sens physique attribuées aux paramètres sont souvent modifiées afin d'ajuster le modèle. Les valeurs attribuées deviennent alors souvent irréalistes. Les prévisions du modèle sont comparées avec les résultats expérimentaux dans le cas de solutés non polarisés, ce qui n'est pas le cas de l'eau par exemple. Il faut également garder en mémoire que dans les deux approches, il n'est pas tenu compte ni de la coalescence et ni du mouvement des bulles par différence de densité.

### 2.3.3 Diffusion

La diffusion est l'une des causes du mouvement des molécules au sein d'un fluide. Une fois le passage d'agrégat à bulle effectué, le comportement de la bulle est dicté par la diffusion des espèces chimiques mobiles au sein du mélange. Les paramètres de contrôle comme la température et la pression, mais également les paramètres intrinsèques au mélange, comme la viscosité ou le taux de conversion, vont déterminer si la taille de la bulle va augmenter ou diminuer. Il est admis que dans les liquides, la diffusion est régie par les lois de Fick. Nous allons différencier ici la diffusion qui, à température constante et homogène, tend à rendre homogène la concentration des espèces chimiques de la thermodiffusion qui tend à transporter les espèces chimiques des températures chaudes vers les températures froides ou inversement en fonction des espèces chimiques et des conditions thermodynamiques (Figure 2-22). La thermodiffusion est habituellement un phénomène de second ordre avec, dans des conditions standards et des fluides simples, un ordre de grandeur de  $10^2$  à  $10^3$  plus petit que la diffusion moléculaire. Il sera par conséquent négligé dans la suite de ces travaux.

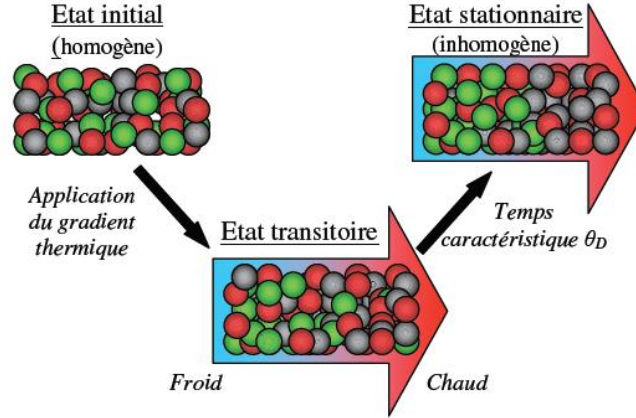


Figure 2-22 : Établissement d'un gradient de fraction molaire dans un mélange ternaire sous l'action d'une différence de température [75]

### 2.3.3.1 Diffusion

Soit une bulle de rayon  $R_p$  au centre d'un volume sphérique de résine (voir Figure 2-23) avec une concentration initiale en gaz  $C_\infty$  ( $C_{(r=\infty)} = C_\infty$ ). La diffusion est décrite par l'équation de transfert de masse suivante (seconde loi de Fick en coordonnées sphériques) [19] :

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rC)}{\partial r^2} \quad (2.51)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $C$  la concentration en espèce diffusante de la distance  $r = R_p$  à la distance  $r = R_\infty$  et  $t$  le temps. À la surface de la bulle, la solution étant saturée,  $C_{(r=R_p)} = C_s$ . La solution de l'équation (2.51) peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$C - C_\infty = \frac{R_p}{r} (C_s - C_\infty) \left[ 1 - 2\pi^{1/2} \int_0^{\frac{r-R_p}{2(Dt)^{1/2}}} e^{-y^2} dy \right] \quad (2.52)$$

Le terme entre crochets est la fonction d'erreur de Gauss. La variation de masse au sein de la bulle de gaz est proportionnelle au flux  $J$  à travers la surface de la bulle :

$$\frac{dm}{dt} = \iint J dS = -4\pi R_p^2 J \quad (2.53)$$

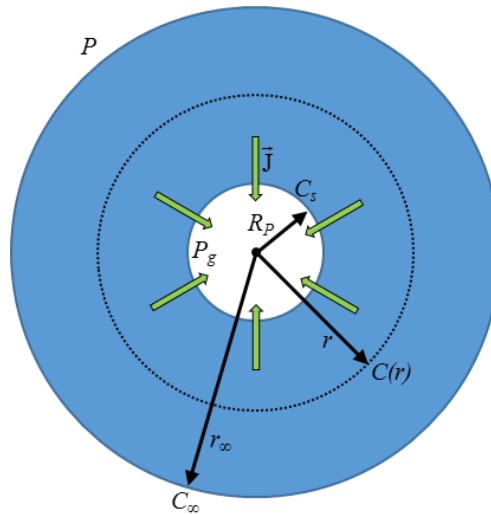


Figure 2-23 : Modélisation d'une bulle au sein de la résine avec diffusion de molécules entre la bulle et la résine

Le gaz contenu dans la bulle ayant une masse volumique  $\rho$ , on peut en déduire :

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R_p^2 \rho \frac{dR}{dt} \quad (2.54)$$

d'où

$$\frac{dR_p}{dt} = -\frac{J}{\rho} \quad (2.55)$$

et d'après la première loi de Fick [19]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial r} \quad (2.56)$$

D'après l'équation (2.52) :

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R_p} = \frac{C_s - C_\infty}{R_p} \left( 1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (2.57)$$

Il est donc possible d'obtenir l'équation différentielle d'Epstein et Plesset pour le rayon de la bulle [19]:



$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{D(C_\infty - C_s)}{\rho R_p} \left( 1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (2.58)$$

Le terme  $(C_\infty - C_s)$  définit le comportement de la bulle : expansion ou diminution de taille (voir Figure 2-25). En effet, pour une concentration dans la résine supérieure à la concentration à saturation, les molécules diffusent de la résine vers la bulle, augmentant ainsi la taille de celle-ci. Dans le cas contraire, la taille de la bulle diminue. La solution à l'équation (2.58) est fortement non linéaire, mais dans le cadre des matériaux utilisés dans la présente étude, compte tenu de la taille des interstices entre les fibres, on peut admettre que  $R/(\pi D t)^{1/2} \ll 1$  et la solution asymptotique devient rapidement dominante, comme illustré à la Figure 2-24. Cela est d'autant plus vrai pour des cycles de cuisson pour lesquels le terme transitoire est souvent négligeable en termes de temps comparé à la durée du cycle. En régime permanent, la solution devient donc :

$$R_p^2 = R_0^2 - \frac{2D}{\rho} (C_s - C_\infty) t \quad (2.59)$$

où  $R_0$  est le rayon de la bulle à  $t = 0$ .

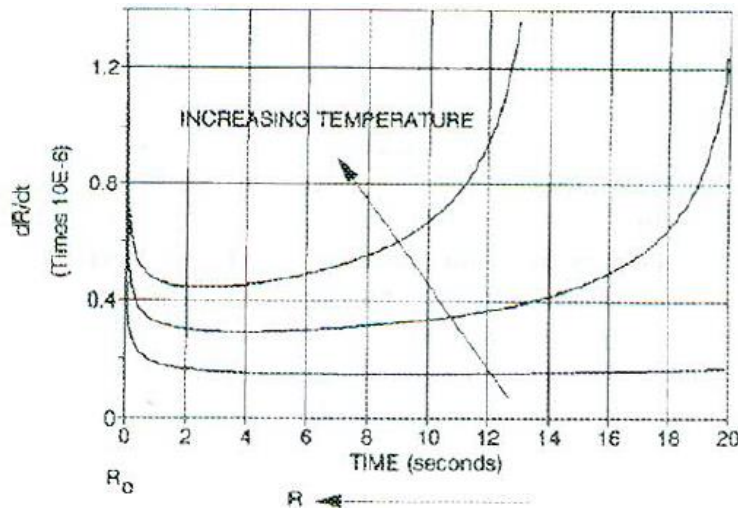


Figure 2-24 : Illustration de la prédominance de la solution asymptotique pour un bulle en cours d'écrasement d'après l'équation (2.58) [19]

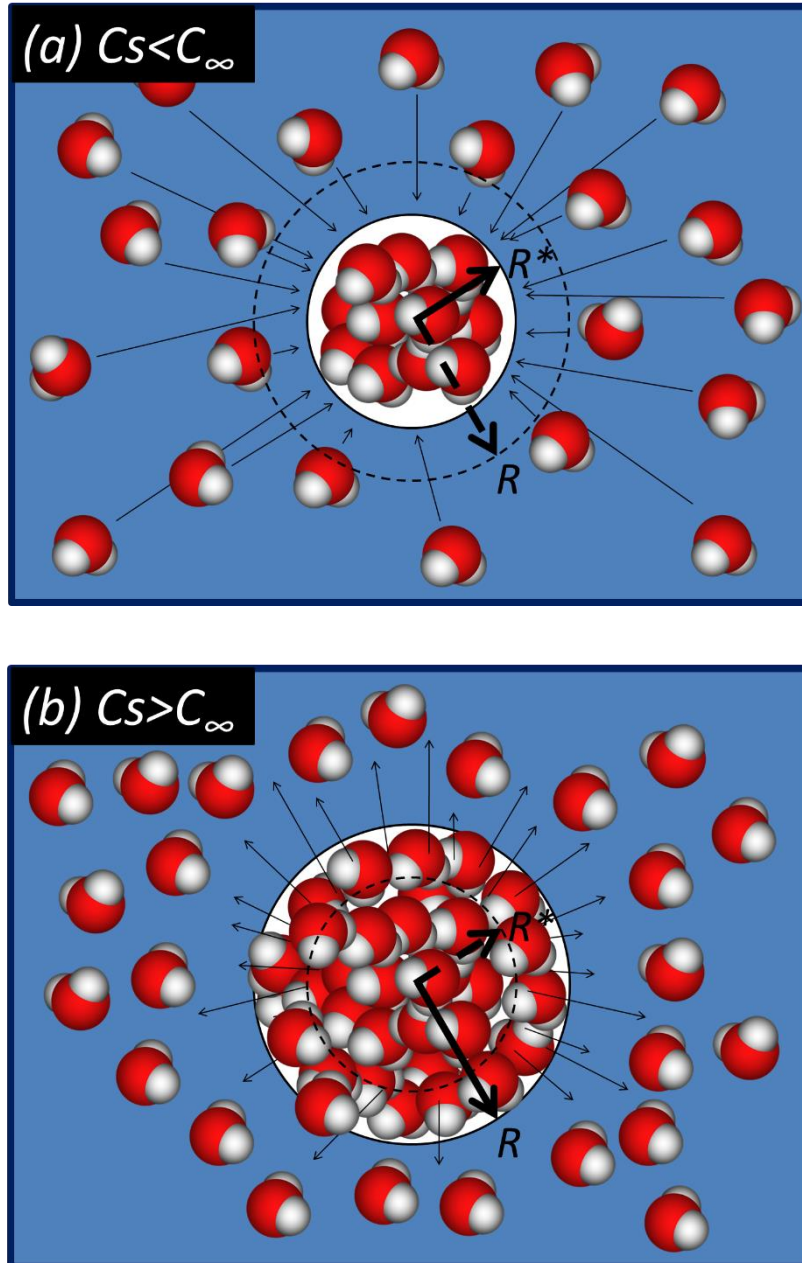


Figure 2-25 : Évolution du rayon de la bulle en fonction de  $C_s$  et  $C_\infty$

Les équations (2.58) et (2.59) indiquent un temps infini pour que les gaz formant la bulle se dissolvent dans une solution saturée ( $C_s = C_\infty$ ). Ceci est dû à l'absence de prise en compte de la tension de surface alors que celle-ci va jouer un rôle d'autant plus important que la taille de la bulle diminue et se rapproche de sa taille critique. L'équation d'état pour une bulle de rayon  $R_p$ , de pression  $P$  à la température  $T$  est :

$$P + \frac{2\sigma_{LG}}{R_p} = \left( \frac{R_g}{M} \right) \rho_g T \quad (2.60)$$

où  $\rho_g$  est la densité du gaz dans la bulle,  $M$  sa masse molaire et  $R_g$  la constante des gaz parfaits. Il s'en déduit :

$$\rho_g = \frac{M}{R_g T} P + \frac{2M\sigma_{LG}}{R_g T} \frac{1}{R_p} = \rho_\infty + \frac{\tau}{R_p} \quad (2.61)$$

où  $\rho_\infty$  est la densité du gaz dans les mêmes conditions de pression et de température avec une interface liquide/gaz de courbure nulle et :

$$\tau = \frac{2M\sigma_{LG}}{R_g T} \quad (2.62)$$

La masse de la bulle de gaz est donc :

$$m = \frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_g = \frac{4}{3} \pi R_p^2 \left[ R_p \rho_\infty + \tau \right] \quad (2.63)$$

Et d'après l'équation (2.54) :

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R_p^2 \left[ \rho_\infty + \frac{\tau}{R_p} \right] \frac{dR_p}{dt} \quad (2.64)$$

et :

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{D(C_\infty - C_s)}{\rho_\infty + \frac{\tau}{R_p}} \left( \frac{1}{R_p} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (2.65)$$

La concentration de gaz dissous qui est en équilibre avec le gaz de densité  $\rho_g$  est donnée par :

$$\frac{C_s}{\rho_g} = d, \quad C_s = \left( \rho_\infty + \frac{\tau}{R_p} \right) d \quad (2.66)$$

En combinant les équations (2.53), (2.56), (2.57), la loi de Laplace et la loi des gaz parfaits [76], on obtient l'équation différentielle non linéaire décrivant la variation de la masse de gaz dans la bulle en fonction de  $(C_\infty - C_s)$  :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{M}{T} (P_l R_p^3 + 2\sigma_{LG} R_p^2) \right) = 3R_g D (C_\infty - C_s) R_p \left( 1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (2.67)$$

Contrairement aux travaux de Wood [19], aucune hypothèse n'est faite pour simplifier la résolution. Les conditions non isobare, non isotherme, l'effet de la tension de surface et la variation de la masse molaire du gaz sont également conservés. Le peu de restrictions concernant l'utilisation de ce modèle est très intéressant dans le cadre de cette étude compte tenu des variations de pression et de température qui ont lieu lors du cycle de moulage d'une résine.

### 2.3.4 Couplage entre la viscosité et la diffusion

Ledru [77] définit le comportement mécanique de la bulle au sein d'une résine (milieu liquide infini) et soumise aux forces visqueuses (viscosité constante). La bulle est considérée comme parfaitement sphérique et comme un milieu isotrope. En coordonnée sphérique, le champ de vitesse du fluide étant défini par :

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} v_r \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.68)$$

L'incompressibilité de la résine s'exprime par :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 = \frac{dv_r}{dr} + 2 \frac{v_r}{r} \quad (2.69)$$

d'où par résolution de l'équation différentielle (2.69) :

$$v_r = \frac{C}{r^2} \quad (2.70)$$

où  $C$  est une constante. À la surface de la bulle, si  $R_p$  est le rayon de la bulle, alors :

$$v_r|_{r=R_p} = \frac{dR_p}{dt} = \dot{R}_p \quad (2.71)$$

et

$$C = \dot{R}_p R_p^2 \quad (2.72)$$

d'où par substitution de  $C$  dans l'équation (2.70) :

$$v_r = \frac{\dot{R}_p R_p^2}{r^2} \quad (2.73)$$

Le tenseur des vitesses de déformation, dans le cas d'un champ de vitesse à composante uniquement radiale, s'exprime en coordonnées sphériques par [78] :

$$\underline{\dot{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \frac{dV_r}{dr} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{V_r}{r} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{V_r}{r} \end{pmatrix} \quad \text{soit : } \underline{\dot{\varepsilon}} = \frac{\dot{R}_p R_p^2}{r^3} \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.74)$$

Soit  $p$  le champ de pression hydrostatique dans la résine. L'expansion d'une bulle étant un flux purement extensif, la composante radiale de l'équation des moments en coordonnées sphériques donne [78] :

$$\rho \left( \frac{\partial V_r}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \sigma_{rr}) - \left( \frac{\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\varphi\varphi}}{r} \right) \quad (2.75)$$

Le champ de pression dans la résine est uniforme et d'après la conservation de la quantité de mouvement, on peut écrire :

$$\begin{cases} \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \\ \rho \left( \frac{\partial V_r}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} \right) = 0 \end{cases} \quad (2.76)$$

et donc :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \sigma_{rr}) - \left( \frac{\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\varphi\varphi}}{r} \right) = 0 \quad (2.77)$$

et les deux composantes non radiales sont équivalentes par symétrie pour une géométrie sphérique donc les équations à l'équilibre sont les suivantes :

$$\begin{cases} \frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{1}{r} (2\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\varphi\varphi}) = 0 \\ \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} \end{cases} \quad (2.78)$$

avec les conditions limites :

$$\begin{cases} \sigma_{rr}(R_p) = -P_g + 2 \frac{\sigma_{LG}}{R_p} \\ \sigma_{rr}(R_\infty) = -P_l \end{cases} \quad (2.79)$$

La loi de Newton via le tenseur de Cauchy permet de décrire le comportement visqueux de la résine :

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2\eta \underline{\underline{\dot{\epsilon}}} - p \underline{\underline{I}} \quad (2.80)$$

D'après l'équation (2.74), le tenseur de Cauchy s'exprime donc par :

$$\begin{cases} \sigma_{rr} = -4 \frac{\dot{R}_p R_p^2}{r^3} \eta - p \\ \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = 2 \frac{\dot{R}_p R_p^2}{r^3} \eta - p \end{cases} \quad (2.81)$$

et donc d'après les équations (2.79) et (2.81) :

$$\sigma_{rr}(R_p) = -P_g + 2 \frac{\sigma_{LG}}{R_p} = -4 \frac{\dot{R}_p R_p^2}{R_p^3} \eta - P_l \quad (2.82)$$

et

$$4 \frac{\dot{R}_p}{R_p} \eta - P_g + P_l + 2 \frac{\sigma_{LG}}{R_p} = 0 \quad (2.83)$$

L'équation (2.83), associée à un des modèles de viscosité présentés à la section 2.2.2 permet d'exprimer la variation de la taille de la bulle en fonction du temps, de la température, de la pression et de la viscosité :

$$\frac{\dot{R}_p}{R_p(t)} - \frac{P_g(t) - P_l(t)}{4\eta(T, \alpha)} + \frac{\sigma_{LG}}{2\eta(T, \alpha)R_p(t)} = 0 \quad (2.84)$$

La diffusion n'étant pas prise en compte dans ce modèle, la quantité de gaz dans la bulle est constante. On peut donc en déduire d'après la loi des gaz parfaits :

$$P_g(t) = P_{g0} \frac{T(t)}{T_0} \left( \frac{R_0}{R_p(t)} \right)^3 \quad (2.85)$$

où  $P_{g0}$  et  $T_0$  sont respectivement la pression initiale et la température initiale dans la bulle. La substitution de la pression à l'instant  $t$  dans l'expression obtenue dans l'équation (2.85) permet d'obtenir une équation différentielle non linéaire donnant le comportement de la bulle en fonction de la pression, de la température et du taux de conversion :

$$\frac{\dot{R}_p}{R_p(t)} - \frac{P_{g0} \frac{T(t)}{T_0} \left( \frac{R_0}{R_p(t)} \right)^3 - P_l(t)}{4\eta(T, \alpha)} + \frac{\sigma_{LG}}{2\eta(T, \alpha)R_p(t)} = 0 \quad (2.86)$$

Le réarrangement de l'équation (2.84) permet d'obtenir l'évolution de la pression dans la bulle en fonction de la tension de surface et de la viscosité :

$$P_g(t) = \frac{4}{R_p(t)} \left( \eta(T, \alpha) \dot{R}_p + \frac{\sigma_{LG}}{2} \right) + P_l(t) \quad (2.87)$$

D'après l'équation (2.63) et la loi des gaz parfaits :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4}{3} \frac{\pi}{R_g} \frac{d}{dt} \left( \frac{R_p^3 P_g}{T} M \right) \quad (2.88)$$

En substituant  $P_g$  défini par l'équation (2.87) dans l'équation (2.88), on obtient la variation de la masse de la bulle sous la forme suivante :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4}{3} \frac{\pi}{R_g} \frac{d}{dt} \left( \frac{R_p^2}{T} M \left( 4\eta(T, \alpha) \dot{R}_p + 2\sigma_{LG} + P_l R_p \right) \right) \quad (2.89)$$

et d'après les équations (2.54) et (2.58), la variation de masse peut également s'exprimer par :

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi D (C_\infty - C_s) R_p \left( 1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (2.90)$$

Le modèle développé dans cette section permet de prendre en considération :

- la diffusion des molécules
- la contrainte hydrostatique
- l'évolution de la viscosité, et par conséquent l'évolution du taux de conversion (voir § 2.2.2).

Or afin d'optimiser la dissolution des gaz dans la résine en RTM, on sait que la pression et l'évolution du taux de conversion vont jouer un rôle très important.

## 2.4 Synthèse

Le problème de formation de porosités par emprisonnement mécanique lors de l'injection a déjà été largement étudié par des auteurs comme Parnas [79, 80] ou Lundstrom [81] et même si l'influence de la pression en RTM sur la porosité résiduelle a été étudiée dans les travaux de Lundstrom [82, 83], cela concerne les porosités liées à l'imprégnation du renfort. Les travaux de



recherche de la présente étude se concentrent uniquement sur la formation de porosités d'origine chimique pendant la fabrication en RTM.

Cette revue de la littérature montre que les phénomènes liés à la formation de bulles au sein d'un mélange liquide ont été largement étudiés, et ce depuis longtemps. Mais elle montre également que les équations servant à décrire ces phénomènes sont complexes (équations différentielles non linéaires du 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> ordre) et nécessitent de nombreux paramètres dont la détermination n'est pas triviale. Par ailleurs, dans le cas de Wood et Bader [19, 57], les études sont faites sur des systèmes non réactifs. On constate également que de nombreuses simplifications théoriques ont été considérées, notamment :

- dans le cas de la nucléation, les hypothèses faites donnent des résultats théoriques ne concordant pas avec les observations expérimentales, mais les phénomènes tels que la coalescence et le mouvement des bulles par différence de densité sont négligés.
- pour la diffusion ou la nucléation, les bulles sont supposées sphériques et indéformables.
- dans la plupart des essais expérimentaux concernant la dissolution et la nucléation, les gaz étudiés sont des gaz de faible masse molaire (diazote, dioxyde de carbone, etc.) alors que dans le cas de la polymérisation, les gaz mis en jeu, autres que la vapeur d'eau, ont des masses molaires plus élevées de 20 à 50 fois. On peut alors s'attendre à ce que les observations faites sur les gaz de masse molaire plus élevée divergent de celles faites sur les gaz de masse molaire faible.

Un point important à noter est que la pression joue un rôle très important sur l'évolution de la taille des bulles comme le montre l'équation (2.58) avec le terme  $(C_{\infty} - C_s)$ ,  $C_s$  étant directement lié à la pression du mélange  $P_l$ . La pression appliquée sur le mélange dans le moule, qui sera appelée par la suite pression de consolidation, est grandement supérieure à la pression atmosphérique, ce qui aura un impact très important sur le dimensionnement des moules industriels. Enfin, il est important de rappeler que cette étude s'inscrit dans un cadre clairement industriel. Ceci implique que la composition des matériaux, que ce soit pour les résines ou les renforts, n'est jamais connue complètement. Il devient dans ce cas compliqué, voire impossible de déterminer certains paramètres et d'utiliser des modèles mécanistiques. Cette difficulté de mise en œuvre des outils

scientifiques conduit les industriels à utiliser des méthodes empiriques afin de développer leurs procédés. Les méthodes utilisées basées sur des essais itératifs sont longues et coûteuses et ceci conduit généralement à des moules surdimensionnées en termes de pression maximum admissible.

## 2.5 Références

- [1] LEAP. (2017) [En ligne]. Disponible: <http://www.usinenouvelle.com/article/le-moteur-leap-de-snecma-succes-annonce-de-l-aeronautique.N272072>
- [2] CFM. (2016) [En ligne]. Disponible: <https://www.cfmaeroengines.com/engines/leap/>
- [3] Composite Content. (2017) [En ligne]. Disponible: [https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/717605/000110465908021748/a08-9785\\_1defa14a.htm](https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/717605/000110465908021748/a08-9785_1defa14a.htm)
- [4] E. Ruiz *et al.*, "Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites". *Composites Science and Technology*, vol. 66, n°. 3-4, p. 475-486, 2006.
- [5] F. LeBel *et al.*, "Prediction of optimal flow front velocity to minimize void formation in dual scale fibrous reinforcements". *International Journal of Material Forming*, vol. 7, n°. 1, p. 93-116, 2014.
- [6] C. Ravey, E. Ruiz et F. Trochu, "Determination of the optimal impregnation velocity in Resin Transfer Molding by capillary rise experiments and infrared thermography". *Composites Science and Technology*, vol. 99, p. 96-102, 2014.
- [7] J. Varna *et al.*, "Effect of voids on failure mechanisms in RTM laminates". *Composites Science and Technology*, vol. 53, n°. 2, p. 241-249, 1995.
- [8] A. A. Goodwin, C. A. Howe et R. J. Paton, "The role of voids in reducing the interlaminar shear strength in RTM laminates", communication présentée à 11th International Conference on Composite Materials, Queensland, Australia, 1997.
- [9] S. R. Montoro *et al.*, "Influence of voids on the flexural resistance of the NCF/RTM6 composites", communication présentée à 11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials, Como, Italy, 2011.

- [10] A. J. McMillan *et al.*, "Strength knock-down assessment of porosity in composites: Modelling, characterising and specimen manufacture", communication présentée à Modern Practice in Stress and Vibration Analysis, Glasgow, United Kingdom, 2012.
- [11] J. S. Leclerc et E. Ruiz, "Porosity reduction using optimized flow velocity in resin transfer molding". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, n°. 12, p. 1859-1868, 2008.
- [12] A. Zhang *et al.*, "Qualitative separation of the effect of voids on the bending fatigue performance of hygrothermal conditioned carbon/epoxy composites". *Materials and Design*, vol. 32, n°. 10, p. 4803-4809, 2011.
- [13] J. Lambert *et al.*, "3D damage characterisation and the role of voids in the fatigue of wind turbine blade materials". *Composites Science and Technology*, vol. 72, n°. 2, p. 337-343, 2012.
- [14] M. L. Costa, M. C. Rezende et S. F. M. de Almeida, "Effect of void content on the moisture absorption in polymeric composites". *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 45, n°. 6, p. 691-698, 2006.
- [15] C. Pupin *et al.*, "Formation of porosities in RTM by VOCs and water vapour", communication présentée à 19<sup>th</sup> ICCM, Montréal, Canada, 2013.
- [16] N. Patel et L. J. Lee, "Effects of fiber mat architecture on void formation and removal in liquid composite molding". *Polymer Composites*, vol. 16, n°. 5, p. 386-399, 1995.
- [17] Y. Wielhorski, A. B. Abdelwahed et J. Breard, "Theoretical Approach of Bubble Entrapment Through Interconnected Pores: Supplying Principle". *Transport in Porous Media*, vol. 96, n°. 1, p. 105-116, 2013.
- [18] W. R. Stabler *et al.*, "Void minimization in the manufacture of carbon fiber composites by resin transfer molding". *S.A.M.P.E. quarterly*, vol. 23, n°. 2, p. 38-42, 1992.
- [19] J. R. Wood et M. G. Bader, "Void control for polymer-matrix composites (1): theoretical and experimental methods for determining the growth and collapse of gas bubbles". *Composites manufacturing*, vol. 5, n°. 3, p. 139-147, 1994.
- [20] I. H. Sul, J. R. Youn et Y. S. Song, "Bubble development in a polymeric resin under vacuum". *Polymer Engineering and Science*, vol. 52, n°. 8, p. 1733-1739, 2012.

- [21] R. K. Upadhyay et E. W. Liang, "Consolidation of advanced composites having volatile generation", communication présentée à ASME Winter Annual Meeting, New Orleans, USA, 1993.
- [22] T. H. Hou, J. M. Bai et J. M. Baughman, "Processing and properties of a phenolic composite system". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 25, n°. 5, p. 495-502, 2006.
- [23] J. G. Taylor, "Composites", dans *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato, Édité. Heidelberg: Springer 2010, p. 263-305.
- [24] V. Loisel-Shebib, "Fabrication par injection flexible de pièces coniques pour des applications aérospatiales", M.Sc., École Polytechnique Montréal, 2014.
- [25] B. De Parscau Du Plessix *et al.*, "Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material". *Journal of Composite Materials*, vol. 50, n°. 18, p. 2495-2505, 2016.
- [26] Specific Properties. (2017) [En ligne]. Disponible: <http://netcomposites.com/guide-tools/guide/introduction/material-comparison/>
- [27] J. P. Baïlon et J. M. Dorlot, *Des matériaux*: Presses Internationales Polytechnique, 2000.
- [28] L. Pilato, "Resin chemistry", dans *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato, Édité. Heidelberg: Springer 2010, p. 41-91.
- [29] N. Kuentzer *et al.*, "Permeability characterization of dual scale fibrous porous media". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, n°. 11, p. 2057-2068, 2006.
- [30] P. J. Falzon, I. Herszberg et V. M. Karbhari, "Effects of compaction on the stiffness and strength of plain weave fabric RTM composites". *Journal of Composite Materials*, vol. 30, n°. 11, p. 1210-1247, 1996.
- [31] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites*: Taylor & Francis group, 2007.
- [32] P. Wang *et al.*, "Numerical and experimental analyses of resin infusion manufacturing processes of composite materials". *Journal of Composite Materials*, vol. 46, n°. 13, p. 1617-1631, 2012.
- [33] C. D. Rudd *et al.*, "Liquid Moulding Technologies - Resin Transfer Moulding, Structural Reaction Injection Moulding and Related Processing Techniques", éd: Woodhead Publishing.

- [34] J. S. Hayward et B. Harris, "Processing factors affecting the quality of resin transfer moulded composites". *Plastics and Rubber Processing and Applications*, vol. 11, n°. 4, p. 191-198, 1989.
- [35] T. M. Kruckenberg et R. Paton, *Resin Transfer Moulding for Aerospace Structures*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [36] M.-J. Landry, "Caractérisation morphologique et rhéologique du fini de surface de pièces fabriquées par RTM", M.Sc.A., École Polytechnique Montréal, 2005.
- [37] F. Trochu *et al.*, "RTM process simulation and optimization of composite fan blades reinforced by 3D woven fabrics", communication présentée à 24th Annual Technical Conference of the American Society for Composites, Newark, USA, 2009.
- [38] J. Renaud, " Préformage de tissus 3D interlock de carbone pour la fabrication de composites en injection flexible", Ph.D., École Polytechnique Montréal, 2016.
- [39] Autoclave Scheme. (2017) [En ligne]. Disponible: <http://www.airtechonline.com/?q=prepreg-autoclave>
- [40] M. R. Kamal et S. Sourour, "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure". *Polymer Engineering & Science*, vol. 13, n°. 1, p. 59-64, 1973.
- [41] G. M. Wu *et al.*, "Kinetics of the crosslinking reaction of nonionic polyol dispersion from terpene-maleic ester-type epoxy resin". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 111, n°. 1, p. 735-741, 2013.
- [42] M. Blanco *et al.*, "Mechanistic kinetic model of an epoxy resin cured with a mixture of amines of different functionalities". *Polymer*, vol. 46, n°. 19 SPEC. ISS., p. 7989-8000, 2005.
- [43] V. Achim, "Simulation pour l'aide à l'optimisation et fabrication intelligente des composites par injection sous renfort", Ph.D., École Polytechnique Montréal, 2009.
- [44] M. Ghaffari *et al.*, "The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an epoxy resin-glassflake nanocomposite". *Thermochimica Acta*, vol. 549, p. 81-86, 2012.
- [45] C. Garschke *et al.*, "Cure kinetics and viscosity modelling of a high-performance epoxy resin film". *Polymer Testing*, vol. 32, n°. 1, p. 150-157, 2013.
- [46] C. M. D. Hickey et S. Bickerton, "Cure kinetics and rheology characterisation and modelling of ambient temperature curing epoxy resins for resin infusion/VARTM and wet layup applications". *Journal of Materials Science*, vol. 48, n°. 2, p. 690-701, 2013.

- [47] C. S. Chern et G. W. Poehlein, "Kinetic model for curing reactions of epoxides with amines". *Polymer Engineering and Science*, vol. 27, n°. 11, p. 788-795, 1987.
- [48] E. Ruiz *et al.*, "Modeling of resin cure kinetics for molding cycle optimization", affiche présentée à the International Conference in Flow Processes in Composite Materials (FPCM'06), 2006.
- [49] T. A. Osswald et J. P. Hernández-Ortiz, *Polymer Processing: Modeling and Simulation*: Hanser Publishers, 2006.
- [50] N. C. Restrepo-Zapata, T. A. Osswald et J. P. Hernandez-Ortiz, "Modeling and analysis of cure kinetics of aliphatic epoxy resin with and without diffusion", communication présentée à 70th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Orlando, USA, 2012.
- [51] X. Sheng, M. Akinc et M. R. Kessler, "Cure kinetics of thermosetting bisphenol E cyanate ester". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 93, n°. 1, p. 77-85, 2008.
- [52] M. Ivankovic *et al.*, "Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, n°. 11, p. 3012-3019, 2003.
- [53] Q. Zheng *et al.*, "Use of WLF-like function for describing the nonlinear phase separation behavior of binary polymer blends". *Macromolecules*, vol. 34, n°. 24, p. 8483-8489, 2001.
- [54] J. H. Oh et D. G. Lee, "Cure cycle for thick glass/epoxy composite laminates". *Journal of Composite Materials*, vol. 36, n°. 1, p. 19-45, 2002.
- [55] G. Vazquez *et al.*, "Rheology of tannin-added phenol formaldehyde adhesives for plywood". *Holz als Roh - und Werkstoff*, vol. 60, n°. 2, p. 88-91, 2002.
- [56] T. S. Lundstrom et A. Holmgren, "Dissolution of voids during compression molding of SMC". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 29, n°. 12, p. 1826-1837, 2010.
- [57] J. R. Wood et M. G. Bader, "Void control for polymer-matrix composites (2): experimental evaluation of a diffusion model for the growth and collapse of gas bubbles". *Composites manufacturing*, vol. 5, n°. 3, p. 149-158, 1994.
- [58] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz et R. L. Scott, *Regular and related solutions: the solubility of gases, liquids, and solids*: Van Nostrand Reinhold Co., 1970.

- [59] H.-Y. Kwak et Y. W. Kim, "Homogeneous nucleation and macroscopic growth of gas bubble in organic solutions". *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 41, n°. 4-5, p. 757-767, 1998.
- [60] J. H. Han et C. D. Han, "Bubble nucleation in polymeric liquids. II. Theoretical considerations". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 28, n°. 5, p. 743-761, 1990.
- [61] N. H. Fletcher, "Van der Waals' equation and nucleation theory". *European Journal of Physics*, vol. 14, n°. 1, p. 29-35, 1993.
- [62] I. Kusaka, M. Talreja et D. L. Tomasko, "Beyond classical theory: Predicting the free energy barrier of bubble nucleation in polymer foaming". *AIChE Journal*, vol. 59, n°. 8, p. 3042-3053, 2013.
- [63] M. Blander et J. L. Katz, "Bubble nucleation in liquids". *AIChE Journal*, vol. 21, n°. 5, p. 833-848, 1975.
- [64] V. Talanquer et D. W. Oxtoby, "Nucleation of bubbles in binary fluids". *Journal of Chemical Physics*, vol. 102, n°. 5, p. 2156-2156, 1995.
- [65] S. T. Lee et J. A. Biesenberger, "Fundamental study of polymer melt devolatilization. IV. Some theories and models for foam-enhanced devolatilization". *Polymer Engineering and Science*, vol. 29, n°. 12, p. 782-790, 1989.
- [66] J. H. Han et C. D. Han, "Bubble nucleation in polymeric liquids. I. Bubble nucleation in concentrated polymer solutions". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 28, n°. 5, p. 711-741, 1990.
- [67] K. I. Y. Kim, S. L. Kang et H. Y. Kwak, "Bubble nucleation and growth in polymer solutions". *Polymer Engineering and Science*, vol. 44, n°. 10, p. 1890-1899, 2004.
- [68] S. Van Stralen et R. Cole, *Boiling Phenomena: Physicochemical and Engineering Fundamentals and Applications*: Hemisphere Publishing Corporation, 1979.
- [69] A. L. Yarin *et al.*, "Bubble nucleation during devolatilization of polymer melts". *AIChE Journal*, vol. 45, n°. 12, p. 2590-2605, 1999.
- [70] V. Talanquer, C. Cunningham et D. W. Oxtoby, "Bubble nucleation in binary mixtures: A semiempirical approach". *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, n°. 15, p. 6759-6762, 2001.

- [71] V. Talanquer et D. W. Oxtoby, "Dynamical density functional theory of gas-liquid nucleation". *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, n°. 7, p. 5190-5190, 1994.
- [72] X. C. Zeng et D. W. Oxtoby, "Binary homogeneous nucleation theory for the gas-liquid transition. A nonclassical approach". *Journal of Chemical Physics*, vol. 95, n°. 8, p. 5940-5940, 1991.
- [73] E. Keshmirizadeh *et al.*, "A new theory for polymer/solvent mixtures based on hard-sphere limit". *European Polymer Journal*, vol. 39, n°. 6, p. 1141-1150, 2003.
- [74] The Lennard Jones Potential. (2017) [En ligne]. Disponible: <http://www.atomsinmotion.com/book/chapter5/md>
- [75] G. Galliero, "Thermodiffusion dans les fluides de Lennard-Jones par dynamique moléculaire", Ph.D., Université Bordeaux I, France, 2003.
- [76] Y. Ledru *et al.*, "Coupled visco-mechanical and diffusion void growth modelling during composite curing". *Composites Science and Technology*, vol. 70, n°. 15, p. 2139-2145, 2010.
- [77] Y. Ledru, "Étude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques", Ph.D., Institut national polytechnique de Toulouse, France, 2009.
- [78] L. Hailemariam, M. Okos et O. Campanella, "A mathematical model for the isothermal growth of bubbles in wheat dough". *Journal of Food Engineering*, vol. 82, n°. 4, p. 466-477, 2007.
- [79] R. S. Parnas *et al.*, "The interaction between microscopic and macroscopic flow in rtm preforms". *Composite Structures*, vol. 27, n°. 1-2, p. 93-107, 1994.
- [80] R. S. Parnas et S. M. Walsh, "Vacuum-assisted resin transfer molding model". *Polymer Composites*, vol. 26, n°. 4, p. 477-485, 2005.
- [81] V. Frishfelds et T. S. Lundstrom, "Influence of flow-induced deformations of fabrics on the formation and transport of bubbles during liquid moulding processes". *Mechanics of Composite Materials*, vol. 47, n°. 2, p. 1-12, 2011.
- [82] T. S. Lundstrom et B. R. Gebart, "Influence from process parameters on void formation in resin transfer molding". *Polymer Composites*, vol. 15, n°. 1, p. 25-33, 1994.
- [83] T. S. Lundstrom, "Measurement of void collapse during resin transfer moulding". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 28, n°. 3, p. 201-214, 1997.



## **CHAPITRE 3     OBJECTIF DE RECHERCHE**

### **3.1 Objectif**

D'après la revue de littérature, il semble nécessaire de développer des modèles phénoménologiques, ou du moins des moyens de prévision de la porosité, dont les paramètres seront déterminés de manière simple et rapide par les ingénieurs des services R&D. Ceci constitue l'objectif principal de ce travail de recherche. Les industries qui développent de nouveaux produits à partir des procédés LCM ont besoin de pouvoir prédire le comportement de leurs matériaux de manière efficace à partir des paramètres de fabrication (temps, température et pression) et de paramètres matériau clairement identifiables (taux de conversion, viscosité, point de gel, etc.). Ces moyens de contrôle devront également être fiables sur toute la gamme de variation des paramètres du procédé. Pour cela, ils devront prendre en considération les différents phénomènes mis en avant dans la revue de la littérature et tenir compte des descriptions physiques faites dans les différentes sections. Ces outils de prévision de la porosité permettront d'obtenir des pièces conformes au cahier des charges et de développer des outillages de fabrication non surdimensionnés comme cela est souvent le cas à l'heure actuelle.

### **3.2 Objectifs spécifiques et méthodologie**

Pour ce faire, deux résines différentes sont étudiées : une résine époxy et une résine phénolique. Ces deux résines ont des systèmes de polymérisation différents, ce qui a permis de proposer un moyen de prévision de la porosité adapté à chacune des résines. En premier lieu, des études rhéocinétiques ont été faites sur chacune des résines. Ceci a permis d'établir :

1. L'évolution du taux de conversion des résines et ainsi d'en connaître l'état structural à chaque instant de la cuisson (taux de conversion, gelé ou non, etc.)
2. L'évolution de la viscosité

Ces paramètres sont très importants, car ils ont une influence significative sur les phénomènes physiques mis en jeu lors de la formation et de la dissolution des gaz. Ces données sont tirées

principalement d'essais en DSC et en rhéologie. Par la suite, des analyses ont été faites en TGA sur les résines afin de :

1. Quantifier la quantité de gaz libérée
2. Comprendre l'influence du temps, de la température et du taux de conversion sur le déclenchement de la désorption et son évolution

Ceci a un lien très étroit avec le phénomène de dissolution, car la quantité de gaz générée va influencer très fortement la pression de consolidation nécessaire à appliquer dans le moule. De plus, des expérimentations de polymérisation de résine ont été faites dans les mêmes conditions de fabrication qu'une pièce en RTM afin d'observer :

1. Le phénomène de nucléation/dissolution
2. L'influence de la température
3. L'influence de la pression
4. L'influence du taux de conversion

afin de comprendre les mécanismes mis en jeu et de faire le lien avec les analyses faites lors des points précédents. Ces observations ont été faites à l'aide d'un moule de laboratoire équipé d'une vitre qui permet ainsi une observation en temps réel. Enfin, les données récoltées et les observations faites lors des points précédents ont permis de développer dans les chapitres 4 et 5 un modèle de formation de porosité en phase liquide dans une résine époxy et un abaque de prévision du taux de porosité formé en phase solide dans une résine phénolique, et ce en tenant compte des paramètres de fabrication que sont le temps, la température et la pression.

## **CHAPITRE 4    ARTICLE 1 : FORMATION AND SUPPRESSION OF VOLATILE-INDUCED POROSITIES IN AN RTM EPOXY RESIN**

Cédric Pupin, Annie Ross, Charles Dubois, Jean-Christophe Rietsch, Nicolas Vernet, Edu Ruiz

*Published in Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 94, March 2017,  
Pages 146–157*

### **4.1 Présentation du chapitre**

Le présent article porte sur l'étude de la formation de porosités dans une résine époxy utilisée pour la fabrication de pièces structurales carbone/époxy du domaine aérospatial. Lors du chauffage et de la polymérisation, cette résine génère des composants organiques volatils (COV) qui se vaporisent à haute température en formant des bulles de gaz. La nucléation de ces bulles de gaz est causée principalement par la fonte du durcisseur dans la résine. Dans ce travail, un moule RTM expérimental instrumenté a été utilisé pour observer en laboratoire la nucléation des bulles de gaz. Une caméra haute résolution placée sur ce moule instrumenté a permis d'observer l'évolution des bulles de la nucléation jusqu'à la fin de la polymérisation. Afin de prendre en compte la variation de température de la résine dans le moule, un calcul thermochimique a été réalisé avec le logiciel PAM-RTM® (voir détails des calculs dans l'Annexe A). Des expériences de polymérisation dans le moule RTM instrumenté ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- une pression de consolidation de 345 kPa appliquée juste après l'injection de la résine et conservée pendant toute la durée de la cuisson est suffisante pour garder les molécules de gaz dissoutes dans la résine. Il en résulte ainsi une pièce exempte de porosités.
- une pression de 345 kPa appliquée après la nucléation, c'est-à-dire après l'apparition des bulles, permet de dissoudre toutes les molécules de gaz dans la résine. Il en résulte également une pièce exempte de porosités.

Une deuxième série d'expériences a été réalisée dans le moule RTM instrumenté avec une pression cyclique, c'est-à-dire une pression oscillante de 0 à 345 kPa pendant la polymérisation. Ces expériences ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- un relâchement de la pression en cours de cuisson conduit à la formation de bulles de gaz, même si celles-ci ont été dissoutes précédemment.
- la pression n'a plus aucun effet sur la dissolution/nucléation de bulles à partir d'environ 93% de polymérisation, ce qui est très proche du point de gel mesuré en rhéologie à 94% de polymérisation.

Il résulte de cette étude expérimentale que la gélification physique de la résine, considérée ici comme le croisement des modules de conservation et de perte ( $\tan \delta = 1$ ), est un point critique quant à l'influence de la pression sur le comportement des bulles de gaz et la conséquente formation de porosités. La détermination de ce point critique est très importante d'un point de vue industriel. Passé ce point, la pression ne permet plus de dissoudre les bulles/porosités formées lors de la polymérisation. Or, sur une pièce structurale de grande envergure, il est difficile d'obtenir une polymérisation homogène. Si, par exemple, la polymérisation était plus avancée aux ports d'application de la pression dans le moule, la gélification de la résine arriverait dans les environs de ces ports tandis que le centre de la pièce serait en état liquide. La pression de consolidation appliquée aux ports n'est plus transmise au cœur de la pièce à cause de la gélification locale de la résine. En conséquence, le cœur de la pièce subit une pression plus faible que la pression critique de dissolution des bulles. Comme observé dans la deuxième série d'expériences, une perte de pression engendre la reformation des bulles de gaz précédemment dissoutes dans la résine. La connaissance de ce point critique permettra au partenaire industriel de mieux dimensionner le système de chauffage des moules et le système d'application de la pression de consolidation de telle sorte qu'aucune partie de la pièce ne soit isolée de la pression avant d'avoir passé le point critique.

Pour cet article, l'auteur principal a :

- défini les conditions de test pour la rhéologie et analysé les résultats
- participé à la conception, l'optimisation et la correction des dysfonctionnements du moule RTM de laboratoire

- défini les conditions de test d'injection, effectué les tests et analysé les résultats
- modélisé la cuisson de la résine de manière collaborative à l'aide du logiciel PAM-RTM®
- fait l'analyse globale de tous les essais expérimentaux (caractérisation résine et injections) afin de décrire et comprendre les phénomènes physiques observés
- rédigé l'article (texte et figures)

## 4.2 Abstract

In this work, the formation of porosities in an RTM epoxy resin is investigated in the context of Resin Transfer Molding (RTM). First, differential scanning calorimetry and rheology analyses are carried out to model the cure kinetics and the viscosity, and to find the gel point. The critical time for the application of consolidation pressure is studied using an innovative experimental setup that allows visual observation of the curing resin and gelation as well as void formation and dissolution during the process. The desorption process begins with the melting of the curing agent. It is found that consolidation pressure is the key processing parameter to keep composite parts free of porosities. Applying a consolidation pressure before reaching the crossover point of the loss modulus and the storage modulus (i.e.  $\tan \delta = 1$ ) allows dissolving all the gases into the bulk resin. In the present case, this happens when the conversion level reaches 94%.

## Keywords

- A. Resins
- B. Cure behavior
- B. Porosity
- D. Chemical analysis

### 4.3 Introduction

Nowadays, reduction of fuel consumption is a key parameter in aircraft design. It involves the use of new materials, both lighter and more mechanically reliable, in many structures. Because of their excellent specific properties, composite materials are widely used in the aerospace industry. Composites were traditionally manufactured either by manual lamination (bottom-end) or autoclave consolidation (higher-end). For the past 30 years, autoclave manufacturing has been predominant in the aerospace industry. Today, new techniques for liquid composites molding (LCM) such as resin transfer molding (RTM) are used to make highly efficient parts. One of the several advantages of this method is the design flexibility that allows for the use of 3D reinforcements instead of traditional multi-ply laminates. Using new 3D reinforcements, high performance composites for structural applications are introduced in the aerospace market.

One of the main difficulties with manufacturing composites by LCM is the presence of voids in the parts [84]. Depending of their size, voids may have a detrimental effect on mechanical properties and fatigue of structural composites [7]. Three main causes have been identified for the formation of voids: the presence of air or solvents in the resin [19, 85], the mechanical entrapment of air during impregnation of the dry reinforcement [4, 11, 86] or the volatilization of gases due to the chemical reaction [87-89]. Air, solvents and detrimental chemical species initially present in the resin can be largely reduced by degassing the resin before injection at a suitable temperature [88-90]. Mechanical entrapment is the most common source of voids in RTM and has been largely studied [79-81]. Effects of the reinforcement [91, 92] on void mobility have been studied in order to decrease the residual porosity by bubble migration and a computational model has been developed to understand how the mobility can be maximized [93]. Different improvements have been proposed to reduce the residual porosity content, such as bleeding and flow resistance at the vent during injection [94] or, in the case of dual scale woven fabrics, optimization of the impregnation velocity [6, 95]. Concerning the void content due to the polymerization of the resin (volatile-induced porosity), most studies concern prepreps with initial air and water content and the benefits of pressure on the residual porosity have been proved [76, 96-98]. The influence of pressure on the growth/collapse of bubbles has been studied by Wood, Bader and Michael but only for non-curing resin [19, 57]. Effect of pressure in RTM processing has been demonstrated [83, 99], but because most of the voids in these studies were due to

mechanical entrapment, no conclusion could be made concerning the influence of pressure on the volatile-induced porosities.

It is often observed in industry that porosities appear on composite parts even when consolidation pressure is applied [100-102]. In spite of this, only few works have been carried out in the past to study the volatile organic compounds (VOCs) formation on epoxy resins during cure [15, 88, 102, 103] and such studies focused on identifying the nature of VOCs or the necessary consolidation pressure to dissolve these VOCs in the liquid resin. Only one study was found to address a key manufacturing point related to liquid composite molding: the non-uniform resin gelation on the tool due to the thermal gradients [89]. Henry's law indicates that the amount of gas that can be dissolved in a liquid is proportional to its partial pressure in the atmosphere over the liquid phase [104]. Therefore, the maximum amount of gas molecules that can be dissolved in the liquid resin is proportional to the pressure applied in the mold. However, solubility is likely to vary as the resin cures and solidifies. It is therefore of scientific and industrial relevance to study this phenomenon and determine the critical time for the application of consolidation pressure in order to bring a better understanding of porosity formation during processing by LCM; such new knowledge may lead to improved processing techniques.

This work investigates volatile-induced porosities in an aeronautical epoxy resin used to inject 3D reinforced composite parts by RTM. The curing process releases several VOCs that eventually become the source of gas bubbles. These bubbles result in porosities or voids in industrial parts. The main goal of this study is to understand the influence of processing parameters (time, mold temperature and consolidation pressure) on the formation and suppression of such porosities in the resin and aims to study experimentally this phenomenon. A better understanding of void formation and dissolution may result in improved processing techniques to obtain composite parts that are free of voids from chemical sources. Reinforcing fibers are absent from this study; however, the technique used for degassing the resin, filling the mold and the curing cycle are those used typically in RTM manufacturing. This helps setting aside the effects of mechanical entrapment, the effects of interface between the resin and fibers and the effects of chemical agents that may be present on the fibers. In this work, cure kinetics of the resin are determined using differential scanning calorimetry. The viscosity of the resin is also assessed regarding the conversion level. Those results are used to identify and understand volatiles release mechanism. Moreover, the observations made in a laboratory scale RTM mold pertaining bubble

nucleation/collapse and diffusion with respect to the process parameters (time, temperature and pressure) are correlated to the resin characteristics as conversion level, viscosity or gel point.

## **4.4 Experimental**

### **4.4.1 Material**

The one-part resin of this study contains a bisphenol F based epoxy resin (30-60 wt %) presenting a high content of monomer and 9,9-Bis(4-amino-3-chlorophenyl)fluorene as amine curing agent. This curing agent in the form of solid particles [105] has a maximum rate of melting at around 145 °C. The resin ultimate glass transition temperature is about 160 °C. The VOCs identification made with a GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) apparatus has shown that acetone and tetrahydrofuran (THF) appear at the beginning of the curing, followed by styrene, o-chloroaniline (oCA) and glycidyl phenyl ether (GFE). Traces of benzene derivatives were also detected but were negligible in comparison to the five main components aforementioned. THF, styrene and GFE are supposed to be in the liquid resin blend while detected oCA is supposed to be a consequence of the melting of the solid particles (i.e. the curing agent).

### **4.4.2 DSC analysis**

In this work, the cure kinetics of the DGEBF epoxy resin system was characterized by means of a Q2000 Modulated Differential Scanning Calorimeter (M-DSC) from TA Instruments®. M-DSC analyses were carried out using aluminum hermetically sealed Tzero pans with a total sample mass between 4 and 6 mg to minimize exothermic reactions. A modulated heating cycle was applied to separate the reversible (i.e. heat capacity variations) and non-reversible phenomena (i.e. cure kinetics). The period of modulation was 60 seconds for the ramps as the isotherms and the modulation was  $\pm 0.796$  °C. Constant heating ramps tests were conducted at rates of 2, 4, 5, 6 and 10 °C/min starting at room temperature up to 220 °C. These dynamic tests were completed with isothermal cures near and above the glass transition temperature of the resin, i.e. 150 °C, 160 °C and 170 °C.



### 4.4.3 Rheology analysis

Viscosity of the curing resin was measured using a parallel plates configuration, within the linear viscoelastic regime at 1 Hz and a small strain of 1%, with a MCR-501 rheometer from Anton-Paar®. Isothermal measurement at 160 °C and dynamic measurement at 0.5 °C/min from 100 °C to 200 °C were conducted to observe the viscosity behavior when polymerization occurred.

### 4.4.4 Laboratory scale RTM mold injections

Volatile-induced porosities were experimentally studied using a dedicated instrument that allowed precise control of cure temperature and consolidation pressure, and visualization of the gas bubble formation. The laboratory scale RTM mold (see Figure 4-1) consists of a closed cavity mold with height and volume of about 15 mm and 20 mL respectively, in which the liquid resin is injected with pressure. The resin is preheated in the injection pot prior to injection into the empty mold cavity through a heated flexible hose. A resin catch pot is used to receive the residual liquid resin once the mold cavity is filled; vacuum pressure is initially applied on the mold cavity through this catch pot. After injection, consolidation pressure can be applied to the resin during cure. The unit is electronically controlled with a dedicated software to set the desired thermal and pressure cycle. The mold cavity (see Figure 4-2), made of stainless steel, consists in three main pieces allowing easy demolding of the solid sample (i.e. pure resin or composite parts). A resistance temperature detector (RTD) transmitter is placed on the bottom cap of the mold at 6.5 mm from the part surface to minimize thermal discrepancies between the electronic proportional–integral–derivative (PID) controller and the part. The upper mold cover has a transparent window made of 20 mm thick tempered glass to visualize the bubble formation during processing. To minimize thermal variations between the upper and lower mold surfaces, a second tempered glass is used to seal the upper mold cover reducing convective and radiation thermal losses. The center mold cavity has resin inlet and outlet ports connected respectively to the injection pot and resin catch pot. High temperature gaskets are used to tight seal the three pieces of the mold together ensuring a vacuum/high pressure sealed cavity. Once assembled, the mold is placed into a ceramic heating belt as presented in Figure 4-3. A high resolution camera of 1920 x 1080 Mega Pixels and a combination of 3 screwed macro lenses (1, 2 and 10 diopters) is

placed above the glass window to record the experiments with a frame rate of 29 pictures per second.

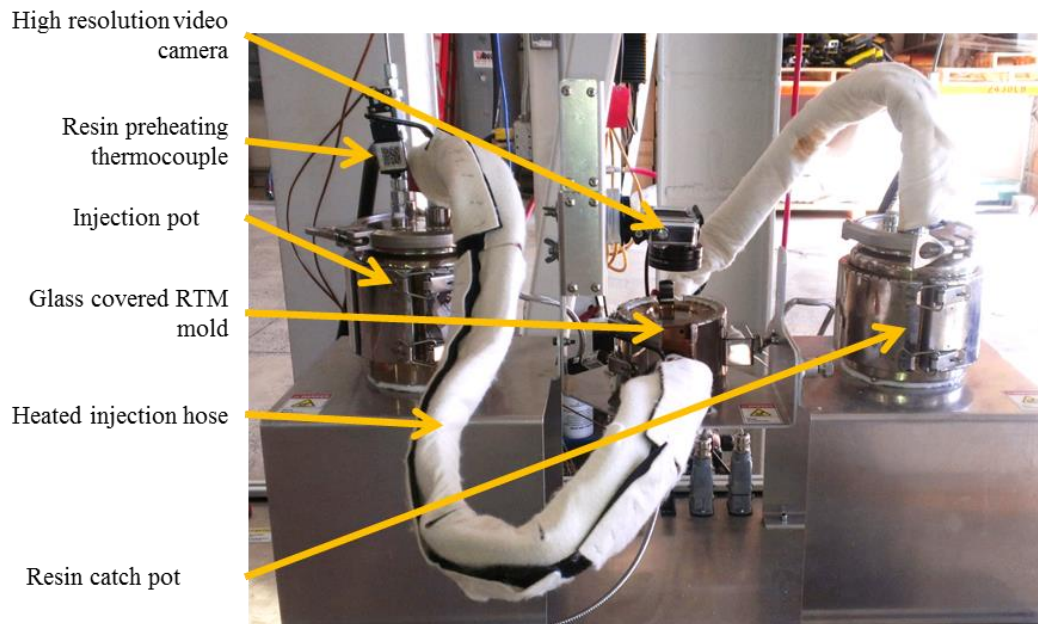


Figure 4-1 : General view of the laboratory scale RTM mold apparatus used in this investigation

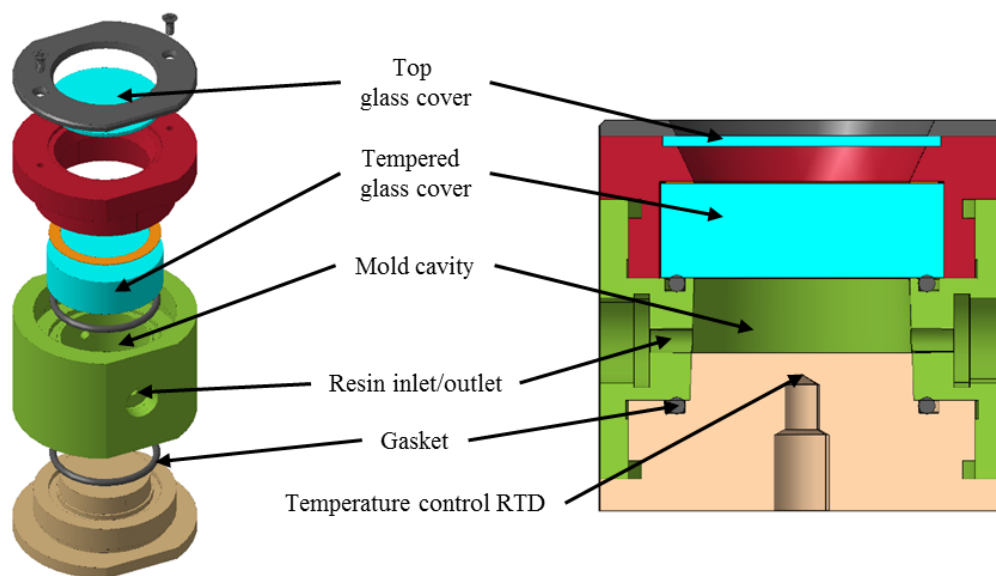


Figure 4-2 : Exploded view and cross-section view of the laboratory scale RTM mold used in this study

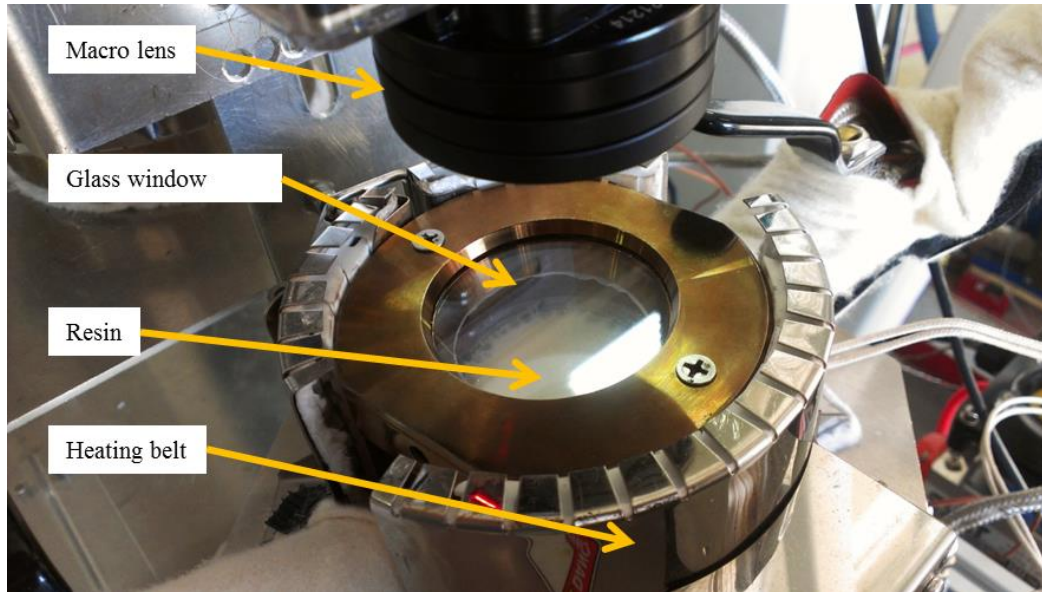


Figure 4-3 : Picture of the laboratory scale RTM mold unit in use to characterize the epoxy resin

#### 4.4.4.1 First set of experiments

The laboratory scale RTM mold was used in this work to characterize the porosity formation on the one-part epoxy resin (described in section 4.4.1) during processing at different molding conditions and the impact of delaying the consolidation pressure. Table 4-1 lists the molding conditions used for the six samples of the experiments, where resin was initially preheated at 100 °C and degassed for 20 minutes to eliminate a maximum of products such as solvents or moisture in the blend. The resin was then reheated to 140 °C prior to be injected into the mold cavity preheated at 160 °C. Once the cavity was filled with the resin, the temperature of the cavity was set at 180 °C and the resin cured isothermally at 180 °C until the end of the polymerization. The first two samples (DoE1-S1 and DoE1-S2) were cured at atmospheric pressure (i.e. no consolidation pressure was applied after resin injection). These two samples served as a baseline for the detection of the porosity formation during resin cure at atmospheric pressure. Samples DoE1-S3 and DoE1-S4 were cured under consolidation pressure of 345 kPa applied from the beginning of the tests, just after resin injection. These samples served to validate that a consolidation pressure of 345 kPa is enough to dissolve the VOCs generated during polymerization of the epoxy resin and demonstrating that no porosities are formed under these conditions. Finally, samples DoE1-S5 and DoE1-S6 were initially cured under atmospheric pressure and then a consolidation pressure of 345 kPa was applied 20 and 35 minutes after

injection, respectively. These samples served to study the impact of a delayed application of consolidation pressure and observe the remaining porosities if any.

#### **4.4.4.2 Second set of experiments**

The aim of the second set of experiments was to study the impact of the temperature ramp on the porosity formation (instant of nucleation and bubble growth). Moreover, it allowed to study the evolution of the required consolidation pressure to collapse all the bubbles as well as the critical time for the application of consolidation pressure using cyclic pressure. For this set of experiments, the degassing time was increased to 2 hours to maximize the moisture and solvent extraction prior to resin injection. Instead of injecting the resin into a preheated mold as in the first experiments, the laboratory scale RTM mold was kept at 110 °C until the end of injection and then heated with a controlled ramp up to the curing temperature of 180 °C to better understand the influence of the temperature.

Table 4-2 lists the curing conditions of samples DoE2-S1 to DoE2-S7 with differences as follows: samples DoE2-S1 to DoE2-S4 were heated at 2 °C/min while samples DoE2-S5 to DoE2-S7 were heated at 1 °C/min. Samples DoE2-S1, -S2, -S5 and -S6 were cured at atmospheric pressure while the rest of the samples were cured with a cyclic consolidation pressure of 0 to 345 kPa in order to determine the critical time of the application of consolidation pressure.

Table 4-1 : First set of experiments to study the porosity formation epoxy on the laboratory scale  
RTM mold

<b>Sample</b>	<b>Injection temperature (°C)</b>	<b>Curing temperature (°C)</b>	<b>Consolidation pressure (kPa)</b>	<b>Time at application of pressure after injection (min)</b>
DoE1-S1	140	180	0	-
DoE1-S2	140	180	0	-
DoE1-S3	140	180	345	0
DoE1-S4	140	180	345	0
DoE1-S5	140	180	345	20
DoE1-S6	140	180	345	35

Table 4-2 : Second set of experiments to study the porosity formation on the laboratory scale  
RTM mold

<b>Sample</b>	<b>Curing ramp (°C/min)</b>	<b>Cyclic consolidation pressure (kPa)</b>	<b>Time at application of pressure after injection (min)</b>
DoE2-S1	2	0	-
DoE2-S2	2	0	-
DoE2-S3	2	345	18
DoE2-S4	2	345	22
DoE2-S5	1	0	-
DoE2-S6	1	0	-
DoE2-S7	1	345	46

#### 4.4.4.3 Image analysis

After recording the second set of experiments, images recorded at different time steps through the window of the laboratory scale RTM mold were post-processed with a Matlab<sup>®</sup> code. As shown in Figure 4-4, each colour picture frame (a) was converted into gray scale and gas bubbles were detected on the periphery of the sample. Each bubble was then numbered and blackened (b) on all images. Bubble radius was identified by detecting the number of pixels between the edge of the mold cavity and the edge of the bubble along the cavity radius, in order to compute the volume of each individual bubble. This post-processing analysis allowed identifying gas bubbles growth with respect to time, even after debonding of the sample from the glass window.

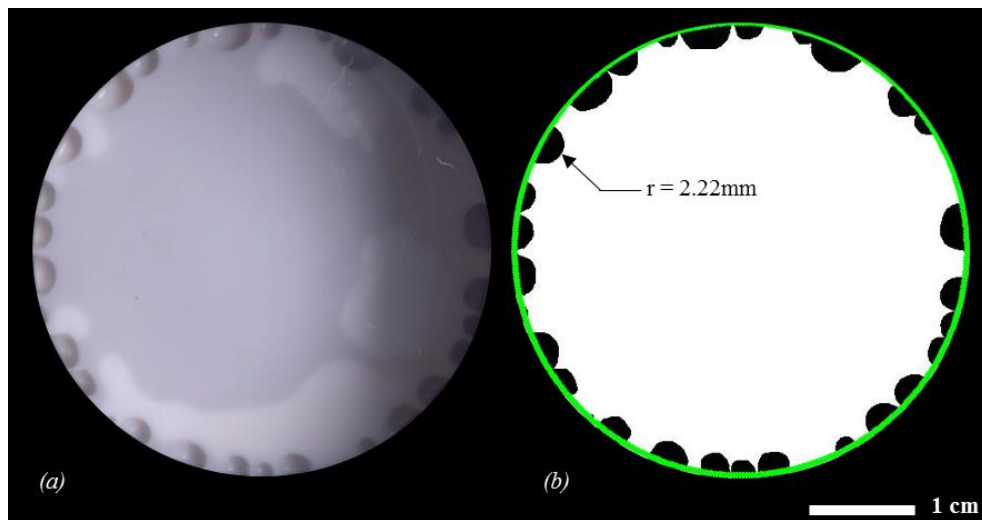


Figure 4-4 : Image analysis of laboratory scale RTM mold samples to detect and count gas bubbles

## 4.5 Results and discussion

### 4.5.1 Resin Cure Kinetics

The conversion level  $\alpha$  of the chemical reaction, also called degree of cure, is required for analysis purposes in this work since it represents the time and temperature dependence of the progress of the reaction. It is necessary to link the observed phenomena in the laboratory scale

RTM mold to the resin curing. The DSC heat flows have been integrated using sigmoidal baselines as defined in PolyKinetic software tool [48]. The results are presented in Figure 4-5. Modeling of resin cure kinetics was achieved by implementing a modified Kamal and Sourour phenomenological model as follows [106, 107]:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \cdot F(\alpha) \\ k_i &= A_i \exp\left(\frac{-E_i}{R_g T}\right) \quad i = 1, 2 \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$F(\alpha) = \frac{1}{1 + \exp(B_1(\alpha - B_2))}$$

$$B_i = B_{ci} + K_{ci} \cdot T \quad i = 1, 2$$

where  $m$  and  $n$  are the orders of the chemical reaction,  $k_1$  and  $k_2$  the rate constants described by the Arrhenius equation,  $A_1$  and  $A_2$  constants,  $E_1$  and  $E_2$  the activation energies,  $R_g$  the universal gas constant,  $B_i$  the thermal dependant functions of diffusion and  $B_{ci}$  and  $K_{ci}$  constants of the  $B_i$  functions. The Kamal-Sourour model is widely used to predict the chemical reaction kinetics of epoxy resin systems during cure. However, at the end of cure the reaction is no longer controlled by the kinematic chemical process but rather by diffusion of chemical species. The diffusion-controlled cure regime is related with the low molecular mobility of the polymer chains that lead to a frozen chemical structure (i.e. vitrification). It is therefore important to model as well the diffusion-controlled reaction to properly predict the cure behavior during processing. In this work, an empirical function  $F(\alpha)$  [46, 47] was used to account for chemical diffusion control, where  $B_1$  and  $B_2$  are functions of temperature. Figure 4-5 shows good agreement between experimental M-DSC data and the predictions of the proposed cure kinetics model. As a consequence, the results or observations from the different experiments were analysed with respect to the conversion level.

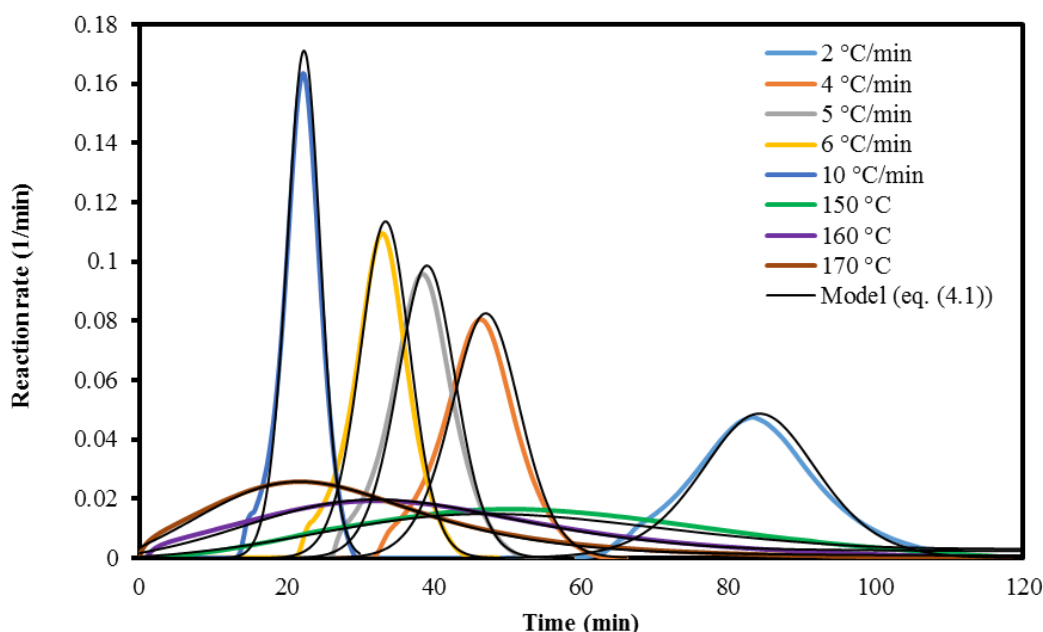


Figure 4-5 : Modulated DSC data of epoxy resin and cure kinetics modeling (eq. (4.1))

## 4.5.2 Viscosity behavior and gelation

Since molecular mobility of VOCs dissolved in the liquid resin is dependent on the resin viscosity, and in turn, viscosity depends on temperature following an Arrhenius function, it is then important to know the evolution of resin viscosity during molding. Viscosity characterization was carried out in the rheometer at a constant shear rate of  $1 \text{ s}^{-1}$  as summarized in Figure 4-6. On the dynamic measurement, first the viscosity decreases due to the heating of the plates from  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  up to  $145 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Between  $145 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (i.e. the melting of the curing agent) and  $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , the resin viscosity grows very slightly but the resin has not yet polymerized enough to impact the viscosity significantly. After  $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , the resin starts to cure and the viscosity increases exponentially as the molecular weight of the polymer network grows. On the isothermal measurement, it takes 30 minutes before the hardener is sufficiently melted to start the cross-linking significantly. This viscosity increment will impact the molecular mobility of VOCs and their capacity to cluster and form gas bubbles. It is then of interest to develop a viscosity model to predict viscosity evolution during the cure cycle since this will bring, later on, a better understanding of the state of the resin when the dissolution irreversibility of VOCs will be studied.



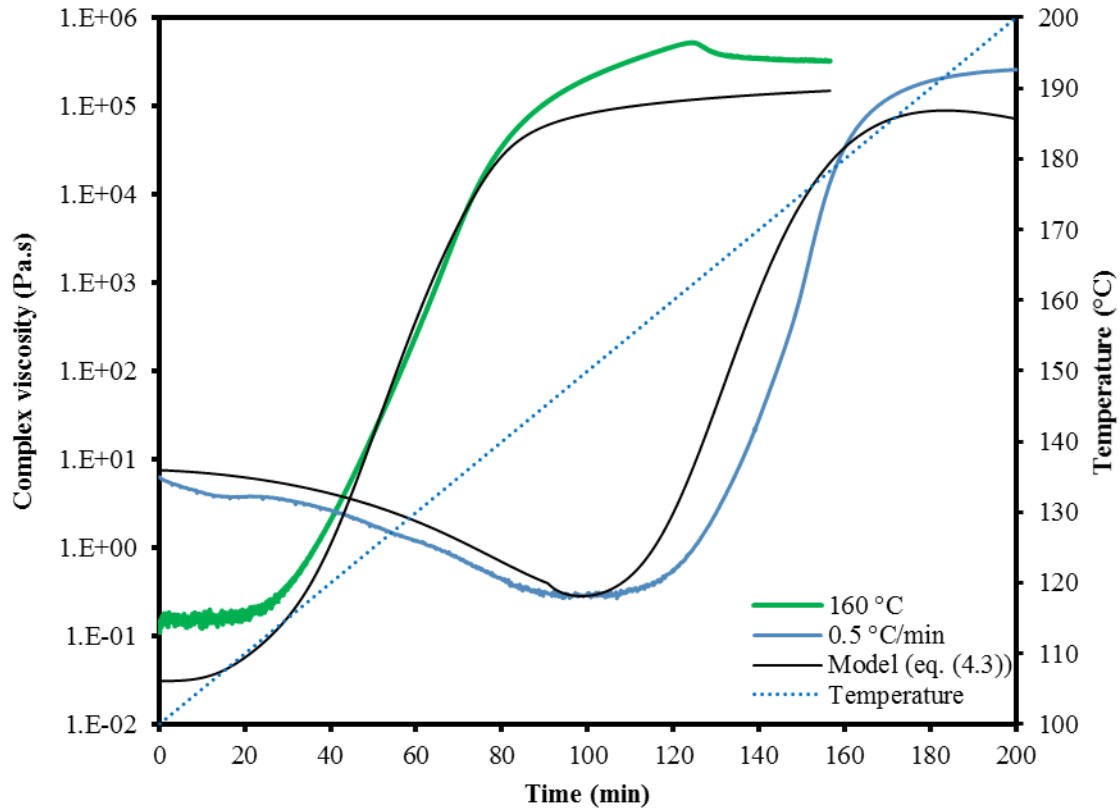


Figure 4-6 : Chemo-rheology analysis of epoxy resin curing at  $1 \text{ s}^{-1}$  for a  $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$  isothermal and a  $0.5 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$  ramp and prediction of mathematical model (eq. (4.3))

A viscosity model was developed to represent the evolving resin viscosity with time during curing. In the case of resins with Newtonian behavior, the complex viscosity can be predicted using the models of Castro-Macosko [52], Williams-Landell-Ferry [53], or Lee [54] that account for thermal effects as well as curing dependency of the developing polymer network. In the case of non-Newtonian systems for which the viscosity varies with shear rate, the viscosity  $\eta$  can be described by a power law function according to the Ostwald model as follows [55]:

$$\eta = n_1 \cdot \dot{\gamma}^{n_2-1} \quad (4.2)$$

where  $n_1$  and  $n_2$  are empirical constants and  $\dot{\gamma}$  the shear rate.

The epoxy resin system studied in this work contains dispersed rubber particles and solid curing agent particles. Both solid particles account for the non-Newtonian behavior of the resin. In the case of curing agent particles, the non-Newtonian behavior of the resin will differ before and

after the curing agent has melted at around 145 °C. Therefore, the aforementioned models cannot be used, and the following mathematical model is proposed for the epoxy resin viscosity:

$$\eta = \frac{f(T) \cdot g(\alpha)}{K_{\dot{\gamma}}} \quad (4.3)$$

with  $K_{\dot{\gamma}}$  a constant depending of the shear rate,  $f(T)$  a function of temperature and  $g(\alpha)$  a function of cure as follows:

$$f(T) = \begin{cases} \sum_{i=0}^{i=5} A_i T^i & \text{if } T < 145^\circ\text{C} \\ B_1 \exp\left(\frac{(T-T_f)B_2}{B_5}\right) \frac{B_5}{B_3 \cdot (T-T_f)^{B_6}} & \text{if } T > 145^\circ\text{C} \end{cases} \quad (4.4)$$

$$g(\alpha) = C_1 \exp(C_2 \cdot \alpha^{C_3}) \alpha C_4 + C_5$$

where  $A_i$  and  $B_i$  are coefficients of the function  $f(T)$ ,  $T_f$  is the melting temperature of the hardener,  $C_i$  are coefficients of the function  $g(\alpha)$ . As presented in Figure 4-6, the predicted viscosity using the proposed model is in good agreement with experimental data.

Another important parameter that defines the molecular mobility of VOCs in the liquid resin is the gel point. In fact, approaching the physical gelation, when the storage modulus  $G'$  equals the loss modulus  $G''$  (i.e.  $\tan \delta = 1$ ), the mobility of the VOCs is highly reduced but still existent at some point. It is then of interest to characterize the evolution of  $G'$  and  $G''$  with time in order to identify the appearance of the  $\tan \delta = 1$  point. As shown in Figure 4-7, the evolution of  $G'$  and  $G''$  was characterized at a constant heating rate of 0.5 °C/min. The loss factor (i.e.,  $\tan \delta$ ), reaches a maximum at around 170 °C, when the resin cure is 83%, indicating that the resin approaches the gel point, which arrives at 178 °C when  $\tan \delta = 1$  at 94% of cure.

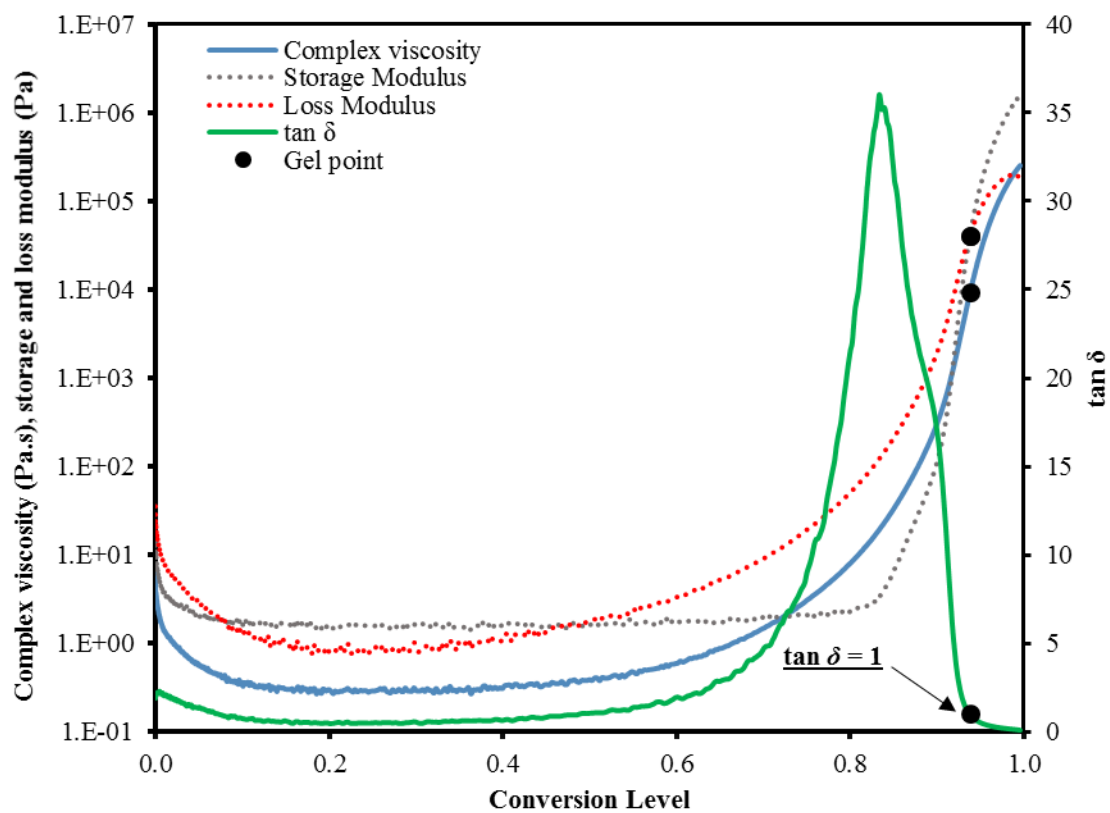


Figure 4-7 : Rheology characterization of gel point by parallel plate method at 0.5 °C/min heating ramp

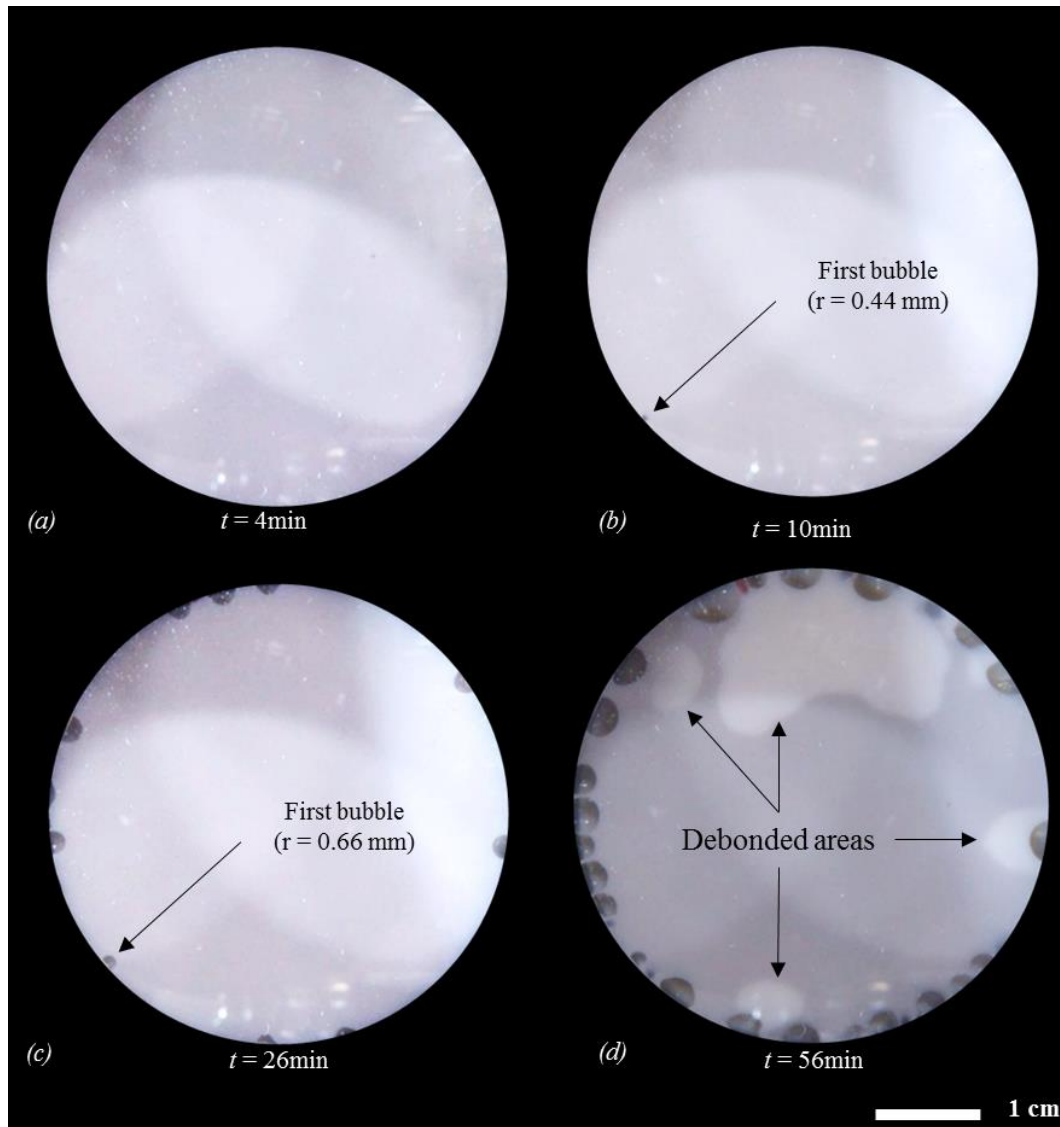


Figure 4-8 : Image analysis of DoE2-S1 sample showing (a) no visible gas bubbles at the beginning of the test, (b) the appearing of the first bubbles at 10 minutes, (c) the porosity nucleation and growing process and (d) the debonding of the sample

### 4.5.3 Appearance of VOC bubbles and rate of desorption

Figure 4-8 (a) presents a picture of DoE2-S1 sample taken 4 minutes after resin injection into the mold showing that no porosities are present in the cavity at this time. In Figure 4-8 (b), a first gas bubble becomes visible at around 10 minutes after injection. In Figure 4-8 (c), the porosities increase in number and size at 26 minutes: due to the high reaction rate of the resin, desorption of gas molecules is accelerated. Finally, Figure 4-8 (d) shows the moment when the resin sample debonds from the glass window at 56 minutes. Gas bubbles still grow even after debonding according to the observations made on the recordings.

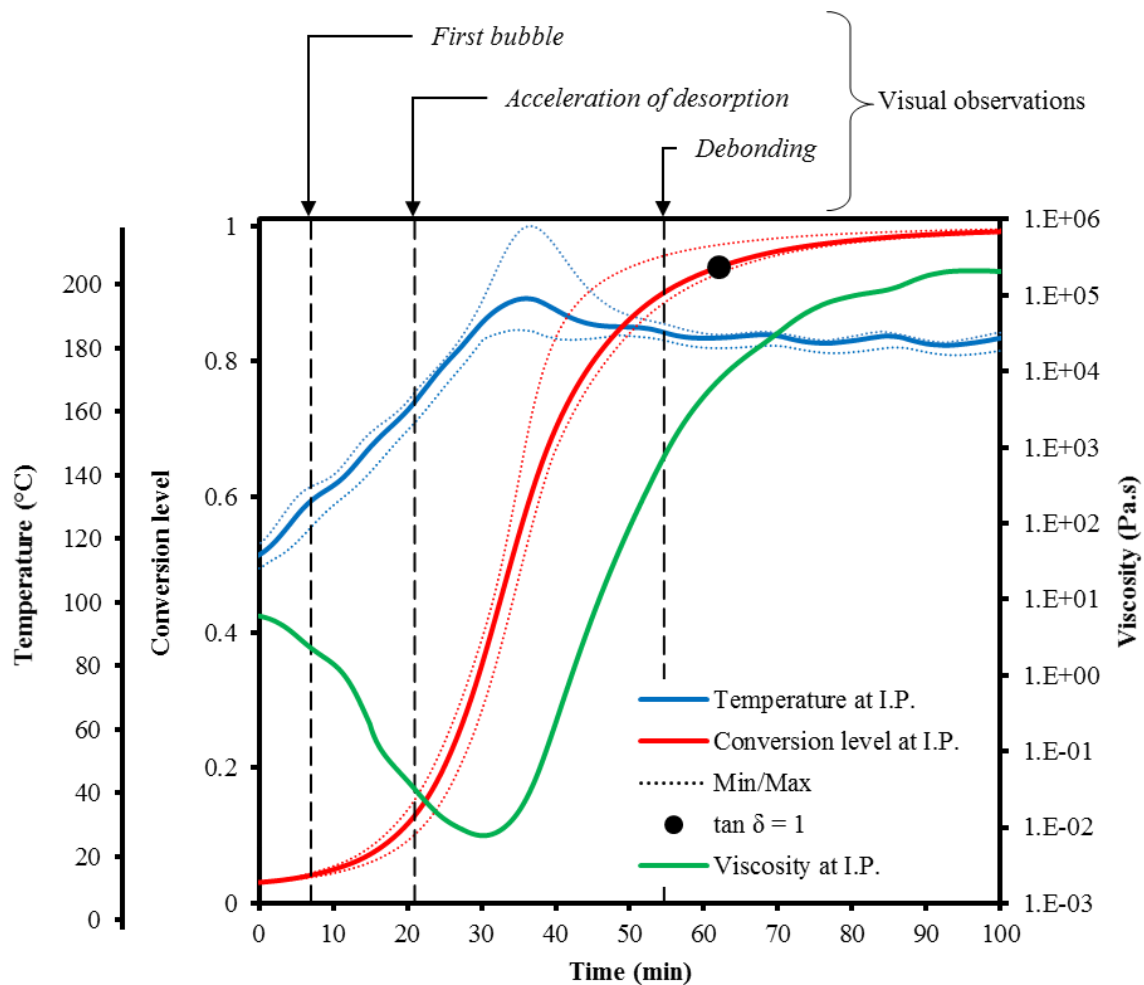


Figure 4-9 : Experimental results of DoE2-S1 sample in laboratory scale RTM mold at the interest point (I.P.) showing the first bubble, desorption process, gel point and the debonding of the resin from the glass cover

Figure 4-9 shows the experimental results of sample DoE2-S1, numerical predictions of cure evolution from equations (4.1) and evolution of viscosity modelled from equation (4.3). The oscillations in the temperature curve are due to the PID temperature control of the mold. To account for thermal differences in the sample cavity, a finite element numerical simulation was carried out in PAM-RTM<sup>®</sup> using the thermal boundary conditions from experiments [108]. The thermal properties of the epoxy resin were characterized as a function of temperature and conversion level. They are in the same range as typical epoxy systems used for liquid composites molding in the aerospace market. The solid lines in Figure 4-9 account for the temperature, cure and viscosity of the resin at the periphery of the mold, where the bubbles appear (i.e. the interest point (I.P.)), and the dotted lines account for the maximum and minimum values obtained in the numerical simulation in the whole cavity of the mold. This analysis helps in defining a window of variability for the observed phenomena. Four events were recorded on videos during the second set of experiments: a) formation of the first gas bubble, b) desorption acceleration (i.e. increased rate of bubble formation), c) irreversibility of the desorption process (when using cycle consolidation pressure), and d) debonding of the sample from the glass window. These events are indicated in Figure 4-9 for sample DoE2-S1 as follows: the first bubble appears before 5% of cure. When the resin reaches 13% of cure at around 160 °C, there is an increase in the rate of bubble formation due to an accelerated desorption of VOCs in the resin. This observation coincides with a very low viscosity of the resin (viscosity decreases due to the heating ramp but increases due to resin cure). Finally, the sample debonds from the glass window by the end of cure due to the chemical shrinkage of the resin at atmospheric pressure (i.e. at around 90% of cure). At this point gas bubbles still grow, although at a very low rate due to the high viscosity of the resin and the slowing cure when approaching vitrification.

The image analysis described in section 4.4.4.3 was used to estimate the volume of porosities at the end of cure. Bubbles were assumed to be quarters of spheres, which was visually validated on cured samples. Using the radius obtained from image analysis on each bubble, the volume of each bubble was calculated with the quarter sphere equation. Summation over all detected bubbles yielded the total volume of porosities, which is reported in Figure 4-10 as a function of conversion level for samples DoE2-S1, -S2, -S5 and -S6. The total volume of porosities at the end of cure was between 0.9 and 1.3% of the resin sample volume. To validate these results obtained from image analysis, the porosities of fully cured samples were filled with hexadecane,

and the weight of hexadecane was determined using a high precision weighing device. The volume was calculated knowing the precise density of hexadecane. The experiment was reproduced three times on each sample. The average volume of porosities was found to be  $0.9\% \pm 0.2\%$  on the four samples, therefore, validating the image analysis reported in this study. This low volume of porosities may not seem critical for molding composite parts. However, when adding fibers to the cavity, high surface tension promotes diffusion and coalescence of gas molecules resulting in higher porosities. This effect will be addressed in future work.

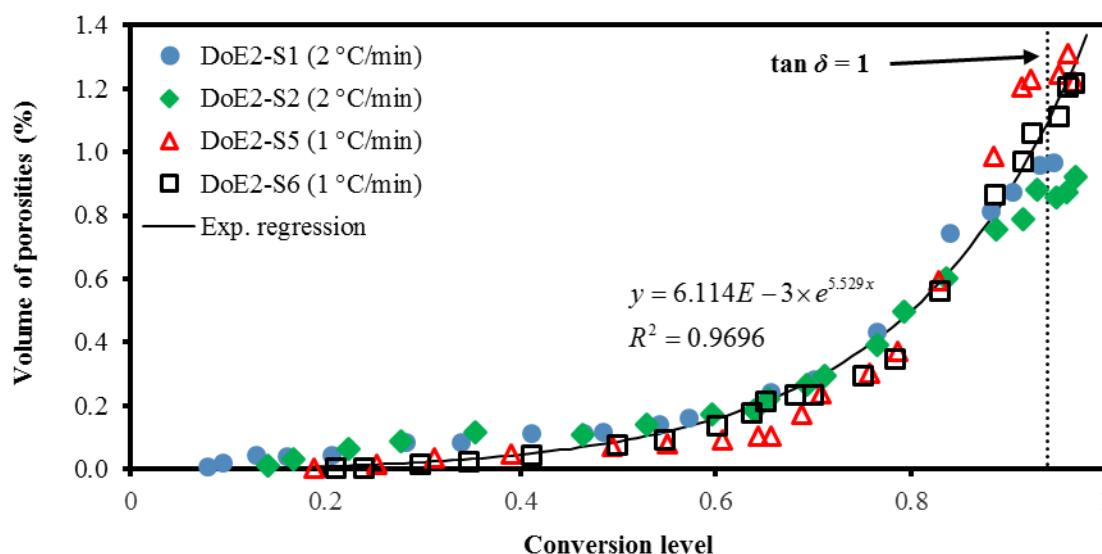


Figure 4-10 : Image analysis of laboratory scale RTM mold samples showing the porosity volume growing with conversion level of the epoxy resin

As observed in Figure 4-10, the desorption process appears to be an exponential function of cure. The volume of gas is characterized by a significant increase starting at around 20% of conversion, corresponding to the desorption acceleration (visually observed at around 23% of cure, as reported in Table 4-3), and even increase after 60% of cure. Figure 4-10 shows that 60% matches with the maximum temperature in the mold due to the exothermic reaction. The diffusion of the gas molecules is promoted by the temperature and so is the bubble growth. Note that the cure rate between 20% and 80% of conversion is very high, this period actually takes only 20 minutes while the cure evolution from 80% to 99% is very slow taking around 60

minutes. However, while plotted against the cure evolution, an exponential function was found with good agreement between the 4 tested samples. At atmospheric pressure, the volume of porosities in the injected parts in the laboratory scale RTM mold is around 1% and the porosities are localized at the periphery of the cavity, under the window. The growing process seems to be promoted by the peak of temperature (60% of cure) due to exothermic reaction.

#### 4.5.4 Temperature and conversion level effects

A summary of the results from the second set of experiments is presented in Table 4-3 with temperatures and conversion levels at which the four main events (defined on Figure 4-9 and Figure 4-12) were observed. The temperatures and conversion levels were determined from the PAM-RTM<sup>®</sup> results, at the time at which the phenomena were visually observed. Average values  $\bar{x}$  and standard deviations  $\sigma$  are presented at the bottom of the table. For all seven experiments, the first gas bubble was detected at a conversion level between 4 and 18%, all at a temperature around 134 °C. Knowing that the maximum melting rate of the curing agent solid particles is reached at around 145 °C, melting is likely to begin at a temperature below this. Therefore, it is suspected that the first gas bubble is directly linked to the beginning of the melting of the curing agent.

Another important observation is that acceleration of gas bubble formation due to VOC desorption appears in all samples without consolidation pressure at around 156 °C (see samples DoE2-S1, -S2, -S5 and -S6). Debonding of the sample from the glass window happens in all cases around 93% of cure with a small deviation of 2%. It is important to notice that even with thermal differences between samples, the moment when the resin chemical shrinkage is enough to debond the sample from the mold occurs at the same conversion level regardless of consolidation pressure (see samples DOE2-S3 and -S7). The results of the second sets of experiments reveal that the first bubble is controlled by temperature and the irreversibility and debonding are controlled by the conversion level.



Table 4-3 : Results of the second design of experiments showing the four main events of the bubble formation: first bubble appearance, acceleration of desorption process, irreversibility of bubble dissolution and debonding of the sample from the glass window

Sample	First bubble		Desorption acceleration		Irreversibility		Debonding	
	T (°C)	$\alpha^1$	T (°C)	$\alpha^1$	T (°C)	$\alpha^1$	T (°C)	$\alpha^1$
DoE2-S1	128	0.04	160	0.13	-	-	182	0.90
DoE2-S2	137	0.10	154	0.15	-	-	180	0.93
DoE2-S3	131	0.09	-	-	181	0.93	181	0.95
DoE2-S4	137	0.08	-	-	181	0.93	181	0.93
DoE2-S5	132	0.11	152	0.24	-	-	178	0.94
DoE2-S6	133	0.18	156	0.41	-	-	178	0.93
DoE2-S7	143	0.14	-	-	178	0.89	187	0.93
$\bar{x}$	134	0.11	156	0.23	180	0.92	181	0.93
$\sigma$	5.0	0.05	3.4	0.13	1.7	0.02	3.1	0.02

<sup>1</sup>  $\alpha$  : Calculated conversion level

### 4.5.5 Pressure effects

Volatile-induced porosities observed in a composite part are the result of a combination of phenomena such as gas solubility, nucleation and diffusion. Gas solubility is the amount of gas molecules that can be dissolved in a liquid up to a saturation level, which depends on specific conditions as temperature and pressure. Henry defined an empiric law where, at constant temperature in a saturated solution, the maximum concentration of gas can be defined by the following relationship [56, 57]:

$$C_s = H \cdot P \quad (4.5)$$

where  $C_s$  is the concentration of gas at saturation,  $H$  is Henry's constant and  $P$  is the pressure exerted by the gas on the liquid. The constant  $H$  is specific to each gas-fluid combination. It varies with temperature and liquid characteristics, and is evaluated experimentally. Thermodynamic analyses are also used to compute the gas solubility using free enthalpy and Flory-Huggins theories [20, 58]. Once gas saturation level is reached at constant temperature, increasing the amount of gas or decreasing pressure will both lead to the nucleation of gas molecules dissolved in the liquid. In the case of an increasing amount of gas, as occurs in this study, the gas collects as molecular clusters and nucleates. Once a cluster of gas molecules becomes a gas bubble, its behavior is described by the diffusion of mobile chemical species within the gas/liquid mixture. The bubble size will increase or decrease according to varying parameters such as temperature, pressure and VOCs amount. Based on Fick's law of diffusion, the behavior of gas bubbles in liquid resins has been studied by Kardos, Dudukovic and Dave [96, 97], and Wood and Bader [19, 57]. Ledru *et al.* used these previous studies to propose a model of diffusion of chemical species around a gas bubble in a liquid resin in the following form [76]:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{M_g}{T} (P_l R_p^3 + 2\sigma_{LG} R_p^2) \right) = 3R_g D (C_\infty - C_s) R_p \left( 1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (4.6)$$

where  $C_\infty$  is the concentration of gas dissolved in a large volume of resin surrounding the bubble,  $R$  is the bubble radius,  $D$  the diffusion coefficient,  $R_g$  the perfect gas constant,  $M$  the bubble gas molecular weight and  $t$  the time. The growth or reduction of the gas bubble size is linked to the

sign of  $(C_{\infty} - C_s)$ , which is influenced by the pressure variation and  $H$  as proposed by equation (4.5) and the quantity of volatiles in the resin  $C_{\infty}$ .

Figure 4-11 shows pictures of samples DoE1-S2, -S4 and -S5 after curing. Porosities observed on sample DoE1-S2 (see Figure 4-11 (a)) are sourced by the VOCs generated during cure at atmospheric pressure. VOCs at these molding conditions can freely evaporate and generate porosities that remain in the sample part after demolding. This occurs because the resin is saturated with VOCs at high temperature and atmospheric pressure, allowing molecular clusters to nucleate and non-clustered molecules to diffuse from the liquid resin to the gas bubbles. Samples DoE1-S3 to -S6, on the contrary, exhibit no porosity due to the application of pressure in the mold. Sample DoE1-S4 is shown in Figure 4-11 (b) (the sample shows black marks due to the demolding operation). In this case, the consolidation pressure of 345 kPa was high enough to increase the solubility of the gas molecules in the resin and to keep them fully dissolved in the bulk resin during the whole curing process. Sample DoE1-S5 (see Figure 4-11 (c)) was initially cured at atmospheric pressure for 20 minutes, after which a consolidation pressure of 345 kPa was applied. No porosity is observed. In this case, the VOCs molecules nucleate and diffuse to form gas bubbles at the beginning of curing. However, the consolidation pressure was enough to dissolve these gas molecules back into the liquid resin. The consolidation pressure on sample DoE1-S5 was applied 10 minutes after the formation of the first gas bubble (23% of cure), while on sample DoE1-S6, the pressure was applied 25 minutes after the first gas bubble (72% of cure). In both cases the resulting resin sample was absent of any residual porosity. This experimental observation demonstrates that applying a consolidation pressure is effective to eliminate porosities even when the resin viscosity has sharply increased and that the resin approaches the gel point. It is of scientific interest to know at which point the VOCs desorption process is no longer reversible, indicating that regardless the application of a consolidation pressure, gas bubbles will still appear in the sample.

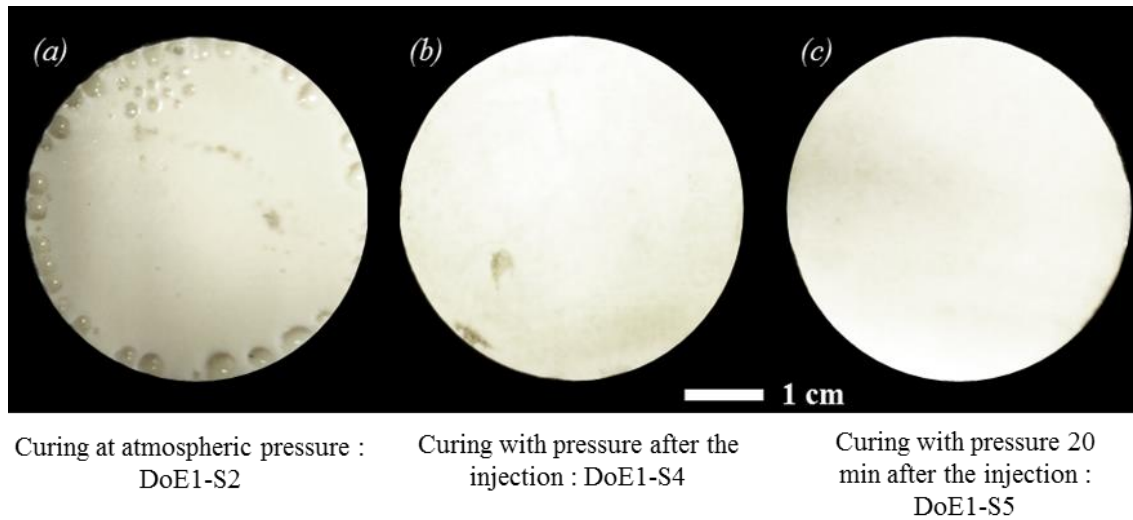


Figure 4-11 : Epoxy samples cured in the laboratory scale RTM mold, (a) DoE1-S2 at atmospheric pressure, (b) DoE1-S4 with consolidation pressure from the beginning and (c) DoE1-S5 with consolidation pressure applied 20 min after the injection

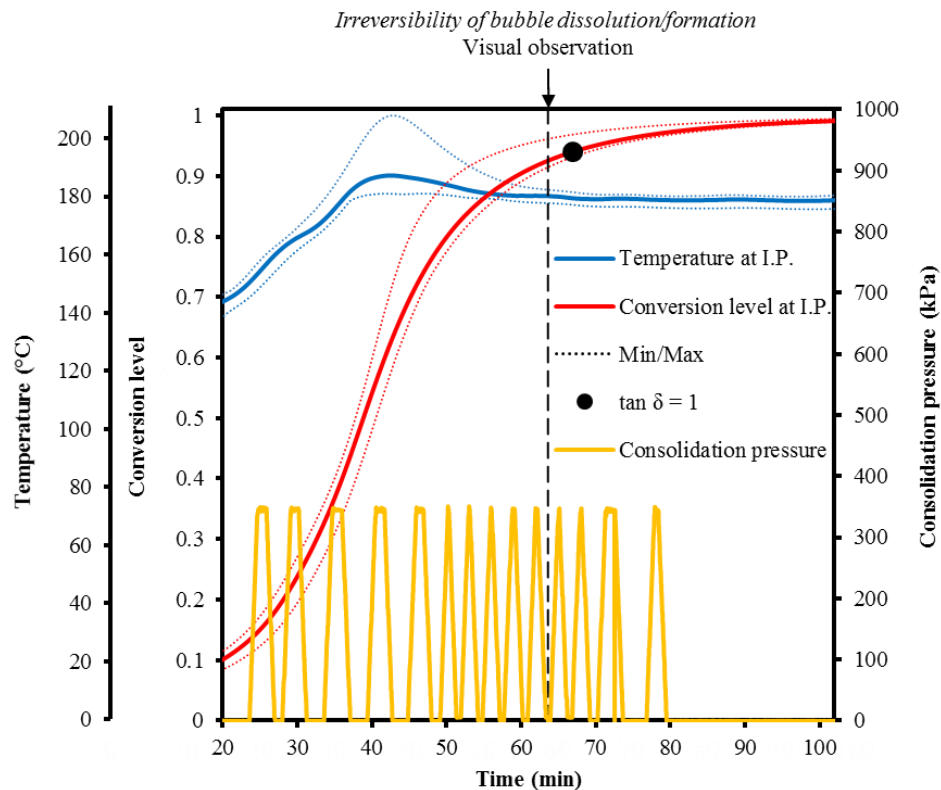


Figure 4-12 : Experimental results of DoE2-S4 sample on laboratory scale RTM mold at the interest point (I.P.) showing the cyclic application of consolidation pressure to observe the irreversibility of gas bubble dissolution/reformation in the resin

For this purpose, three experiments (samples DoE2-S3, -S4 and -S7) were devised to study the occurrence of irreversibility of desorption process by applying a cyclic consolidation pressure as presented in Figure 4-12. A pressure from 0 to 345 kPa, was applied periodically every 5 minutes from the beginning of the experiment to 50 minutes, and then every 3 minutes (see yellow lines in Figure 4-12). When the consolidation pressure increases above the critical dissolution pressure of the VOCs, gas bubbles are redissolved in the liquid resin resulting in a pure resin sample exempt of porosities. While consolidation pressure decreases below the critical dissolution pressure of VOCs, gas molecules desorb and diffuse forming visible gas bubbles again. Since this process of desorption and diffusion is closely related to the resin viscosity and so to its conversion level, the capability of redissolving gas bubbles evolves with the degree of cure. This observation is in accordance with equation (4.6). As the polymerization occurs,  $C_{\infty}$  rises, so the dissolution pressure increases and molecular diffusion promotes the bubble growth. Applying a sufficient pressure makes  $C_s$  greater than  $C_{\infty}$  and the gas molecules are dissolved in the bulk resin. When the pressure is released, the resin is oversaturated, molecular nucleation occurs and the sign of  $(C_{\infty} - C_s)$  is inverted, so the diffusion promotes bubble growth. At very high conversion levels, the viscosity is also high so the pressure has little effect on the bubbles or the volatile substances dissolved in the resin. In these three samples, irreversibility was observed at around 93% of cure. This value seems to match the storage modulus/elastic modulus crossover (i.e.  $\tan \delta = 1$  in Figure 4-7). Irreversibility does not stop desorption mechanism, but it stops the nucleation/collapse process. The viscosity is so high that molecular clusters cannot become bubbles and bubbles size cannot be reduced; however, diffusion still happens at a very low speed.

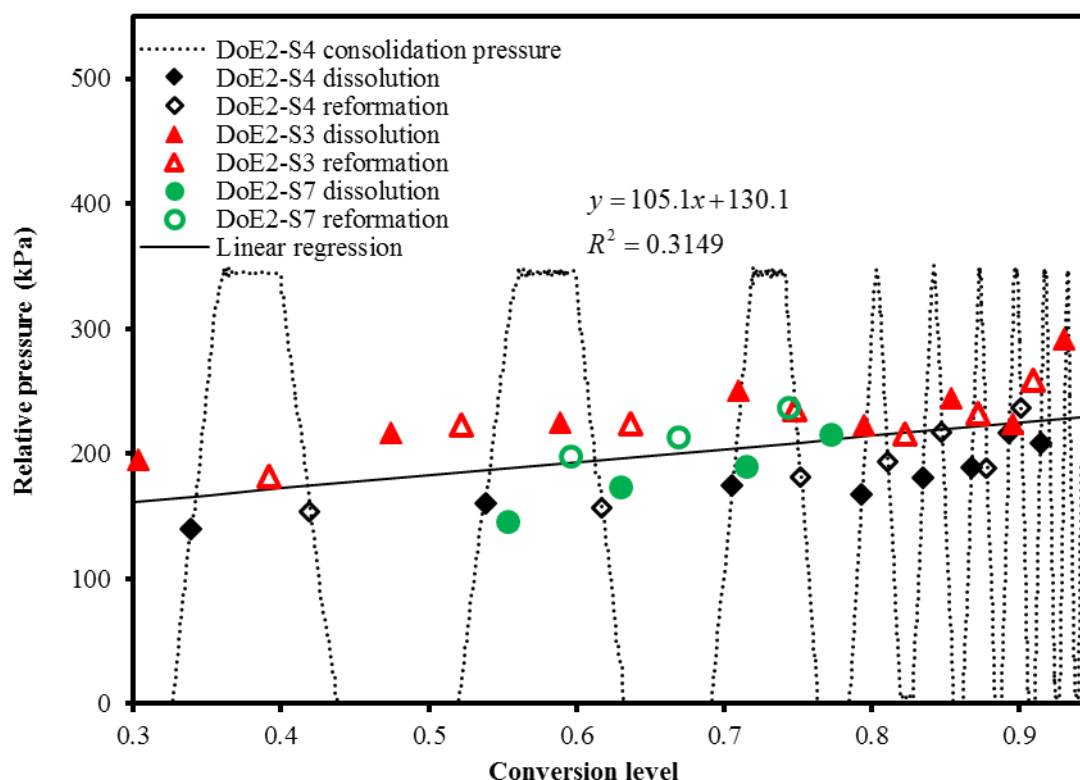


Figure 4-13 : Evolution of the critical dissolution/reformation pressure with conversion level of the epoxy resin (samples DoE2-S3, -S4 and -S7)

In Figure 4-13, the pressures at which the bubbles collapse and completely dissolve in the resin as well as the pressures at which they reappear are reported with respect to the conversion level. First, it can be seen that a pressure below 300 kPa could be enough to dissolve all the gas up to 93% of cure; however, due to the scattering in the present data, it is not possible to give a precise value. Second, a linear increase in dissolution/reformation pressure with conversion level was observed in samples DoE2-S3, -S4 and -S7. As the resin polymerizes, the quantity of VOCs rises. From equation (4.5), the pressure required to dissolve a gas in a liquid increases linearly with the amount of gas. The observations made from Figure 4-13 seem to be in agreement with Henry's law since the pressure increases with the conversion level while the quantity of VOCs rises (note that temperature is nearly constant after 30% of cure). Henry's constant will be studied in a later publication.

The required pressure to dissolve all the gases increases with respect to the conversion level due to VOCs that are released all along curing, after the melting of the curing agent. Applying a consolidation pressure increases the gas solubility of the resin. Consequently, a high pressure promotes the diffusion of the gas molecules from the bubbles into the resin until complete dissolution of the VOCs. Release the pressure induces the reappearance of the bubbles. These phenomena are reversible until the crossover point of the loss modulus and the storage modulus at 94% of cure.

## 4.6 Conclusions

This work attempts to study the combined phenomena of VOC generation, molecular nucleation and diffusion occurring on a high temperature epoxy resin during cure that leads to residual porosities in the parts. Two sets of experiments were carried out on a dedicated instrument to observe the formation and dissolution of gas bubbles. It was shown that the consolidation pressure required for dissolving the VOCs back into the liquid resin prior to irreversibility of the phenomenon increases as the resin cures. This is assumed to be linked to the rising amount of VOCs when the conversion level progresses.

This work demonstrates that consolidation pressure is not required before 85% of cure, however it is key to apply a sufficient consolidation pressure when the resin crosses the gelation point between 85% and 95%. The crossover point of the loss modulus  $G''$  and the storage modulus  $G'$  (i.e.  $\tan \delta = 1$ ) seems to be a practical limitation to VOC dissolution on the resin and so for applying a consolidation pressure. This limit is critical in industrial applications. Hot spots of the mold can induce premature gelation of the surrounding resin. Once gelled, the local resin can no longer transmit pressure, so hydrostatic pressure may be lost in some regions of the mold. As a consequence, voids can be generated in the lower cured regions of the mold due to the lack of pressure. This is promoted by shrinkage as the volume of resin lowers and initiates the pressure drop in the areas that are locally isolated from consolidation pressure. If any area of the resin goes through the irreversibility point of 94% of cure without hydrostatic pressure, the voids due to the gas molecules that had freely nucleated because of the lack of pressure in this area will be definitely trapped in the resin once polymerized. In order to avoid bubble formation, a

consolidation pressure of 345 kPa was shown to be sufficient at the studied temperatures up to 180 °C.

## 4.7 Acknowledgements

The authors wish to thank Safran, the Canada Research Chair program and the BMP Innovation program (grant 177686) for funding this investigation and providing the resin used in the experiments. The contributions of ERFT Composites, of the National Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), of the *Fonds Québécois pour la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT), of the Canada Foundation for Innovation (CFI) and of the *Ministère de l'Éducation du Québec* to the infrastructure and expenses of the composite laboratory are also gratefully acknowledged. Thanks to research associate Catherine Billotte for her contribution to the characterization of the resin.

## 4.8 References

- [4] E. Ruiz *et al.*, "Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites". *Composites Science and Technology*, vol. 66, n°. 3-4, p. 475-486, 2006.
- [6] C. Ravey, E. Ruiz et F. Trochu, "Determination of the optimal impregnation velocity in Resin Transfer Molding by capillary rise experiments and infrared thermography". *Composites Science and Technology*, vol. 99, p. 96-102, 2014.
- [7] J. Varna *et al.*, "Effect of voids on failure mechanisms in RTM laminates". *Composites Science and Technology*, vol. 53, n°. 2, p. 241-249, 1995.
- [11] J. S. Leclerc et E. Ruiz, "Porosity reduction using optimized flow velocity in resin transfer molding". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, n°. 12, p. 1859-1868, 2008.
- [15] C. Pupin *et al.*, "Formation of porosities in RTM by VOCs and water vapour", communication présentée à 19<sup>th</sup> ICCM, Montréal, Canada, 2013.



- [19] J. R. Wood et M. G. Bader, "Void control for polymer-matrix composites (1): theoretical and experimental methods for determining the growth and collapse of gas bubbles". *Composites manufacturing*, vol. 5, n° 3, p. 139-147, 1994.
- [20] I. H. Sul, J. R. Youn et Y. S. Song, "Bubble development in a polymeric resin under vacuum". *Polymer Engineering and Science*, vol. 52, n° 8, p. 1733-1739, 2012.
- [46] C. M. D. Hickey et S. Bickerton, "Cure kinetics and rheology characterisation and modelling of ambient temperature curing epoxy resins for resin infusion/VARTM and wet layup applications". *Journal of Materials Science*, vol. 48, n° 2, p. 690-701, 2013.
- [47] C. S. Chern et G. W. Poehlein, "Kinetic model for curing reactions of epoxides with amines". *Polymer Engineering and Science*, vol. 27, n° 11, p. 788-795, 1987.
- [48] E. Ruiz *et al.*, "Modeling of resin cure kinetics for molding cycle optimization", affiche présentée à the International Conference in Flow Processes in Composite Materials (FPCM'06), 2006.
- [52] M. Ivankovic *et al.*, "Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, n° 11, p. 3012-3019, 2003.
- [53] Q. Zheng *et al.*, "Use of WLF-like function for describing the nonlinear phase separation behavior of binary polymer blends". *Macromolecules*, vol. 34, n° 24, p. 8483-8489, 2001.
- [54] J. H. Oh et D. G. Lee, "Cure cycle for thick glass/epoxy composite laminates". *Journal of Composite Materials*, vol. 36, n° 1, p. 19-45, 2002.
- [55] G. Vazquez *et al.*, "Rheology of tannin-added phenol formaldehyde adhesives for plywood". *Holz als Roh - und Werkstoff*, vol. 60, n° 2, p. 88-91, 2002.
- [56] T. S. Lundstrom et A. Holmgren, "Dissolution of voids during compression molding of SMC". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 29, n° 12, p. 1826-1837, 2010.
- [57] J. R. Wood et M. G. Bader, "Void control for polymer-matrix composites (2): experimental evaluation of a diffusion model for the growth and collapse of gas bubbles". *Composites manufacturing*, vol. 5, n° 3, p. 149-158, 1994.
- [58] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz et R. L. Scott, *Regular and related solutions: the solubility of gases, liquids, and solids*: Van Nostrand Reinhold Co., 1970.

- [76] Y. Ledru *et al.*, "Coupled visco-mechanical and diffusion void growth modelling during composite curing". *Composites Science and Technology*, vol. 70, n°. 15, p. 2139-2145, 2010.
- [79] R. S. Parnas *et al.*, "The interaction between microscopic and macroscopic flow in rtm preforms". *Composite Structures*, vol. 27, n°. 1-2, p. 93-107, 1994.
- [80] R. S. Parnas et S. M. Walsh, "Vacuum-assisted resin transfer molding model". *Polymer Composites*, vol. 26, n°. 4, p. 477-485, 2005.
- [81] V. Frishfelds et T. S. Lundstrom, "Influence of flow-induced deformations of fabrics on the formation and transport of bubbles during liquid moulding processes". *Mechanics of Composite Materials*, vol. 47, n°. 2, p. 1-12, 2011.
- [83] T. S. Lundstrom, "Measurement of void collapse during resin transfer moulding". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 28, n°. 3, p. 201-214, 1997.
- [84] M. Yang *et al.*, "Research development in void formation mechanism and elimination method during RTM process", communication présentée à ICSBM, Guangzhou, China, 2011.
- [85] Z. Fu *et al.*, "Influence of solvent type on porosity structure and properties of polymer separator for the Li-ion batteries". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013.
- [86] F. LeBel *et al.*, "Experimental characterization by fluorescence of capillary flows in dual-scale engineering fabrics". *Textile Research Journal*, vol. 83, n°. 15, p. 1634-59, 2013.
- [87] L. Pilato, "Phenolic resins: 100 Years and still going strong". *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, n°. 2, p. 270-277, 2013.
- [88] J. Lo *et al.*, "The effect of process parameters on volatile release for a benzoxazine-epoxy RTM resin". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 84, p. 326-335, 2016.
- [89] M. Anders *et al.*, "Eliminating volatile-induced surface porosity during resin transfer molding of a benzoxazine/epoxy blend". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 84, p. 442-454, 2016.
- [90] M. Afendi, W. M. Banks et D. Kirkwood, "Bubble free resin for infusion process". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, n°. 6, p. 739-746, 2005.

- [91] J. J. Gangloff, W. R. Hwang et S. G. Advani, "Characterization of bubble mobility in channel flow with fibrous porous media walls". *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 60, p. 76-86, 2014.
- [92] C. H. Shih et L. J. Lee, "Analysis of void removal in liquid composite molding using microflow models". *Polymer Composites*, vol. 23, n°. 1, p. 120-131, 2002.
- [93] J. J. Gangloff, C. Daniel et S. G. Advani, "A model of two-phase resin and void flow during composites processing". *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 65, p. 51-60, 2014.
- [94] N. Kuentzer *et al.*, "Correlation of void distribution to VARTM manufacturing techniques". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, n°. 3, p. 802-813, 2007.
- [95] N. Patel et L. J. Lee, "Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part II: model development and implementation". *Polymer Composites*, vol. 17, n°. 1, p. 104-114, 1996.
- [96] J. L. Kardos, M. P. Dudukovic et R. Dave, "Void growth and resin transport during processing of thermosetting Matrix composites". *Advances in Polymer Science*, vol. 80, p. 101-123, 1986.
- [97] J. L. Kardos, R. Dave et M. P. Dudukovic, "Voids in composites", communication présentée à Manufacturing International '88, Atlanta, United States, 1988.
- [98] L. K. Grunenfelder et S. R. Nutt, "Void formation in composite prepregs - Effect of dissolved moisture". *Composites Science and Technology*, vol. 70, n°. 16, p. 2304-2309, 2010.
- [99] S. Lundstrom et R. Gebart, "Influence from process parameters on void formation in resin transfer molding". *Polymer Composites*, vol. 15, n°. 1, p. 25-33, 1994.
- [100] M. Anders, J. Lo et S. R. Nutt, "Development of a Process Window for Minimizing Volatile-Induced Surface Porosity in the Resin Transfer Molding of a Benzoxazine/Epoxy Blend". *SAMPE Journal*, vol. 52, n°. 1, p. 44-55, 2016.
- [101] C. Pupin *et al.*, "Porosity control by process parameters", communication présentée à 20<sup>th</sup> ICCM, Copenhagen, Denmark, 2015.
- [102] S. Ghose *et al.*, "High Temperature VARTM of Phenylethynyl Terminated Imides". *High Performance Polymers*, vol. 21, n°. 5, p. 653-672, 2009.

- [103] S. Christensen et M. A. Walker, "Resin transfer molding of composite materials that emit volatiles during processing", 1997.
- [104] P. N. Clark et V. M. Karbhari, "Resin degassing affects on air solubility in epoxy", communication présentée à SAMPE, Long Beach, United States, 2006.
- [105] A. Arias *et al.*, "Desorption behavior of volatile organic compounds in polyphasic epoxy thermoset systems". *Provisoire*, 2017.
- [106] E. Ruiz et C. Billotte, "Predicting the cure of thermosetting polymers: The isoconversion map". *Polymer Composites*, vol. 30, n°. 10, p. 1450-1457, 2009.
- [107] E. Ruiz et F. Trochu, "Thermomechanical Properties during Cure of Glass-Polyester RTM Composites: Elastic and Viscoelastic Modeling". *Journal of Composite Materials*, vol. 39, n°. 10, p. 881-916, 2005.
- [108] ESI. PAM-RTM

*Le chapitre suivant est consacré au développement d'un modèle prédictif de la formation de porosités pour la résine époxy étudié. Il présente l'adaptation d'un modèle de la littérature à la résine étudiée ainsi que la méthodologie de détermination des paramètres d'entrée du modèle. Par la suite, les résultats numériques obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux du présent chapitre.*

## CHAPITRE 5    ARTICLE 2 : MODELLING OF VOID GROWTH/REDUCTION DURING CURING OF AN RTM EPOXY RESIN

Cédric Pupin, Annie Ross, Charles Dubois, Jean-Christophe Rietsch, Edu Ruiz

*Submitted to Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (05/05/17)*

### 5.1 Présentation du chapitre

Le présent article porte sur la modélisation de la formation de bulles de gaz (et conséquentes porosités dans la pièce solidifiée), dans une résine époxy destinée à la fabrication de pièces structurales carbone époxy pour le domaine aérospatial. Le modèle de formation de porosité est basé sur les phénomènes de solubilité et de diffusion des molécules de gaz dans un liquide, la résine. Cet article s'inscrit dans la continuité du chapitre 3 dont les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats numériques du présent chapitre. Le modèle mathématique proposé est basé sur le modèle de Ledru [77] présenté dans la revue de littérature, avec une contribution scientifique sur l'expression de la quantité de l'espèce chimique volatile considérée dans la résine  $C_{\infty}$  (à partir des résultats obtenus en TGA sous vide) et l'expression du coefficient de diffusion de celle-ci dans la résine à partir de l'hypothèse de variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en espèce chimique [109, 110], ce qui représente deux innovations scientifiques dans ce domaine. L'article présente une description de la modélisation mathématique ainsi que la méthodologie pour déterminer les paramètres physiques du modèle. Tout d'abord, la quantité d'espèce chimique volatile considérée comme étant à l'origine des porosités a été déterminée par analyse thermogravimétrique. Le rayon de nucléation, nécessaire pour définir l'état initial de la modélisation, a été déterminé à l'aide d'un montage conçu pour permettre d'observer la formation de bulles pendant la polymérisation avec un microscope. Des résultats numériques pour les cas à pression atmosphérique et avec une pression cyclique sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus au chapitre 3. Cette comparaison montre une bonne concordance entre les résultats numériques et expérimentaux. Ceux-ci mettent également en évidence certains points à améliorer dans la modélisation proposée, comme la nécessité de prendre en compte les phénomènes visco-mécaniques et l'influence du taux de conversion sur  $D$

et  $H$  et d'améliorer la robustesse de la fonction  $C_\infty$  vis-à-vis de la cinétique de réaction entre l'époxy et le gaz libéré pendant la cuisson et de l'influence de la température et du taux de conversion. Dans le futur, l'outil numérique proposé dans ce chapitre pourra être couplé à un outil de modélisation de procédé de cuisson de pièce pour apporter une solution utile pour la prédiction de la formation de porosité par volatilisation pendant la cuisson de pièces composites moulées par RTM.

Pour cet article, l'auteur principal a :

- choisi les équations de la littérature nécessaires à la modélisation des phénomènes observés et adapté celles-ci lorsque nécessaire (coefficient de diffusion et calcul de la quantité d'espèce chimique volatile)
- défini les conditions de test pour l'analyse thermogravimétrique, réalisé les tests et analysé les résultats
- conçu le montage de polymérisation sous microscope, défini les conditions de test, effectué les tests et analysé les résultats
- développé le code Matlab<sup>®</sup> permettant d'identifier la constante de Henry et le coefficient de diffusion ainsi que de résoudre l'équation de diffusion qui permet de suivre l'évolution du rayon de bulle en fonction des paramètres de fabrication ( $t$ ,  $T$ ,  $P$ ) de manière collaborative et effectué les calculs
- développé le code Matlab<sup>®</sup> permettant de déterminer la taille des bulles par analyse d'images de manière collaborative
- fait l'analyse globale de tous les résultats expérimentaux et numériques
- rédigé l'article (texte et figures)

## 5.2 Abstract

Gas bubbles generated during curing in processing of composite materials are a common issue. This leads to defects in the material and non-conformity in the final product. This study is a continuation of experimental work that aims to detect and quantify porosity formation due to volatilization of chemical species in a polymer resin. In this work, a mathematical model is also proposed to predict the formation and behavior of the gas bubbles during resin processing. The evolving process parameters such as pressure and temperature make gas bubbles grow or decrease according to pressure-volume relationship and dissolution of gas molecules in the polymer resin. In this study, experimental gas bubble size evolution during curing is compared to data predicted by the proposed mathematical model, resulting in good consistency. This model is of industrial interest to succeed in the manufacturing of composite materials without porosities.

## Keywords

- A. Resins
- B. Cure behavior
- B. Porosity
- C. Modelling

## 5.3 Introduction

Resin transfer molding (RTM) is widely used in aerospace and aeronautical fields, especially for complex geometry and structural parts. However, there is still a need for improvement concerning comprehension of the void formation phenomena with this process. Voids have detrimental effects on the mechanical properties [7-9, 111, 112] and the fatigue performance [113, 114] of structural composites. Some studies show that process parameters are of main importance in the void content [4, 11, 88, 89, 97, 115]. In the RTM process, voids are due to mechanical entrapment during impregnation of the fiber reinforcement [6, 86] or by volatilization of chemical species during curing [85, 87, 101]. Volatized chemical species (i.e. Volatile Organic Compounds or VOCs) form bubbles that result in porosities or voids due to the gelation of the

resin. Studies have been conducted to show the impact of initial water content in prepregs [77, 97, 98] but there is a lack of studies for the RTM process where the volatilized products are mainly solvents [85, 89], by-products of the polycondensation [101] or impurities [116]. It is well-known that pressure can be used to dissolve VOCs into the liquid resin according to Henry's law [56] but voids still appear despite the use of pressure [100, 102]. Consequently, it is of scientific interest to study the influence of the process parameters and more specifically the pressure on the VOCs in gaseous state and their dissolution during curing in the RTM process and to model the growth/collapse phenomenon of gas bubbles. This scientific knowledge will be useful for designing more precise curing and pressure cycles including the position of pressure gates; knowing that applying pressure can be ineffective due to non-homogeneous polymerization [89]. A lack of pressure can occur in some sections of the mold when resin reaches gel point, per example, close to the pressure gate. Such pressure drop results in a re-volatilization of the previously dissolved VOCs [116].

The aim of this study is to model the behavior of a VOC bubble in the resin during curing with a focus on the influence of pressure and temperature on the bubble with respect to time. In a first step, the model developed by Ledru *et al.* [76] is presented and adapted for the case of the studied epoxy resin, specifically the model parameters are identified and studied. Finally, experimental results from previous work [116] are compared to the proposed diffusion model and future applications of this model are discussed.

## 5.4 Material

The resin used in this work is a one-part epoxy resin that has been previously described in [105] studied in [116]. It has been shown that this resin releases several chemical species including o-chloroaniline (oCA) [105]. The oCA is considered in this study to be the main and unique volatile organic compound released by the resin cure. Its presence is due to the melting of the curing agent (i.e. in the form of solid particles in the uncured resin blend) that has a maximum rate of melting around 145 °C. The distinctive feature of this gaseous impurity is that its soluble fraction reacts with the resin simultaneously during the polymerization reaction.

The cure kinetics of the resin is described by a modified Kamal and Sourour model [106, 107]:



$$\begin{aligned}
\frac{d\alpha}{dt} &= (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \cdot F(\alpha) \\
k_i &= A_i e^{\frac{-E_i}{R_s T}} \quad i = 1, 2 \\
F(\alpha) &= \frac{1}{1 + e^{B_1(\alpha - B_2)}} \\
B_i &= B_{ci} + K_{ci} \cdot T \quad i = 1, 2
\end{aligned} \tag{5.1}$$

where  $m$  and  $n$  are the orders of the chemical reaction,  $k_1$  and  $k_2$  the rate constants described by the Arrhenius equation, and  $E_1$  and  $E_2$  the activation energies. The empirical function  $F(\alpha)$  [46, 47] was used to account for chemical diffusion control, where  $B_1$  and  $B_2$  are functions of temperature. The viscosity of the resin was modelled with the following phenomenological form:

$$\eta = \frac{f(T) \cdot g(\alpha)}{K_{\dot{\gamma}}} \tag{5.2}$$

with  $K_{\dot{\gamma}}$  a constant depending of the shear rate,  $f(T)$  a function of temperature and  $g(\alpha)$  a function of cure as follows:

$$f(T) = \begin{cases} \sum_{i=0}^{i=5} A_i T^i & \text{if } T < 145^\circ\text{C} \\ \frac{B_1 \cdot e^{\frac{(T-T_f)B_2}{B_5}} \cdot B_5}{B_3 \cdot (T - T_f)^{B_6}} & \text{if } T > 145^\circ\text{C} \end{cases} \tag{5.3}$$

$$g(\alpha) = C_1 \cdot e^{C_2 \cdot \alpha^{C_3}} \cdot \alpha C_4 + C_5$$

where  $A_i$  and  $B_i$  are coefficients of the function  $f(T)$ ,  $T_f$  is the temperature at the maximum rate of melting of the hardener,  $C_i$  are coefficients of the function  $g(\alpha)$ . The gel point has been determined to be around 94% of cure (from DMA measurements when  $\tan \delta = 1$ ) [116].

## 5.5 Diffusion model

Volatile-induced porosities observed in a composite part are the result of a combination of phenomena such as gas solubility, nucleation and diffusion. Gas solubility is the amount of gas molecules that can be dissolved in a liquid up to a saturation level, which depends on specific conditions as temperature and pressure. Henry defined an empiric law where, at constant temperature in a saturated solution, the maximum concentration of gas can be defined by the following relationship [56, 57]:

$$C_s = H \cdot P \quad (5.4)$$

where  $C_s$  is the concentration of gas at saturation,  $H$  is Henry's constant and  $P$  is the pressure exerted by the gas on the liquid. The constant  $H$  is specific to each gas-fluid combination and it varies with temperature and liquid characteristics. Once the gas saturation level is reached, at constant temperature, increasing the amount of gas or decreasing pressure will both lead to the nucleation of gas molecules dissolved in the liquid. In the case of an increasing amount of gas, as it occurs in this study, the gas collects as molecular clusters and progressively nucleates into bubbles. Once a cluster of gas molecules becomes a gas bubble, its behavior is described by the diffusion of mobile chemical species within the gas/liquid mixture. The bubble size will increase or decrease according to varying parameters such as temperature, pressure and VOC content.

### 5.5.1 Formulation

The proposed mathematical formulation is based on the works of Kardos *et al.* [97], Wood *et al.* [19] and Ledru *et al.* [76]. It assumes one bubble of radius  $R_p$  trapped in a large volume of liquid resin subjected to a given pressure  $P$ . The bubble is supposed to have no interaction with other bubbles (coalescence) and its center is motionless. In addition, the visco-mechanical effects are neglected and so only the diffusion effects are taken in consideration. As presented in Figure 5-1, the resin has a total concentration of gas  $C_\infty$  at the boundary of the considered volume of resin. The resin is saturated at the bubble surface, so the concentration of gas at the bubble surface is defined as  $C_s$ . Consequently, at rest, the concentration  $C$  between  $r = R_p$  and  $r = R_\infty$  should vary according Fick's second law:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rC)}{\partial r^2} \quad (5.5)$$

where  $D$  is the diffusion coefficient of the chemical species in the resin, supposed to be constant, and  $t$  the time. The concentration gradient with respect to distance at  $r = R_p$  is defined by:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R_p} = \frac{C_\infty - C_s}{R_p} \left( 1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (5.6)$$

The mass variation in the bubble is:

$$\frac{dm}{dt} = \iint J dS = 4\pi R_p^2 J \quad (5.7)$$

and Fick's first law gives:

$$J = D \frac{\partial C}{\partial r} \quad (5.8)$$

where  $J$  is the inward flux of gas at the bubble surface. Combining equations (5.6), (5.7) and (5.8) gives de mass variation:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R_p D (C_\infty - C_s) \left( 1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (5.9)$$

According to the ideal gas law, the mass variation in the bubble can also be expressed as:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi}{3} \frac{M_g}{R_g} \frac{d}{dt} \left( R_p^3 \frac{P_g}{T} \right) \quad (5.10)$$

where  $M_g$  is the molecular weight of the gas in the bubble, considered constant in this study,  $R_g$  is the ideal gas constant,  $T$  the temperature of the system and  $P_g$  the pressure in the bubble calculated using Young-Laplace relationship:

$$P_g = P + \frac{2\sigma_{LG}}{R_p} \quad (5.11)$$

where  $P$  is pressure exerted on the liquid resin and  $\sigma_{LG}$  the surface tension between the gas and the resin. The differential equation giving the variation of  $R_p$  regarding the time with respect to the process parameters  $T$  and  $P$  is found by combining equations (5.9), (5.10) and (5.11):

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{T} (PR_p^3 + 2\sigma_{LG}R_p^2) \right) = \frac{3R_g D}{M_g} (C_\infty - C_s) R_p \left( 1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (5.12)$$

This nonlinear differential equation was solved using the backward Euler method assuming that all parameters reach equilibrium for each time increment.

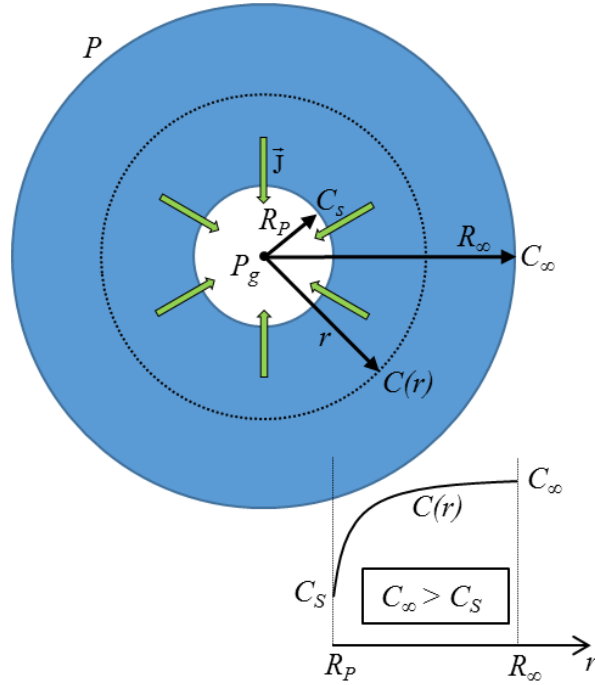


Figure 5-1 : Modelling of a gas bubble trapped in resin with diffusion of molecules between the bubble and the resin and illustration of the evolution of the concentration of the mobile species in the resin [19]

## 5.6 Parameters

### 5.6.1 Gas concentration $C_{\infty}$

Based on the TGA experiments (described below), it was assumed that the gas that saturates the resin is pure oCA. The oCA is dissolved into the resin until its amount reaches the saturation corresponding to the pressure  $P$  applied to the resin. According to Henry's law, the quantity of oCA that can be dissolved in the resin is null under full vacuum. Consequently, vacuum condition (-97.3 kPa) was chosen for thermogravimetric characterization of the oCA volatile generation during heating and curing of the epoxy resin. It is supposed that no reaction occurs between oCA and the resin during TGA test due to the constant vacuum applied to the sample and the large surface of exchange versus the small thickness of the sample. With these conditions, the oCA was volatilized as soon as it was released by the melting curing agent. TGA analysis was performed using a TGA STA PT1000 from LINSEIS® at a heating ramp of 2 °C/min. The pan used was in stainless steel and the sample mass was around 425 mg. Three tests at atmospheric pressure were also made to highlight the difference of mass loss between vacuum and atmospheric pressure. TGA tests at atmospheric pressure were performed using a Q500 from TA Instruments® under nitrogen atmosphere with a flow rate of 60 cc/min using aluminum pans with a total mass between 5 and 6 mg to avoid excessive exothermic peaks and heating ramps of 1 °C/min.

TGA results presented in Figure 5-2 show the mass loss with respect to the temperature. The sample mass decreases starting at around 110 °C, both under vacuum and atmospheric pressure conditions. This temperature matches with the beginning of the solid curing agent particles melting, and so with the volatilization of oCA. If quantities of other chemical species detected previously [105] had been non-negligible, mass losses would have been observed at lower temperatures, especially under vacuum. The mass loss under vacuum (2.20%w) is three times greater than the loss at atmospheric pressure (0.75%w). The result of the thermogravimetric analysis under vacuum for a conversion level  $\alpha_i$  was considered to be the maximum quantity of oCA that would be present in the system (resin + bubble) for the same conversion level  $\alpha_i$ . In addition, an empirical function  $S(\alpha)$  has been defined to account for the reaction between oCA and the resin as follows:

$$S(\alpha) = S_0 \alpha^n \quad (5.13)$$

where  $S_0$  and  $n$  are constants. Hence, the quantity  $C_\infty$  was calculated using the following discrete function:

$$C_{\infty_i} = \frac{|W\%_i - 100| \rho_r}{100} - \frac{4}{3} \pi R_{p_i}^3 \frac{\rho_g}{V_r} - S_0 \alpha_i^n \quad (5.14)$$

where  $i$  is the step of the calculation,  $W\%_i$  the remaining mass at the conversion level  $\alpha_i$ ,  $\rho_r$  the density of the resin in  $\text{kg.m}^{-3}$ ,  $\rho_g$  the density of the gaseous oCA in  $\text{kg.m}^{-3}$ ,  $V_r$  the volume of resin considered in the calculation in  $\text{m}^3$ ,  $S_0$  a constant in  $\text{kg.m}^{-3}$  and  $n$  is a constant.

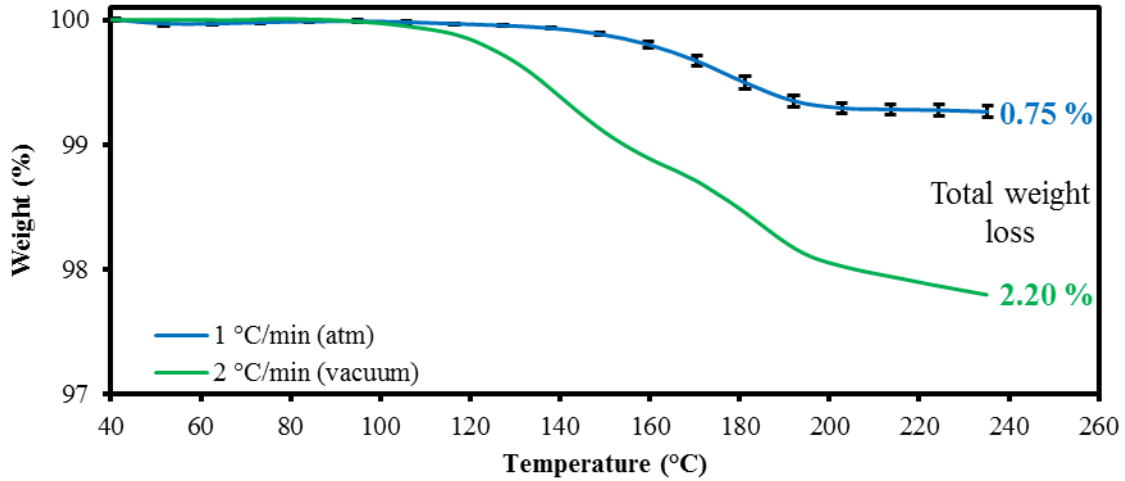


Figure 5-2 : TGA results of weight loss under vacuum for a 2 °C/min ramp and at atmospheric pressure for a 1 °C/min ramp

### 5.6.2 Initial radius $R_{p0}$

The initial radius  $R_{p0}$  in the calculations was considered as the radius of nucleation since the resin is supposed to be free of bubbles after injection at the beginning of curing in a mold. Initial radius  $R_{p0}$  was experimentally obtained by curing the resin at atmospheric pressure under a microscope using a hot stage device with a small cavity as presented in Figure 5-3. This cavity is made of a 5 mm thick layer of silicone rubber with a hole (with a diameter of 9 mm) between two glass

microscope slides. The inlet and outlet were made using needles that allowed injecting the resin into the cavity and to keep the cavity at atmospheric pressure during curing. A micro-thermocouple was also inserted in the cavity through the silicone rubber to measure the temperature in the center of the sample. The cavity was preheated at 80 °C and the resin degassed during 2h at 100 °C before injection. Once the resin was injected into the cavity, a heating ramp was applied from 80 °C to 200 °C. Three tests were made at 0.5 °C/min and three more at 2 °C/min. The visible bubbles were supposed to be half spheres stuck to the upper glass. The diameter of the first visible bubble recorded on video was measured as presented on Figure 5-4. The radii measured were about  $120 \pm 20 \mu\text{m}$ . Since the model used in this work considers a bubble surrounded by resin, every calculation started with a bubble with the radius  $R_{p0}$  even though no bubbles were actually observed in the RTM curing experiments.

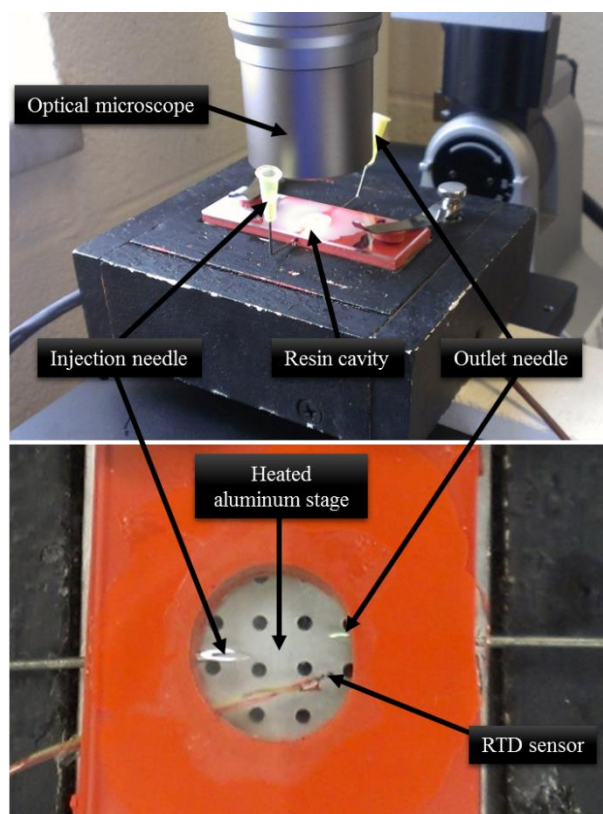


Figure 5-3 : Set-up used for the measurement of the nucleation radius at atmospheric pressure in a small cavity, initially filled with bubble-free uncured resin, using a hot stage placed under a microscope

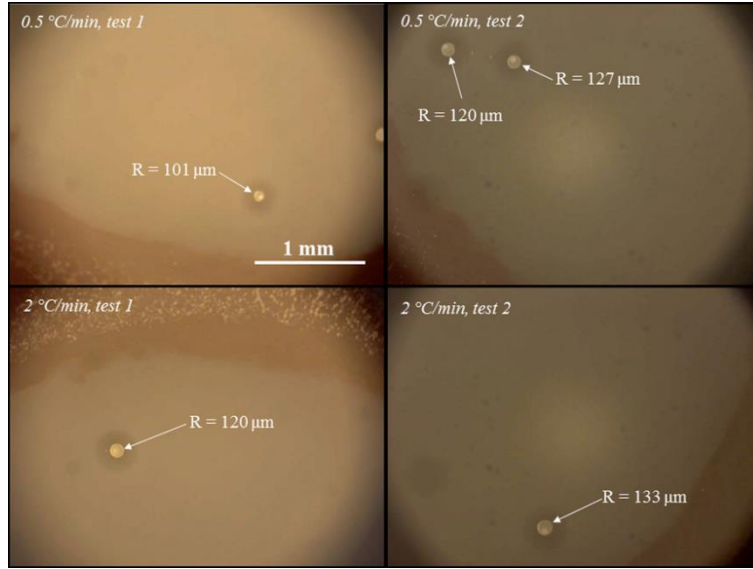


Figure 5-4 : Measurement of the nucleation radius at atmospheric pressure for two ramps of 0.5 °C/min and 2 °C/min

### 5.6.3 Solubility $C_s$ and diffusion $D$

$C_s$  as defined by equation (5.4) was obtained from  $H$  defined by an Arrhenius law [117]:

$$H = H_0 \exp\left(\frac{-E_H}{R_g T}\right) \quad (5.15)$$

where  $H_0$  is a constant and  $E_d$  the diffusion activation energy in  $\text{J.mol}^{-1}$ . Although De Parscau *et al.* [25] showed the influence of the conversion level on the diffusion of water molecules in the resin, the diffusion coefficient for the oCA in the resin has been considered independent of  $\alpha$  in this work. Moreover, the equation (5.5) involves a constant diffusion coefficient  $D$  regarding  $r$  but  $D$  is a function of the concentration of the mobile species [109, 110]. As presented in Figure 5-1, the concentration  $C(r)$  is not constant between  $C_s$  and  $C_\infty$ , and  $C_s$  is dependent of the pressure  $P$ . To account for concentration variations close to the bubble, the diffusion coefficient is defined by an Arrhenius law [117] corrected with a pressure term:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{R_g T}\right) \cdot \left(1 + K_p (P - P_{atm})\right) \quad (5.16)$$



where  $D_0$  and  $K_p$  are constants,  $E_d$  the diffusion activation energy in  $\text{J.mol}^{-1}$  and  $P_{atm}$  the atmospheric pressure.  $D_0$ ,  $E_d$ ,  $H_0$ ,  $E_H$ ,  $K_p$ ,  $S_0$  and  $n$  have been determined by inverse method from the experimental data. The values for  $D_0$ ,  $E_d$ ,  $H_0$ ,  $E_H$  have been checked to be physically consistent. The coefficient diffusion varies between  $10^{-11}$  and  $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  and Henry's constant between 3 and  $25 \text{ kg.m}^{-3}$  in the studied cases in this work. The used values of the surface tension are around  $3.10^{-2} \text{ Pa.m}$ .

## 5.7 Results

The numerical results have been compared to experimental curing results presented in a previous article. The resin has been injected using a dedicated instrument that allowed precise control of cure temperature and consolidation pressure, and visualization of the gas bubble formation. A complete description of this laboratory scale RTM mold (Figure 5-5) and complete experimental results are available in the previous work [116]. This study focuses on the results of the tests identified as DoE2-S1 and DoE2-S4 in [116].

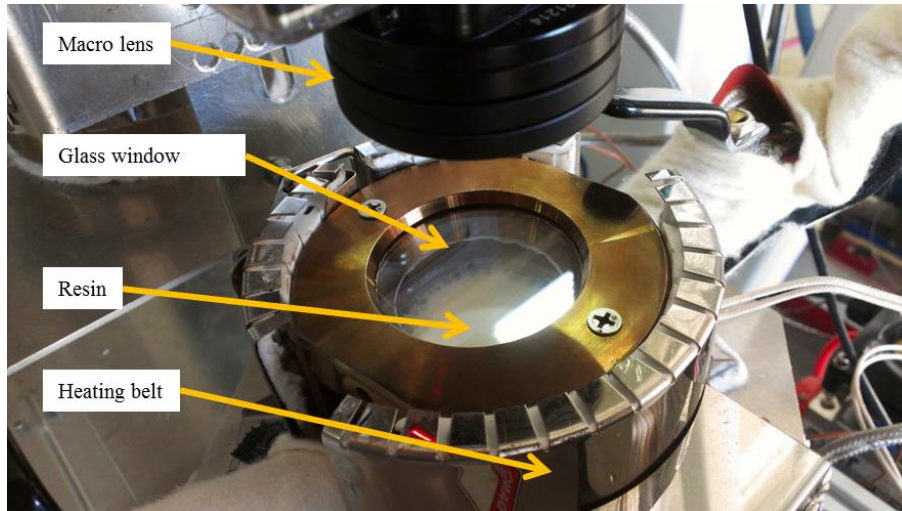


Figure 5-5 : General view of the laboratory scale RTM mold apparatus [116] used in this work

### 5.7.1 Atmospheric pressure

Atmospheric pressure was used to characterize the porosity formation during processing, with different thermal cycles. For test DoE2-S1, the resin was injected at 100 °C, then the mold was heated up to 180 °C at a rate of 2 °C/min while the mold was kept at atmospheric pressure during curing. A finite element numerical simulation was performed in PAM-RTM®, with thermal properties of the epoxy resin characterized as a function of temperature and conversion level, to assess the thermal differences in the sample cavity. This numerical tool helped setting the proper thermal boundary conditions for the experiments [108]. The blue and red solid lines in Figure 5-6 respectively describe the temperature and cure of the resin calculated at the periphery of the cavity of the RTM mold, where oCA gas bubbles nucleate. The dotted lines describe the maximum and minimum values obtained from the numerical simulation in the tool cavity.

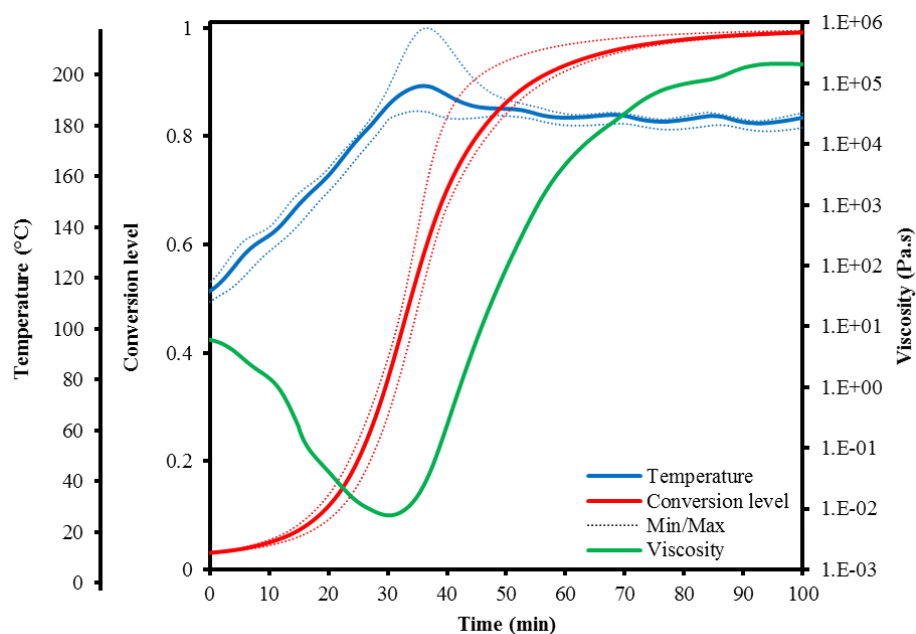


Figure 5-6 : Temperature, conversion level and viscosity at the periphery of the resin for DoE2-S1 sample during curing in the laboratory scale RTM mold calculated from the temperature measure at the RTD transmitter and from the finite element numerical simulation, adapted from [116]

A high-resolution video camera was used to record bubble formation and dissolution through a glass window on the RTM mold. A Matlab<sup>®</sup> code was developed to account for the number of bubbles in the cavity from the videos, and calculate the radius of each bubble around the sample. Finally, the evolution of average bubble radius in the mold cavity with time, temperature and pressure was plotted along with molding parameters. This average bubble radius from experiment DoE2-S1 was compared with the radius calculated in an adequate Representative Elementary Volume (R.E.V.) with the proposed diffusion model. Equation (5.12) was used to predict the bubbles size evolution according to varying time and temperature parameters (pressure was constant and set at atmospheric pressure). Numerical results of the proposed model are presented in Figure 5-7(c) and compared to the measured average bubble radius in the experiment. Evolution of the conversion level was calculated using equation (5.1) as plotted in Figure 5-7(a). Gas concentration  $C_{\infty}$  is also compared to the concentration of gas at saturation  $C_s$  in Figure 5-7(b). The prediction of the proposed mathematical model predicts the bubble formation and growth with the same trend as the one measured for the experiment for the entire cure up to gelation (expected to be at 94% of cure). In the experimental test, it can be observed that there are no bubbles prior to the beginning of resin curing after 10 minutes. However, in the numerical modelling the bubble has an initial radius of 120  $\mu\text{m}$  according to the hypothesis that a bubble of radius  $R_p$  is initially trapped in a large volume of liquid resin. The bubble starts growing when  $C_s$  becomes smaller than  $C_{\infty}$  at around 10 minutes. This is in good agreement with experimental observations despite a divergence starting at around 50 min. This is supposed to be due to the visco-mechanical effects that have been neglected. The viscosity is high enough from after 50 min of curing to drastically reduce the growth of the bubble radius.

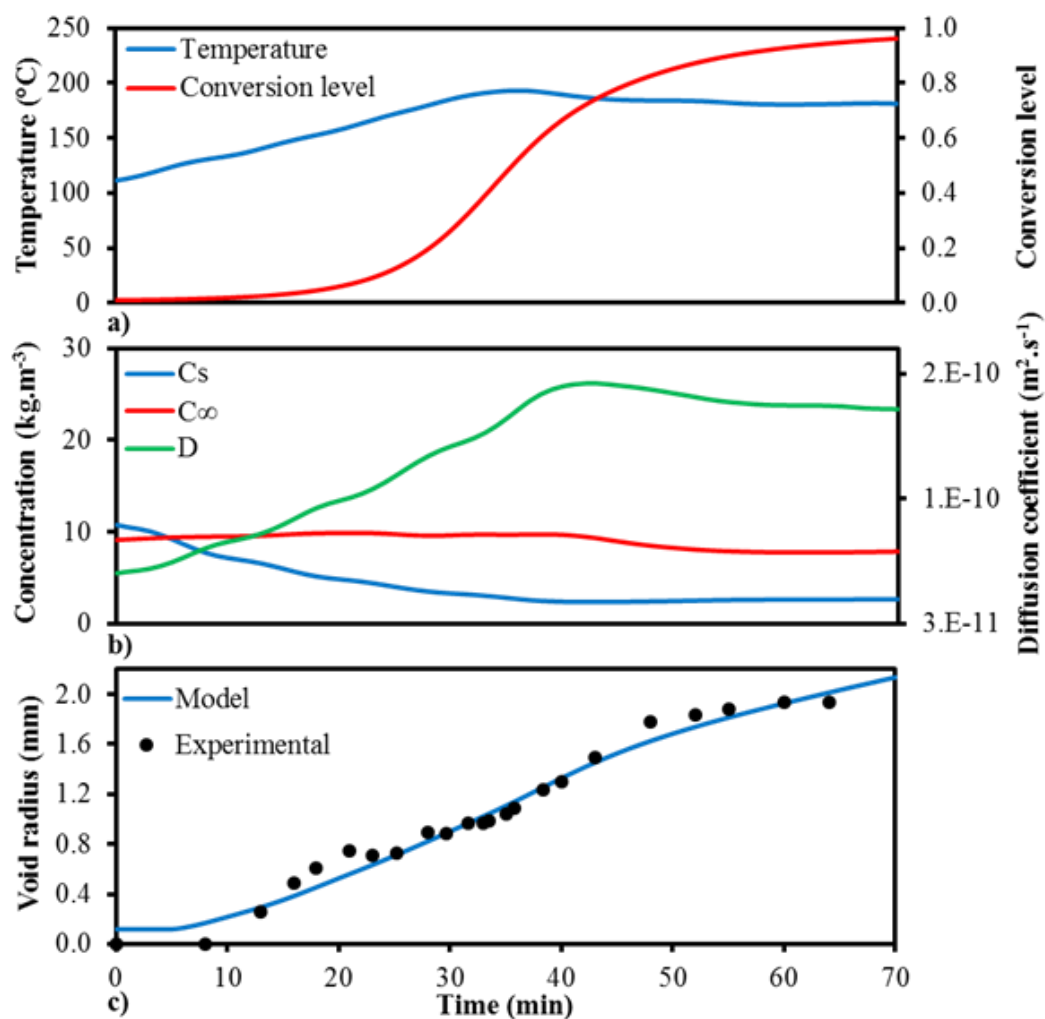


Figure 5-7 : Comparison between the average bubble radius of experiment DoE2-S1 and the radius calculated with the proposed model at atmospheric pressure: (a) process and resin parameters, (b) model parameters, and (d) void radius

### 5.7.2 Cyclic pressure

A cyclic pressure was used to study the evolution of the required consolidation pressure to collapse all the bubbles as well as the critical time for the application of consolidation pressure using cyclic pressure as for test DoE2-S4. The temperature cycle of experimental test DoE2-S4 was the same as for DoE2-S1 test. However, in this case a cyclic consolidation pressure of 0-345 kPa was applied to observe the influence of pressure on the growth and dissolution of oCA gas bubbles in the resin. Nucleation of gas bubbles occurred at the periphery of the tool cavity (see Figure 5-8), due to surface tension at the cavity tool edge. In addition, because the radii of the bubbles are very small in comparison with the radius of the cavity, the gas bubbles were considered to be quarter spheres. This was experimentally validated in cured samples. Figure 5-8 presents pictures from the experimental test DoE2-S4 showing appearance and dissolution of gas bubbles. These gas bubbles grew according to molecular diffusion. When sufficient hydrostatic pressure was applied to the sample, all gas bubbles dissolved into the bulk resin (see Figure 5-8(b)). When pressure was released from 345 kPa to atmospheric pressure, gas molecules dissolved in the resin re-nucleated to form new gas bubbles (see Figure 5-8(c)).

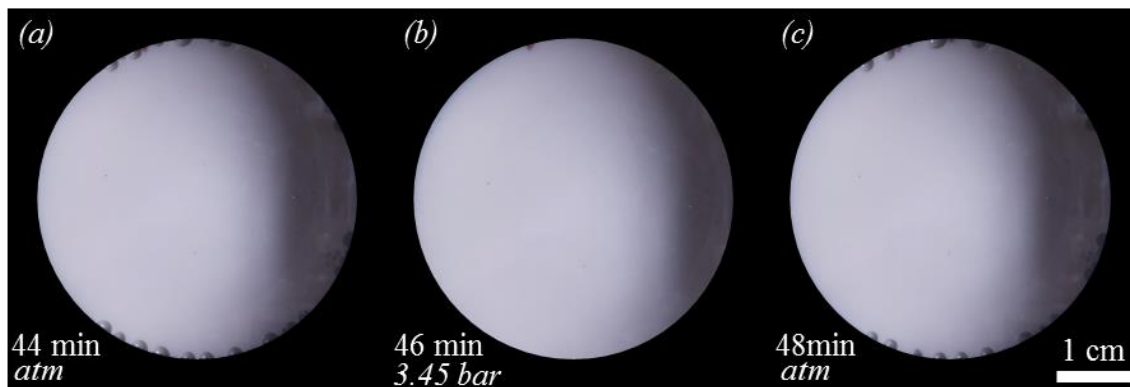


Figure 5-8 : Pictures of DoE2-S4 sample during curing showing (a) visible gas bubbles at atmospheric pressure, (b) no bubbles due to the application of a 350 kPa consolidation pressure and (c) re-nucleation of bubbles due to the release of the consolidation pressure

Results of the predictive modelling are presented in Figure 5-9(d) and compared to the measured average bubble radius of the experiment DoE2-S4. Evolution of the conversion level and viscosity from varying temperature were calculated using equations (5.1) and (5.2) respectively as plotted in Figure 5-9(b). Gas concentration  $C_{\infty}$  is also compared to the concentration of gas at saturation  $C_s$  in Figure 5-9(c). When  $C_{\infty}$  is higher than  $C_s$ , the resin is oversaturated by the oCA and the gas bubble is able to grow in the liquid resin. When pressure rises, two phenomena are accountable for the bubble radius decrease. First, there is a volume diminution due to the pressure-volume relation (ideal gas law). Secondly, according to equation (5.12), the behavior of the bubble (growth or decrease) is linked to the sign of the term  $(C_{\infty}-C_s)$ . According to equation (5.4),  $C_s$  rises linearly with hydrostatic pressure. When it rises sufficiently,  $C_s$  becomes greater than  $C_{\infty}$  and gas molecules diffuse from the bubble to the resin, decreasing the quantity of molecules in the bubble until reaching a complete dissolution. When pressure is released,  $C_s$  becomes smaller than  $C_{\infty}$  and the resin turns back into an oversaturated state. Consequently, gas molecules aggregate to form a bubble that grows. The predicted radius with the proposed mathematical model has the same trend and variations as the experimental radius for the first 48 minutes. This demonstrates that the proposed model can be accurate enough to predict the formation and dissolution of porosities in RTM during molding. However, after 48 minutes, there are some differences between the model predictions and experimental observations. The main difference is due to the visco-mechanical effects that occur when the resin approaches the gelation state. When the viscosity reaches 100 Pa.s, the visco-mechanical effects cannot longer be neglected and induce a delay between the pressure application and growth/dissolution of the gas bubbles. Pressure transmission from the resin to the gas bubble is delayed due to the viscoelastic behavior of the gelling resin. Consequently, the bubble does not grow/decrease instantly when pressure rises/decreases; it does with a little delay. Moreover, the high viscosity of the resin has probably a non-negligible effect on the diffusion coefficient  $D$ . Because high viscosity when approaching the gel point, the model described by equation (5.12) should be coupled with a visco-mechanical model and the diffusion coefficient  $D$  should be adapted consider the gelation of the resin for a more accurate prediction of the void radius.

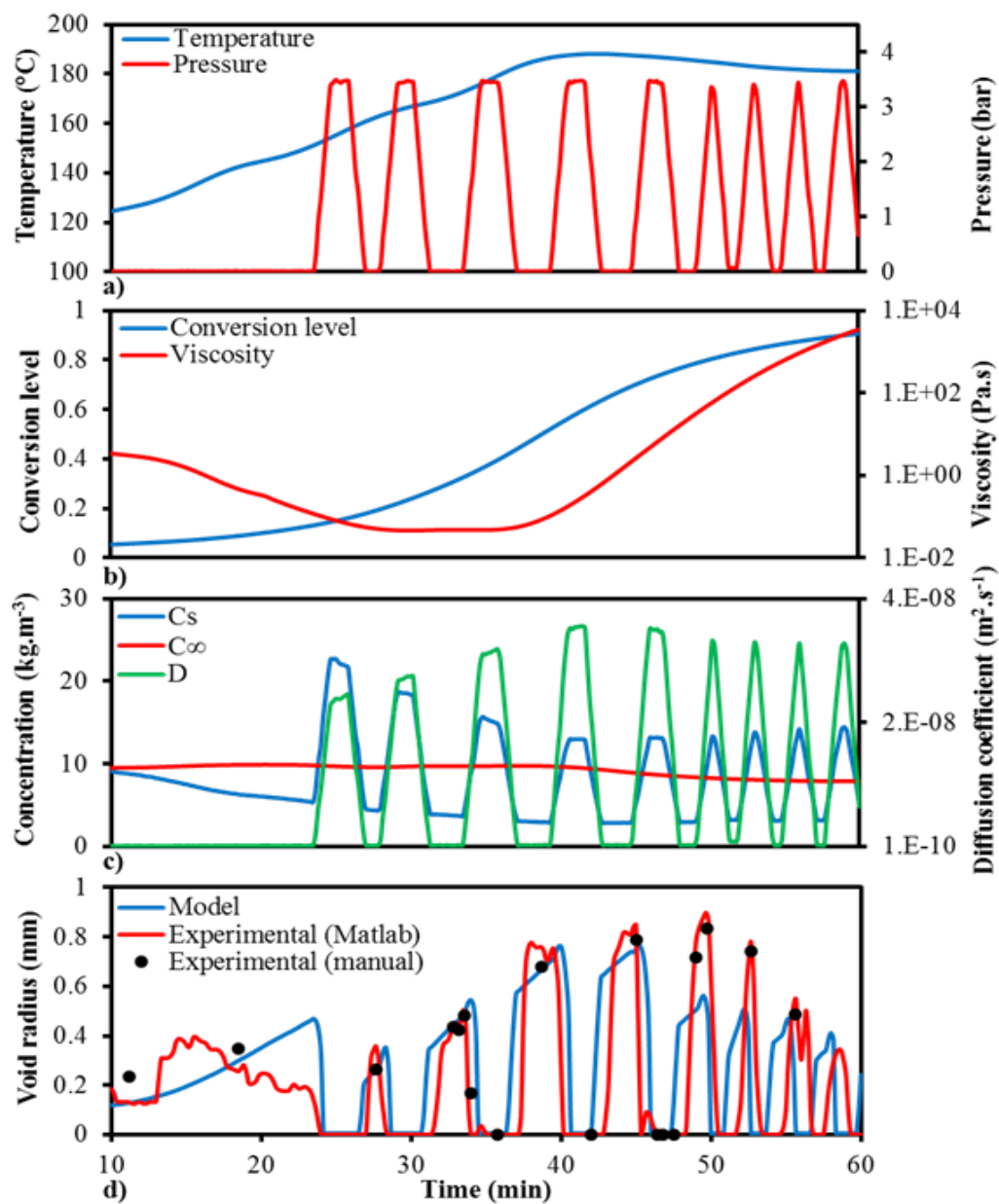


Figure 5-9 : Comparison between the average experimental radius of experiment DoE2-S4 and the radius calculated with the proposed model for cyclic pressure: (a) process parameters, (b) resin parameters, (c) model parameters, and (d) void radius

## 5.8 Applications

### 5.8.1 Critical pressure

The mathematical model proposed in this work can be very useful in finding the optimal pressure that should be applied on the resin to keep the part free of porosities. Figure 5-10(c) shows the results from the proposed model for four different consolidation pressures with the same thermal cycle as in the test DoE2-S1. The previous result for atmospheric pressure (blue line) is recalled for comparison. The result for a pressure of 1 bar (red line) shows that gas bubble starts growing in the part as  $C_s$  becomes lower than  $C_\infty$ . This occurs after 5 minutes at atmospheric pressure (blue line), after 20 minutes at 1 bar (red line) and 28 minutes at 2 bar (green line) as presented in Figure 5-10(b). While a pressure of 3 bar (yellow line) results in no gas bubble during the entire curing cycle, pressures of 1, 2 bar results in gas bubble appearance. These results confirm the conclusions drawn from previous experiments, indicating that a pressure of 3,45 bar (345 kPa) is enough to avoid bubble formation in the studied epoxy resin system [116]. The final radius at 1 bar is higher than the one at atm pressure due to the promoted diffusion coefficient by the pressure (see equation (5.16)). At 3 bar, the difference between  $C_s$  and  $C_\infty$  become neglectable at around 50 min. Consequently, the radius does not evolve anymore until the end of curing.



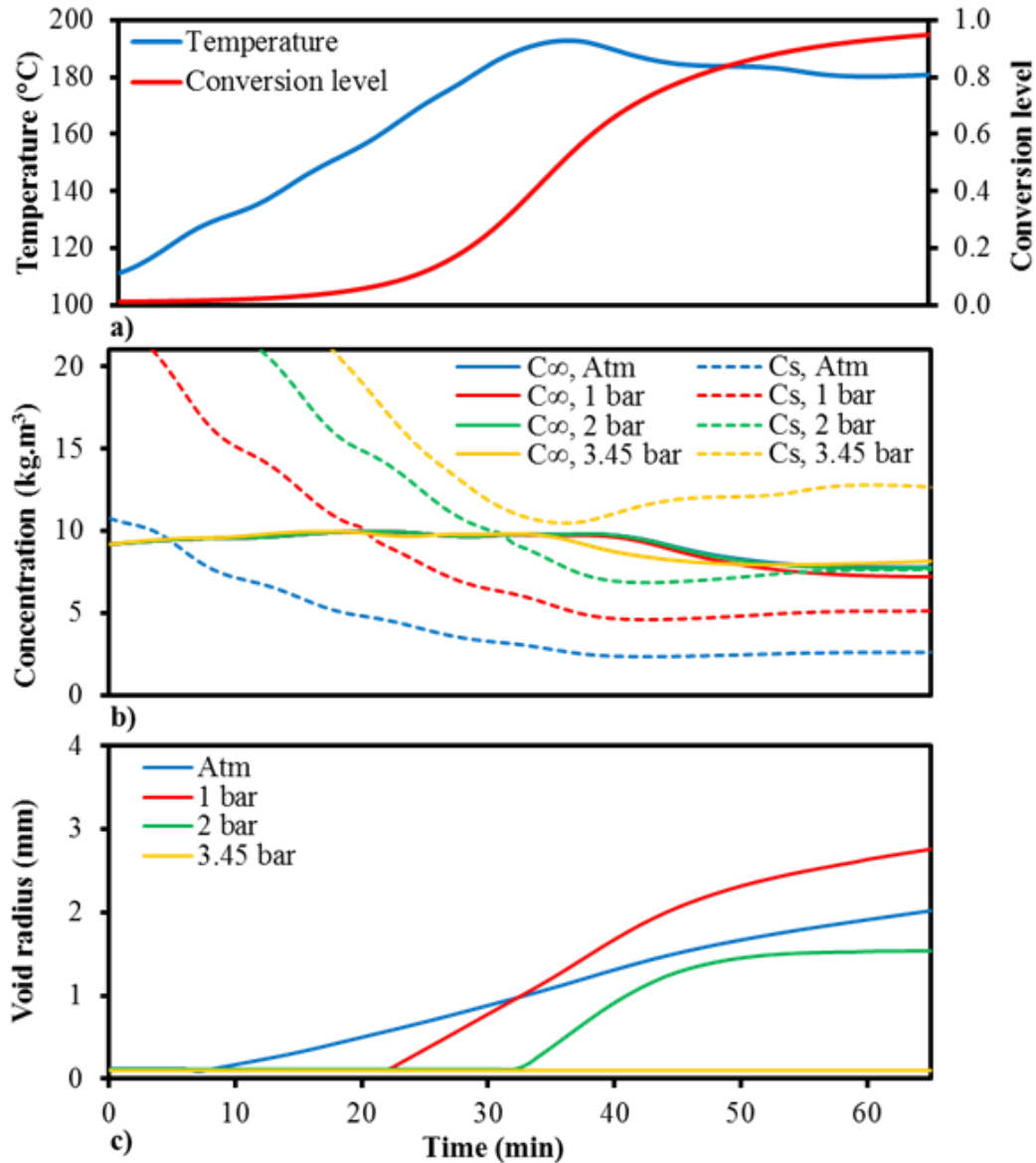


Figure 5-10 : Determination of the minimal pressure to avoid bubble formation for a given curing cycle

### 5.8.2 Industrial application

In industrial applications, pressure loss is frequently observed between the inlet and the outlet of the mold. Such pressure loss is due to the resin gelation and shrinkage [118]. Cure gradient is often observed when manufacturing parts using RTM. If gelation occurs at the pressure gate, pressure is no longer transmitted to the part. Pressure drops can be observed in the non-gelled

sections and gas molecules dissolved in the resin re-nucleate to form gas bubbles. A numerical example of curing with a pressure loss is presented in Figure 5-11. When the pressure drops at around 50 minutes, the resin has reached a conversion level less than 94% and is not gelled so gas molecules can re-nucleate.  $C_s$  becomes lower than  $C_\infty$  and bubbles nucleate and grow until the gel point. This numerical solution of bubble growth can be used in practice at the meso-scale by coupling it with a process modeling tool such as PAM-RTM<sup>®</sup>. As depicted in Figure 5-12, the process modeling tool can bring the entry values to the meso-scale calculation of bubble growth and diffusion. Such coupling of multi-scale numerical tools allows optimizing the molding parameters to minimize the risk of porosity formation during curing due to VOC generation in the resin. This optimization tool can also be used to numerically test different mold configurations (i.e. injection gates and vents, to apply pressure to the resin), or to optimize the heating of the mold to avoid porosity formation.

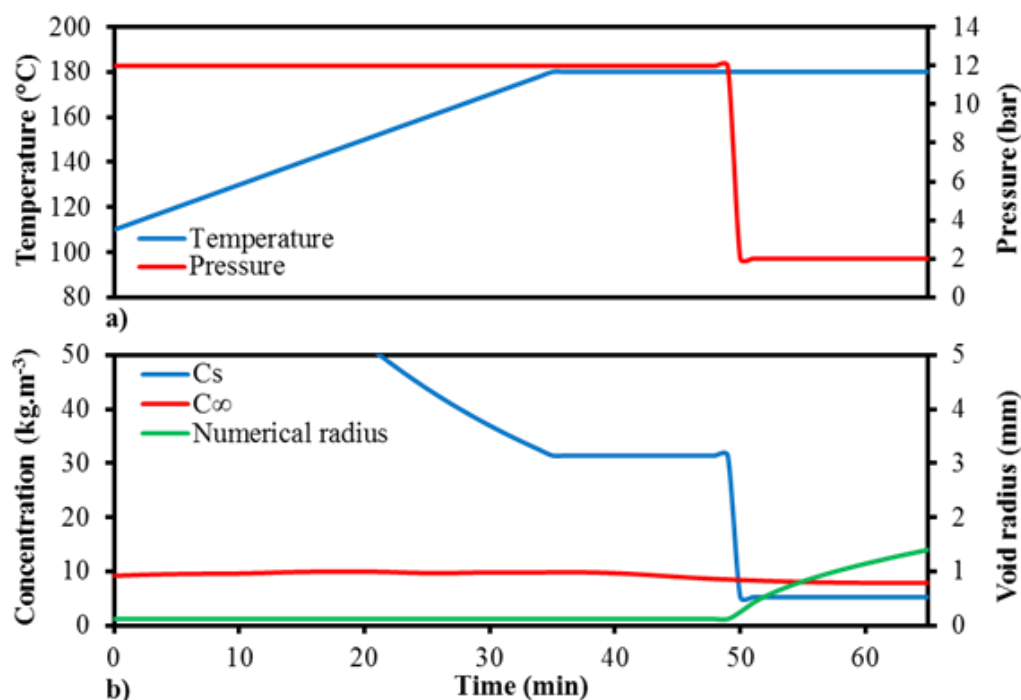


Figure 5-11 : Example of the bubble formation due to pressure loss in the mold during curing

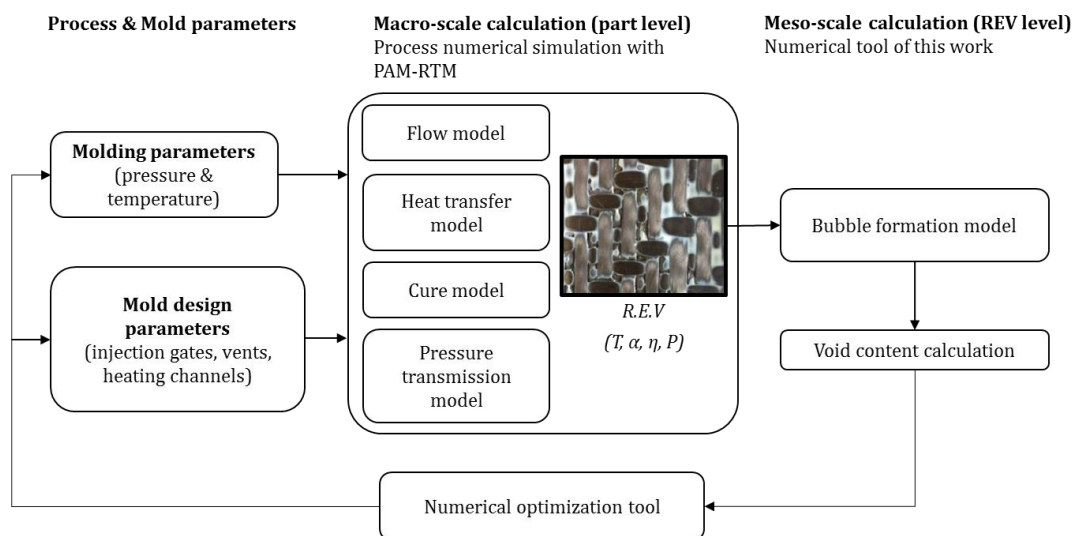


Figure 5-12 : Multi-scale scheme of the use of the bubble formation model as a tool to optimize the process parameters

## 5.9 Conclusions

This work attempts to model the behavior of gas bubbles trapped in resin during curing in the RTM process. Gas bubble entrapment leads to porosities and defects in the composite parts. The proposed model accounts for the diffusion and solubility phenomena of VOCs in order to determine the bubble radius throughout curing. The evolution of the gas bubble radius is directly related the process parameters: time, temperature and pressure, as well as the varying properties of the VOC and the resin.

An epoxy resin was studied in a mold in RTM conditions and videos were recorded through a glass window in the mold. The results predicted by the present numerical solution are in very good agreement with the experimental observations of bubble formation and growth at atmospheric pressure, as well as with cyclic pressure. However, the high viscosity of the resin at the end of curing has an impact on the time the gas bubble disappears by delaying the bubble collapse from the pressure application. The numerical tool proposed in this work can be coupled with a process modeling tool to bring a very useful solution for the prediction of porosity formation by VOCs. Moreover, the industrial relevance of such numerical tool is significant

because of the multiple process and mold optimizations that will be carried out to manufacture parts free of porosities.

## 5.10 Acknowledgements

The authors thank Safran Group, the Canada Industrial Research Chair program and the BMP Innovation program (grant 177686) for funding this investigation and providing the resin used in the experiments. The contributions of Ruiz Aerospace Manufacturing, the National Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds Québécois pour la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), the Canada Foundation for Innovation (CFI) and the Ministère de l'Éducation du Québec to the infrastructure and expenses of the composite laboratory are also gratefully acknowledged.

## 5.11 References

- [4] E. Ruiz *et al.*, "Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites". *Composites Science and Technology*, vol. 66, n°. 3-4, p. 475-486, 2006.
- [6] C. Ravey, E. Ruiz et F. Trochu, "Determination of the optimal impregnation velocity in Resin Transfer Molding by capillary rise experiments and infrared thermography". *Composites Science and Technology*, vol. 99, p. 96-102, 2014.
- [7] J. Varna *et al.*, "Effect of voids on failure mechanisms in RTM laminates". *Composites Science and Technology*, vol. 53, n°. 2, p. 241-249, 1995.
- [8] A. A. Goodwin, C. A. Howe et R. J. Paton, "The role of voids in reducing the interlaminar shear strength in RTM laminates", communication présentée à 11th International Conference on Composite Materials, Queensland, Australia, 1997.
- [9] S. R. Montoro *et al.*, "Influence of voids on the flexural resistance of the NCF/RTM6 composites", communication présentée à 11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials, Como, Italy, 2011.

- [11] J. S. Leclerc et E. Ruiz, "Porosity reduction using optimized flow velocity in resin transfer molding". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, n°. 12, p. 1859-1868, 2008.
- [19] J. R. Wood et M. G. Bader, "Void control for polymer-matrix composites (1): theoretical and experimental methods for determining the growth and collapse of gas bubbles". *Composites manufacturing*, vol. 5, n°. 3, p. 139-147, 1994.
- [25] B. De Parscau Du Plessix *et al.*, "Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material". *Journal of Composite Materials*, vol. 50, n°. 18, p. 2495-2505, 2016.
- [46] C. M. D. Hickey et S. Bickerton, "Cure kinetics and rheology characterisation and modelling of ambient temperature curing epoxy resins for resin infusion/VARTM and wet layup applications". *Journal of Materials Science*, vol. 48, n°. 2, p. 690-701, 2013.
- [47] C. S. Chern et G. W. Poehlein, "Kinetic model for curing reactions of epoxides with amines". *Polymer Engineering and Science*, vol. 27, n°. 11, p. 788-795, 1987.
- [56] T. S. Lundstrom et A. Holmgren, "Dissolution of voids during compression molding of SMC". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 29, n°. 12, p. 1826-1837, 2010.
- [57] J. R. Wood et M. G. Bader, "Void control for polymer-matrix composites (2): experimental evaluation of a diffusion model for the growth and collapse of gas bubbles". *Composites manufacturing*, vol. 5, n°. 3, p. 149-158, 1994.
- [76] Y. Ledru *et al.*, "Coupled visco-mechanical and diffusion void growth modelling during composite curing". *Composites Science and Technology*, vol. 70, n°. 15, p. 2139-2145, 2010.
- [77] Y. Ledru, "Étude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques", Ph.D., Institut national polytechnique de Toulouse, France, 2009.
- [85] Z. Fu *et al.*, "Influence of solvent type on porosity structure and properties of polymer separator for the Li-ion batteries". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013.
- [86] F. LeBel *et al.*, "Experimental characterization by fluorescence of capillary flows in dual-scale engineering fabrics". *Textile Research Journal*, vol. 83, n°. 15, p. 1634-59, 2013.
- [87] L. Pilato, "Phenolic resins: 100 Years and still going strong". *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, n°. 2, p. 270-277, 2013.

- [88] J. Lo *et al.*, "The effect of process parameters on volatile release for a benzoxazine-epoxy RTM resin". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 84, p. 326-335, 2016.
- [89] M. Anders *et al.*, "Eliminating volatile-induced surface porosity during resin transfer molding of a benzoxazine/epoxy blend". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 84, p. 442-454, 2016.
- [97] J. L. Kardos, R. Dave et M. P. Dudukovic, "Voids in composites", communication présentée à Manufacturing International '88, Atlanta, United States, 1988.
- [98] L. K. Grunenfelder et S. R. Nutt, "Void formation in composite prepregs - Effect of dissolved moisture". *Composites Science and Technology*, vol. 70, n°. 16, p. 2304-2309, 2010.
- [100] M. Anders, J. Lo et S. R. Nutt, "Development of a Process Window for Minimizing Volatile-Induced Surface Porosity in the Resin Transfer Molding of a Benzoxazine/Epoxy Blend". *SAMPE Journal*, vol. 52, n°. 1, p. 44-55, 2016.
- [101] C. Pupin *et al.*, "Porosity control by process parameters", communication présentée à 20<sup>th</sup> ICCM, Copenhagen, Denmark, 2015.
- [102] S. Ghose *et al.*, "High Temperature VARTM of Phenylethynyl Terminated Imides". *High Performance Polymers*, vol. 21, n°. 5, p. 653-672, 2009.
- [105] A. Arias *et al.*, "Desorption behavior of volatile organic compounds in polyphasic epoxy thermoset systems". *Provisoire*, 2017.
- [106] E. Ruiz et C. Billotte, "Predicting the cure of thermosetting polymers: The isoconversion map". *Polymer Composites*, vol. 30, n°. 10, p. 1450-1457, 2009.
- [107] E. Ruiz et F. Trochu, "Thermomechanical Properties during Cure of Glass-Polyester RTM Composites: Elastic and Viscoelastic Modeling". *Journal of Composite Materials*, vol. 39, n°. 10, p. 881-916, 2005.
- [108] ESI. PAM-RTM
- [109] H. L. Frisch, "Sorption and transport in glassy polymers - A review ". *Polymer Engineering and Science*, vol. 20, n°. 1, p. 2-13, 1978.
- [110] A. J. J. Van Der Zanden, "An iterative procedure to obtain the concentration dependency of the diffusion coefficient from the space-averaged concentration vs time". *Chemical Engineering Science*, vol. 53, n°. 7, p. 1397-1404, 1998.

- [111] M. L. Costa, S. F. M. d. Almeida et M. C. Rezende, "The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates". *Composites Science and Technology*, vol. 61, n°. 14, p. 2101-2108, 2001.
- [112] M. R. Wisnom, T. Reynolds et N. Gwilliam, "Reduction in interlaminar shear strength by discrete and distributed voids". *Composites Science and Technology*, vol. 56, n°. 1, p. 93-101, 1996.
- [113] S. F. M. de Almeida et Z. d. S. N. Neto, "Effect of void content on the strength of composite laminates". *Composite Structures*, vol. 28, n°. 2, p. 139-148, 1994.
- [114] A. R. Chambers *et al.*, "The effect of voids on the flexural fatigue performance of unidirectional carbon fibre composites developed for wind turbine applications". *International Journal of Fatigue*, vol. 28, n°. 10, p. 1389-1398, 2006.
- [115] T. S. Lundstrom, "Void formation in RTM". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 12, n°. 12, p. 1339-1349, 1993.
- [116] C. Pupin *et al.*, "Formation and suppression of volatile-induced porosities in an RTM epoxy resin". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 94, p. 146-157, 2017.
- [117] I. Merdas, F. Thominet et J. Verdu, "Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 77, n°. 7, p. 1439-1444, 2000.
- [118] G. Palardy *et al.*, "Numerical simulations for class A surface finish in resin transfer moulding process". *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, n°. 2, p. 819-824, 2012.

*Le chapitre suivant est consacré au développement d'un abaque de prévision du taux de porosité dans une résine phénolique. Après avoir montré que le modèle développé dans ce chapitre ne peut pas être utilisé dans le cas de la résine phénolique, des essais expérimentaux de caractérisations et de polymérisation sont effectués afin de construire l'abaque appelé Porosity Map.*

## **CHAPITRE 6    ARTICLE 3 : PREDICTING POROSITY FORMATION IN PHENOLIC RESINS FOR RTM MANUFACTURING: THE POROSITY MAP**

Cédric Pupin, Annie Ross, Charles Dubois, Jean-Christophe Rietsch, Edu Ruiz

*Published in Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 100, septembre 2017, Pages 294–304*

### **6.1 Présentation du chapitre**

Le présent article porte sur l'étude et la modélisation de la formation de porosités dans une résine phénolique destinée à la fabrication de pièces structurales carbone/phénolique pour le domaine spatial. Cette étude a permis la création d'un abaque permettant de choisir les paramètres de fabrication en fonction du taux de porosité final souhaité dans la pièce. Ces porosités sont nécessaires dans les applications ablatives spatiales (pièces destinées à se dégrader de manière contrôlée sous l'effet de la chaleur) pour évacuer les gaz liés à la carbonisation. Ces gaz subissent des changements de volume très importants liés aux très forts changements de température. Les porosités permettent l'évacuation des gaz sans détérioration de la pièce. Sans celles-ci, les poches de gaz conduiraient à la délamination de la pièce à cause des pressions locales très élevées.

Deux observations majeures ont été faites lors des caractérisations réalisées dans cette étude :

- les porosités apparaissent après le point de gel de la résine
- le dégazage de la résine pendant la cuisson permet de réduire la quantité de porosités (observation visuelle, voir Figure 6-1)



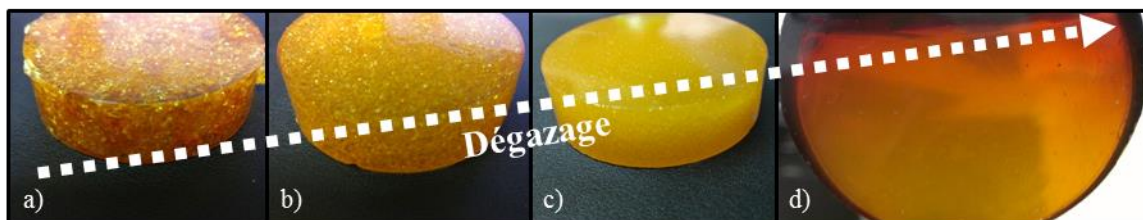


Figure 6-1 : Observation visuelle de l'influence du dégazage sur la porosité résiduelle

Ces observations indiquent que le modèle développé au CHAPITRE 5 ne peut pas être utilisé pour le type de porosités observées dans la présente résine phénolique. Dans ce cas particulier, les porosités apparaissent seulement lorsque la résine est à l'état solide ou caoutchoutique. On peut alors en déduire que les phénomènes physiques liés à la formation des porosités sont très différents dans les cas de la résine époxy et de la résine phénolique. Afin de mieux comprendre la phénoménologie liée à l'apparition des porosités dans la résine phénolique, un plan de caractérisation dans le moule RTM de laboratoire a été conçu afin de déterminer de manière précise l'influence du dégazage sur la formation des porosités. Lors des essais, une pression de consolidation est appliquée à la suite du dégazage, comme réalisé en industrie par le partenaire industriel. Deux pressions de consolidation ont été étudiées afin d'observer l'influence de celle-ci sur la porosité résiduelle. Le cycle thermique industriel étant beaucoup trop long pour des essais en laboratoire, un cycle thermique raccourci a été déterminé. De manière générale, les cycles thermiques sont construits de manière à limiter l'exothermie lors de la fabrication (utilisation de plusieurs isothermes successives) et d'homogénéiser la température au sein de la pièce. Les pièces fabriquées dans le moule RTM de laboratoire étant beaucoup plus petites que celles fabriquées par le partenaire industriel, il a été assez aisé de réduire le nombre de paliers ainsi que les temps de cycle.

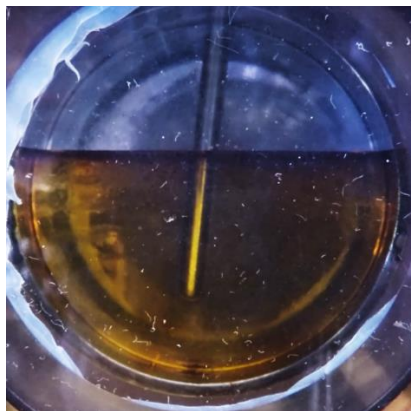


Figure 6-2 : Thermocouple plongé dans la résine lors de la cuisson pour correction du taux de conversion calculé à partir de la température mesurée au thermocouple du moule

Une étude de la cinétique de réaction de la résine a été réalisée en DSC afin de relier les observations dans le moule RTM instrumenté au taux de conversion de la résine. Comme observé au CHAPITRE 4, la mesure de la température par le thermocouple placé dans la paroi du moule ne permet pas de déterminer de manière précise le taux de conversion dans la résine. Pour déterminer la température de manière plus précise, une caractérisation thermique a été effectuée avec un thermocouple plongé dans la résine (voir Figure 6-2) avec un cycle thermique identique à celui du plan d'essais. Par la suite, les taux de conversion ont été calculés pour la température mesurée au thermocouple du moule et celle mesurée dans la résine. Enfin, pour les essais décrits à la section 6.4.4, les taux de conversion ont été calculés avec la température mesurée au thermocouple inséré dans la paroi du moule puis corrigés avec la correspondance taux de conversion moule/taux de conversion résine définie lors de l'essai avec le thermocouple dans la résine.

Pour chaque essai réalisé, une analyse d'image a été faite pour déterminer le moment d'apparition des défauts ainsi que le taux de porosité résiduel. Les procédures utilisées pour l'acquisition des images et la détermination du moment d'apparition des porosités sont décrites dans l'Annexe B. Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'augmenter le dégazage lors de la cuisson permettait de retarder l'apparition des porosités et de diminuer le taux de porosité résiduel. Enfin, ces résultats ont été compilés dans un abaque qui permet de déterminer le taux de porosité résiduel dans la pièce finale en fonction du dégazage appliqué.

Pour cet article, l'auteur principal a :

- défini les conditions de test pour la rhéologie et analysé les résultats
- défini les conditions de test pour l'analyse thermogravimétrique, réalisé les tests et analysé les résultats
- défini les conditions de test d'injection, effectué les dits tests de manière collaborative et analysé les résultats
- préparé les échantillons pour la microscopie optique et fait les captures d'images
- développé les code Matlab<sup>®</sup> permettant de déterminer le moment d'apparition des porosités et le taux de porosité de manière collaborative
- fait l'analyse globale de tous les résultats expérimentaux et conçu l'abaque
- rédigé l'article (texte et figures)

## 6.2 Abstract

In this work, the formation of porosity generated during curing of a phenolic resin is investigated in the context of RTM. DSC and rheology analyses were conducted on the resin to model the cure kinetics and determine the gel point. Porosity formed in the cured matrix is due to saturation of the solid polymer by water during curing. Thermogravimetric analysis was carried out to measure the amount of water released during polymerization. Formation of porosity due to curing was studied using an innovative experimental setup that allows visual observation of the resin cure and gelation. It was observed that porosity starts appearing after resin gelation and that degassing the resin at the beginning of curing delays the onset of defects and reduces residual porosity. These results are of industrial interest in order to improve RTM manufacturing of phenolic composite parts.

## Keywords

- A. Resins
- B. Cure behavior
- B. Porosity
- D. Chemical analysis

## 6.3 Introduction

Many studies have been carried out in the past to better understand and improve the curing of phenolic resins. First used for common objects such as phones, handles or toys, phenolic resins recently have drawn much attention from the aeronautical and space industries. Their thermal and mechanical properties, carbonization at high temperature, processability and low cost make phenolic resins interesting for molding structural parts. Carbon/phenolic parts are widely used in the aerospace industry for ablative applications [23], to protect aerodynamic surfaces and propulsion structures from high-temperature environments [119]. Such parts can be exposed to temperatures above 3000 °C. In these cases, porosity in the resin helps evacuate the carbonization gases from the part during ablation. Porosity is of interest for such applications, but how to control a desired level of porosity is still a scientific and industrial challenge.

In many cases, Liquid Composites Molding (LCM) techniques are used to manufacture structural components due to their capability to use complex woven fibrous reinforcements and tools of complex shapes with high accuracy. One of the main difficulties with manufacturing composites using LCM is the presence of voids in the parts [4-6]. Depending on their size, pores may have a detrimental effect on mechanical properties [7, 11] and on fatigue [13] of structural composites. One of the causes identified in the formation of porosity is the volatilization of gases due to the chemical reaction of the thermoset matrix [15, 23, 88]. In the Resin Transfer Molding (RTM) process, volatile organic compounds (VOCs) generated by the resin can be dissolved by applying a consolidation pressure in the mold after resin injection [15]. Henry's law indicates that the amount of gas that can be dissolved in a liquid is proportional to the partial pressure of the gas in the atmosphere above the liquid phase [104]. Hence, the maximum amount of gas molecules that can be dissolved in the liquid resin is proportional to the pressure applied in the mold.

Nevertheless, many industrial cases have found porosity in parts even when consolidation pressure was applied [100, 101]. In fact, consolidation pressure has to be applied prior to gelation, often observed at the crossover point of loss modulus and storage modulus (i.e.  $\tan \delta = 1$ ), and kept adequate until this point [116]. Various physical phenomena are involved in VOC-sourced porosity such as nucleation, solubility and diffusion of gas molecules in liquid resin. Gas solubility is the amount of gas molecules that can be dissolved in a liquid up to a saturation level, which depends on specific conditions such as temperature and pressure. Henry defined an empiric law where, at constant temperature in a saturated solution, the maximum concentration of gas can be defined by the following relationship [56, 57]:

$$C_s = H \cdot P \quad (5.17)$$

where  $C_s$  is the concentration of gas at saturation,  $H$  is Henry's constant and  $P$  is the pressure exerted on the liquid. Constant  $H$  is specific to each gas-fluid combination, and it varies with temperature and liquid characteristics. Therefore,  $H$  varies during RTM cure. At saturation level and constant temperature, increasing the amount of gas or decreasing the pressure will both lead to nucleation of gas molecules dissolved in the liquid and result in porosity. In polycondensation reactions, the amount of gas generated increases during the cure, and the gaseous by-product aggregates quickly into molecular clusters and nucleates. In this case, degassing resin at the beginning of curing has a significant effect on residual porosity [101].

This work focuses on water-induced porosity in an aerospace phenolic resin used to inject carbon reinforced composite parts using RTM. The curing process of this resin releases several volatile organic compounds and a large quantity of water (by-product) that can create voids in the part. The main goal of this study is to better understand the influence of process parameters (mold temperature, degassing and consolidation pressure) on the formation of such defects and to create a Porosity Map to predict the amount of porosity remaining in the part. It is expected that a better understanding of defect formation should result in improved processing techniques to obtain composite parts that are either free of voids or have controlled amount of porosity from chemical sources. Reinforcing fibers are absent from this work; however, the technique used for degassing resin, filling mold, and the curing cycle are those typically used in RTM manufacturing. Absence of fibers helps to set aside the effects of mechanical entrapment [79-81], interface between resin and fibers, and chemical agents that may be present on the fibers.

## 6.4 Experimental

### 6.4.1 Material

The material of this study is a resol type phenolic resin with a molar ratio F/P  $\geq 1$  and a basic catalyst, typical of space applications manufactured using RTM. This resin has an initial water content around 5% [101]. The reaction occurring during the cure is a step-growth polycondensation that generates more than 20% of volatile by weight according to the data from the supplier. The primary by-product of polycondensation is water. Traces of phenol and methanol were also detected with FTIR analysis. However, the VOCs released during the cure are considered negligible in comparison to amount of water generated by polycondensation.

### 6.4.2 DSC Analysis and Rheology

First, the cure kinetics of the resin was characterized by means of a Q2000 Modulated Differential Scanning Calorimeter (M-DSC) from TA Instruments<sup>®</sup>. M-DSC analyses were carried out using high pressure hermetically sealed aluminum pans with a total sample mass of around 35 mg to minimize exothermic reactions. A modulated heating cycle was applied to separate the reversible (i.e. heat capacity variations) and non-reversible phenomena (i.e. cure kinetics). The modulation period was 60 seconds for the ramps and the isotherms and the modulation amplitude was  $\pm 0.8$  °C. Constant heating ramp tests were conducted at rates of 2, 3, 4 and 5 °C/min starting at room temperature up to 240 °C. These dynamic tests were completed with isothermal cures near and above the glass transition temperature of the resin, i.e. 160 °C, 170 °C and 180 °C.

Then, the gel point of the resin was defined with a ramp measurement at 1 °C/min and an isotherm measurement at 100 °C using a parallel plates configuration with a MCR-501 rheometer from Anton-Paar<sup>®</sup>. All measurements were carried out within the linear viscoelastic regime using a 5% strain at 1 Hz.

### 6.4.3 Thermogravimetric Analysis

Release of VOCs is intrinsically related to the mass loss from the bulk reactive resin system. Thermogravimetric characterization was carried out to study VOC generation during heating and curing of the phenolic resin. A first set of analyses was performed at atmospheric pressure using a TGA Q500 from TA Instruments® under flowing nitrogen atmosphere with a flow rate of 60 cc/min using aluminum pans with a total mass between 5 and 8 mg to avoid exothermic peaks. A temperature ramp of 1 °C/min was used on the TGA to promote the curing reaction and to control the speed of volatilization.

A second set of experiments was performed using a TGA STA PT1000 from LINSEIS® under vacuum (-97 kPa). The pans used were made of alumina with a total mass between 5 and 8 mg. Two different thermal cycles were used. The first one was a heating ramp of 1 °C/min. The second thermal cycle was reproducing the one used in RTM molding for space applications (see Table 6-1). These TGA analyses were carried out under vacuum to promote the release of different VOCs and water, since solubility is almost nul and water boils around 30 °C at such pressure.

Table 6-1 : Thermal cycle used for the TGA analyses and the curing in the laboratory scale RTM mold

Step	Starting temperature (°C)	Ramp (°C/min)	Final temperature (°C)	Dwell (min)
1	ambient	1	95	200
2	95	1	120	25
3	120	1	160	60

### 6.4.4 Laboratory Scale RTM Mold Injections

Water-induced porosity was experimentally studied using a dedicated instrument that allows precise control of cure temperature and consolidation pressure, and visualization of porosity

formation. The laboratory scale RTM mold (see Figure 6-3) consists of a closed cavity mold with a window in which the liquid resin is injected. This device has been detailed in a previous article [116]. A high-resolution camera of 1920 x 1080 Mpx and a combination of 3 macro lenses (1, 2 and 10 diopters) was placed above the glass window of the mold to record the experiments with a frame rate of 29 pictures per second.

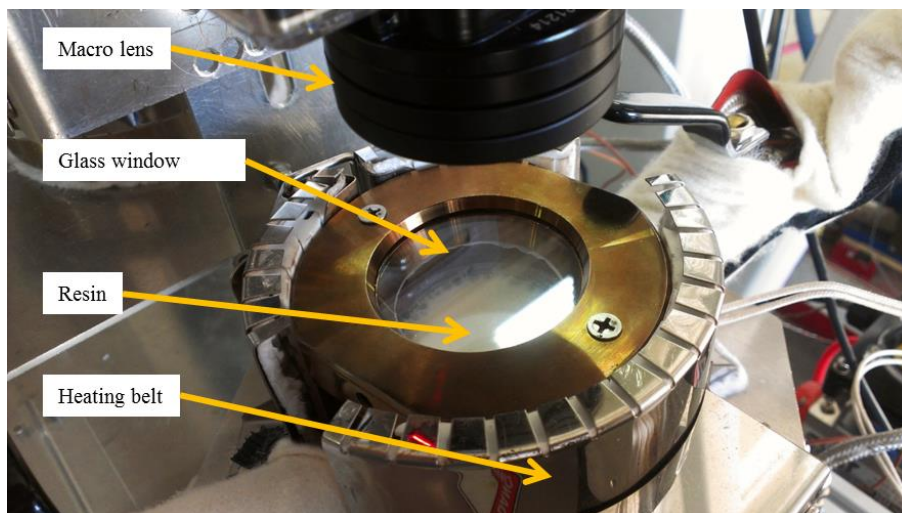


Figure 6-3 : Picture of the laboratory scale RTM mold unit in use to characterize resin [116]

It was previously stated that degassing phenolic resin in the mold helps reduce residual porosity in the part [15]. The laboratory scale RTM mold was used in this work to characterize porosity formation during processing under different degassing and curing parameters. The thermal cycle applied to the mold was the same as described in the thermogravimetric analyses (section 6.4.3, Table 6-1). Table 6-2 lists the molding conditions used for 19 samples (S1 to S19) studied in this work. Resin was injected at ambient temperature with a 310 kPa pressure in the injection pot and a -93 kPa vacuum in the catch pot (see reference [116] for a more detailed description of the mold). The cavity contained no fiber or reinforcement. It was only half-filled and was held vertically both during injection and curing to allow continuous degassing by preventing the boiling resin from going through the vacuum outlet. After injection, the cavity was isolated from the injection pot and consolidation (or vacuum) pressure was applied through the catch pot. The duration of degassing was estimated by calculating the conversion level using the curing



temperature and the cure kinetics model of the resin. Different conversion levels at which degassing was ended are given in Table 6-2. Consolidation pressure was applied just after the end of degassing. Two consolidation pressures were chosen in this study, as follows: 550 kPa (S1 to S11), slightly above the equilibrium vapor pressure of water at 160 °C (this was the maximum temperature used during curing in order to ensure that no boiling could occur once consolidation pressure was applied) and 1930 kPa (S12 to S19), the pressure commonly used in industrial applications.

Table 6-2 : Experiments to study the porosity formation on the laboratory scale RTM mold

<b>Sample</b>	<b>Conversion level at the end of degassing (%)</b>	<b>Consolidation pressure (kPa)</b>	<b>Critical conversion level (%)</b>	<b>Residual porosity (%)</b>
S1	0	550	72	-
S2	0	550	72	-
S3	6	550	77	4.0
S4	12	550	-	2.7
S5	12	550	80	3.3
S6	18	550	83	2.9
S7	24	550	87	1.7
S8	24	550	86	1.6
S9	36	550	90	0.3
S10	36	550	89	0.2
S11	39	550	98	0.1
S12	0	1930	75	-
S13	0	1930	70	-
S14	0	1930	74	-
S15	6	1930	75	4.9
S16	18	1930	83	1.9
S17	18	1930	80	0.8
S18	36	1930	90	0.2
S19	36	1930	88	0.4

## 6.5 Results

### 6.5.1 Resin Cure Kinetics

DSC heat flows have been integrated using sigmoidal baselines as defined in *CureKinetics* software tool [120] to calculate the conversion level  $\alpha$ , also called degree of cure, of the chemical reaction. The experimental results are presented in Figure 6-4 along with the mathematical modeling. Modeling of resin cure kinetics was achieved by implementing a  $n^{\text{th}}$  order catalytic phenomenological model as follows [121]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{\alpha} \cdot (1 - \alpha)^n$$

$$k_{\alpha} = A_{\alpha} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{R_g T}\right) \quad (5.18)$$

where  $\alpha$  is the conversion level of the chemical reaction,  $n$  the apparent order of the chemical reaction,  $k_{\alpha}$  the rate constants described by the Arrhenius equation,  $A_{\alpha}$  a constant,  $E_{\alpha}$  the activation energy,  $R_g$  the gas constant and  $T$  the temperature. As observed in Figure 6-4, there is a good agreement between experimental M-DSC data and predictions from the proposed cure kinetics model, with an average error of 1.5% over the entire set of data. This cure kinetics model was used later in this study to predict the material state during processing and to stop degassing.

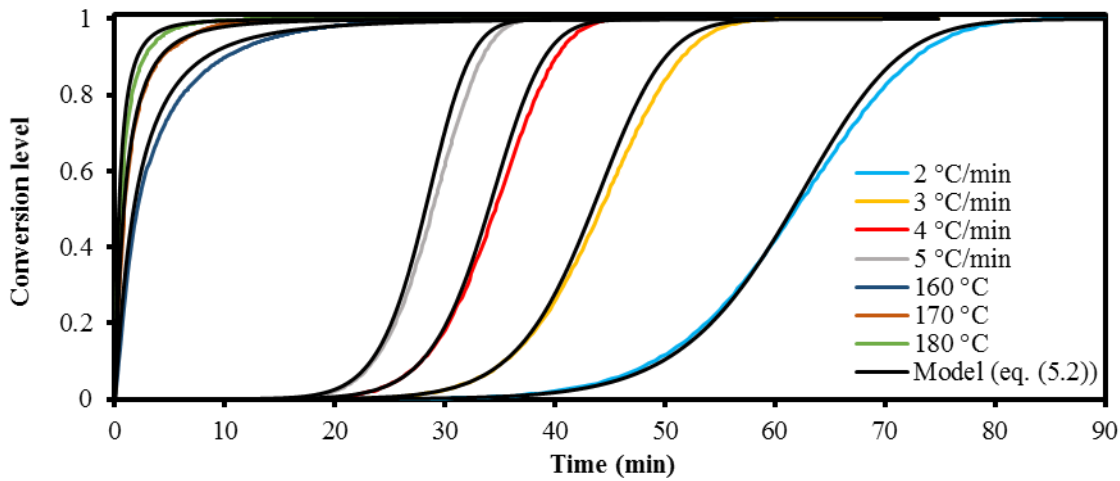


Figure 6-4 : Modulated DSC data of phenolic resin and cure kinetics modeling (eq. (5.18))

## 6.5.2 Gelation

The degree of cure at gelation was determined from the cross-over point between storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  [45, 122, 123]. The loss factor ( $\tan \delta$ ), i.e. the ratio between loss modulus and storage modulus, was found to be equal to 1 at 38% of cure for the 1 °C/min ramp test (Figure 6-5) and at 39% of cure for the 100 °C isothermal test (Figure 6-6). The results from the dynamic and isothermal measurements were very similar, with a difference of only 1% in the conversion level at the gel point. The value of 39% has been used for the rest of this work since the resin reaches the gel point while curing in isotherm conditions at 95 °C in the laboratory scale RTM mold.

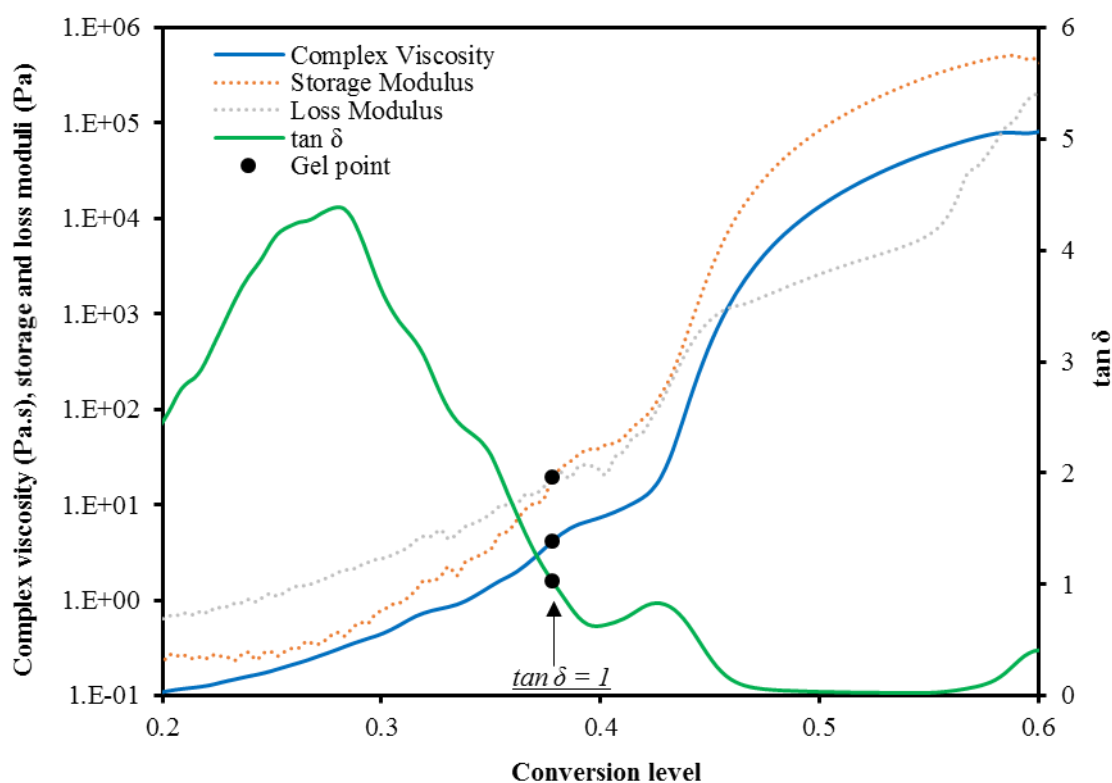


Figure 6-5 : Rheology characterization of gel point by parallel plate method at 1 °C/min heating ramp

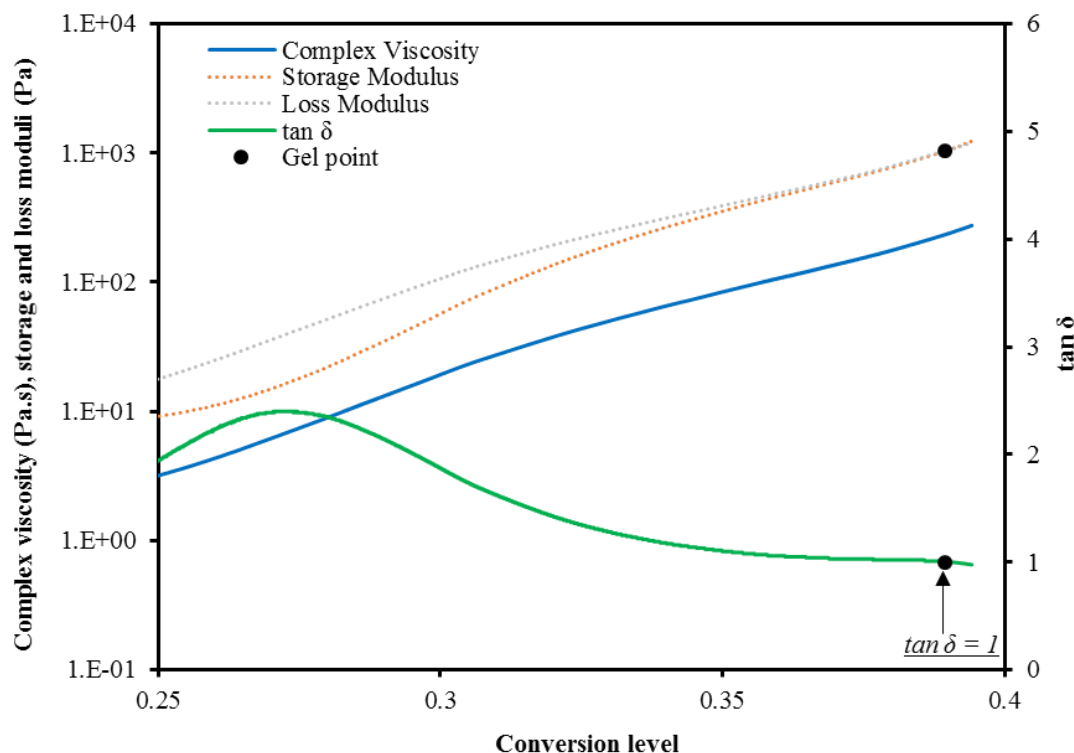


Figure 6-6 : Rheology characterization of gel point by parallel plate method at 100 °C

### 6.5.3 Weight Loss

Weight loss is representative of water by-product and other VOCs generation during curing. Figure 6-7 summarizes the results of TGA experiments at 1 °C/min under vacuum on the Linseis® TGA and at 1 °C/min at atmospheric pressure on the TA-Q500. Three samples were tested and averaged for each set of tests. Tests at atmospheric pressure show a maximum weight loss of about 21%. Tests under vacuum show a maximum weight loss of about 24%. This result is higher due to lower solubility in the liquid resin under vacuum as described by Henry's law. The peak observed at around 60 °C is an artefact of the TGA instrument used under vacuum. It was not considered to affect the analyses since it happened at the very early stage of polymerization (i.e. below 1% of cure). Figure 6-8 shows the weight loss for TGA tests under vacuum (Linseis® instrument). The maximum weight loss is about 26%. Figure 6-9 is a comparison of all TGA data with respect to the conversion level obtained from equation (5.18). It

shows a similar trend between atmospheric pressure and vacuum tests, whatever the thermal cycle used. These results demonstrate that water generated as a chemical reaction by-product is the dominant gas leading to porosity formation and that the rate of water generation is somehow proportional to the rate of change in the conversion level of the resin after 10% of curing. The three curves show an instantaneous mass loss of 5% before curing starts. This is due to the vaporization of water initially present in the resin.

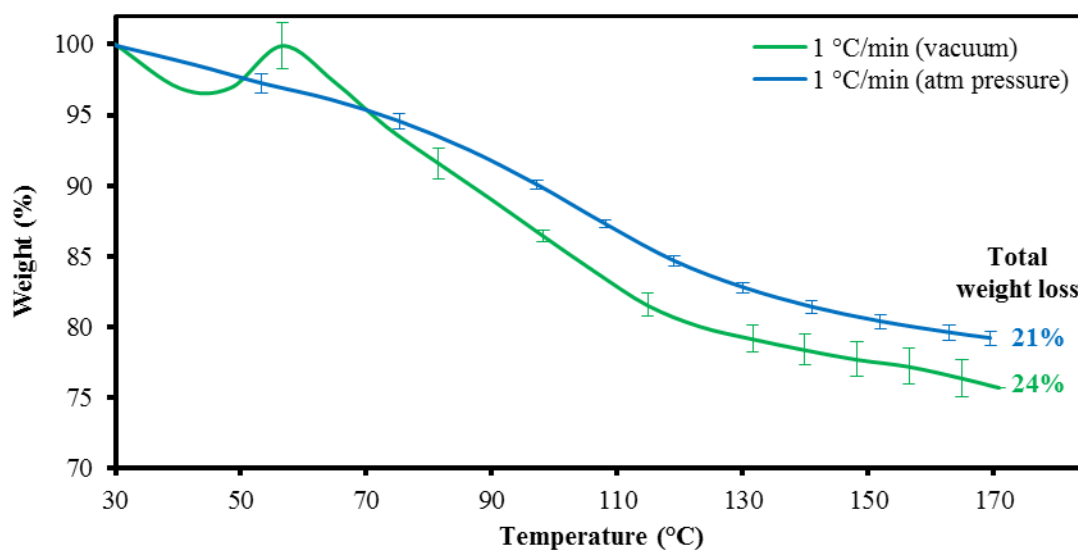


Figure 6-7 : TGA analysis of phenolic resin under vacuum and at atmospheric pressure at 1 °C/min. Average of 3 tests for each set of parameters

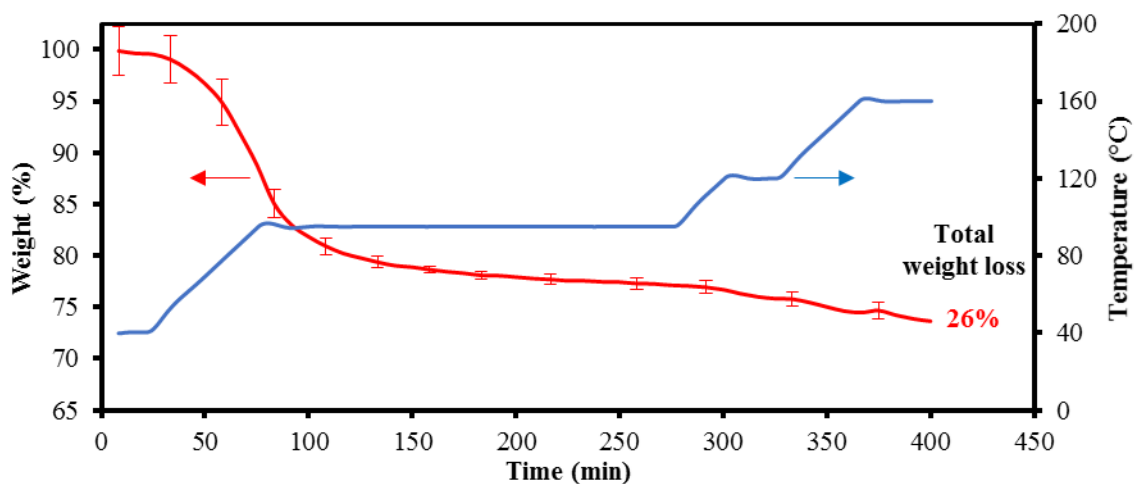


Figure 6-8 : TGA analysis of phenolic resin under vacuum with the same thermal cycle ( Table 6-1) than use in the laboratory scale RTM mold.

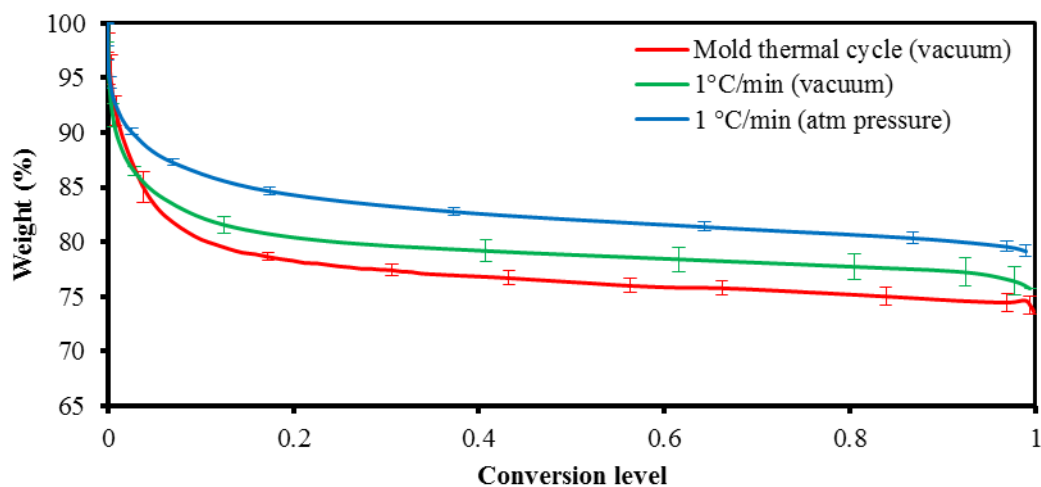


Figure 6-9 : Evolution of the weight loss of phenolic resin at atmospheric pressure and under vacuum regarding the conversion level

### 6.5.4 Appearance of Defects

Videos recorded from the laboratory scale RTM mold were analyzed to study porosity during cure. Brightness (the value in the Hue-Saturation-Value representation) was analyzed on all recorded videos of the manufacturing schedule presented in Table 6-2. The resin is transparent both prior to and after curing when free of voids [101, 119]. Consequently, resin opacification matches with the formation of water-based porosity. Since the change in opacity was found to coincide with the change in brightness in the videos, a 5% increase of brightness in resin was considered the instant at which pores start to form. Hereon, this point is named critical conversion level for porosity formation.

Figure 6-10 shows the thermal cycle used for samples S1 to S19 and the corresponding evolution of the conversion level calculated from equation (5.18). Times at which pores start to form are reported on the thermal cycle curve (blue) and the conversion level curve (red). It shows that porosity appeared during the third temperature ramp in all experiments. Two modified thermal cycles were used with a longer second isotherm for both curing and a higher isotherm in one case as seen on Figure 6-11. In both experiments, porosity appeared during the second isotherm. This indicates that the onset of porosity is related to the conversion level and not directly to temperature. To better understand this relationship, the critical conversion levels found by image analysis are reported with respect to the conversion level at the end of degassing. Figure 6-12 clearly shows a linear relationship between porosity appearance and conversion level after degassing. This study demonstrates that the critical conversion level is linked to degassing and consequently to the quantity of water extracted from the resin prior to applying a consolidation pressure. Increasing the amount of water extracted delays the appearance of pores. In all cases, the critical conversion level was always beyond the gel point of the resin (i.e. 39% of cure). Moreover, both the 550 kPa and 1930 kPa consolidation pressures resulted in the same trend of critical conversion level. These results show that porosity starts forming at the same conversion level whatever the consolidation pressure applied. This is a key observation since the general understanding is that higher consolidation pressure yields lower risks of porosity when using a resin that releases volatile species during curing. In this study, consolidation pressure had no effect on pores appearing after gelation. Nevertheless, pressure above the vapor pressure of water at the process temperature must be applied prior to gelation in order to prevent water boiling.

Also, sufficient pressure must be applied when using fibers to collapse or minimize the size of voids due to air entrapment because of the reinforcement impregnation [82].

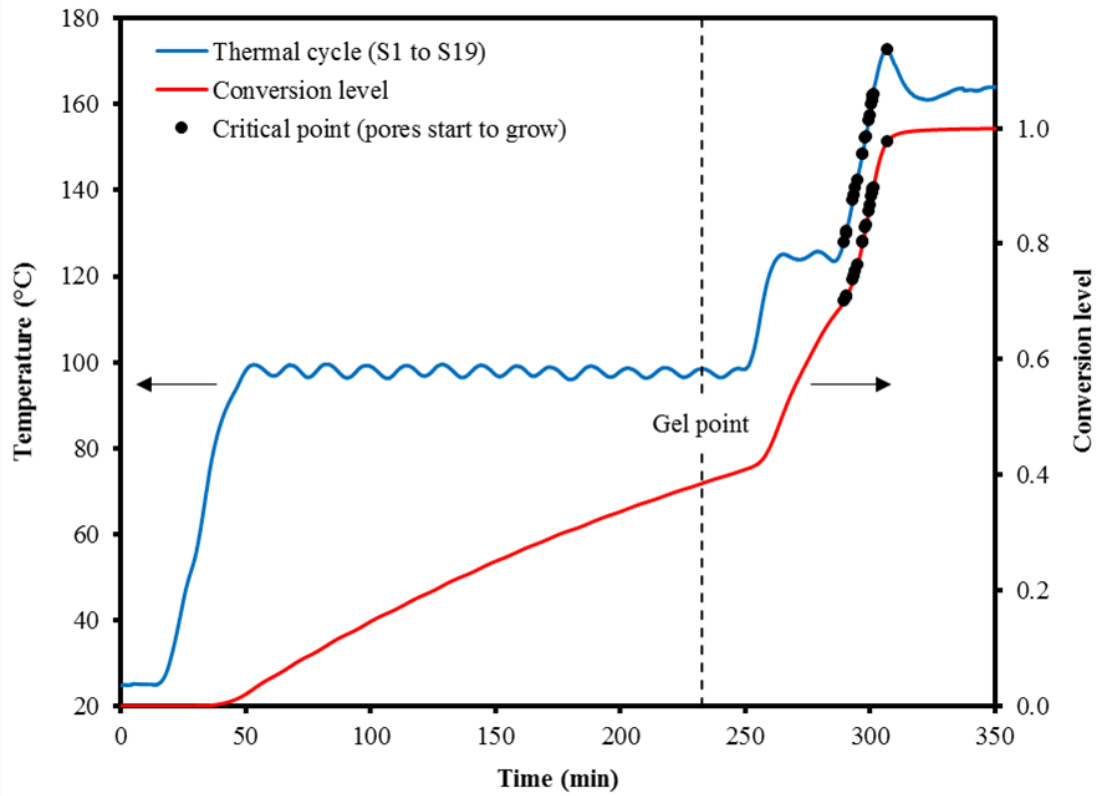


Figure 6-10 : Temperatures and conversion levels at which pores start to grow for samples S1 to S19



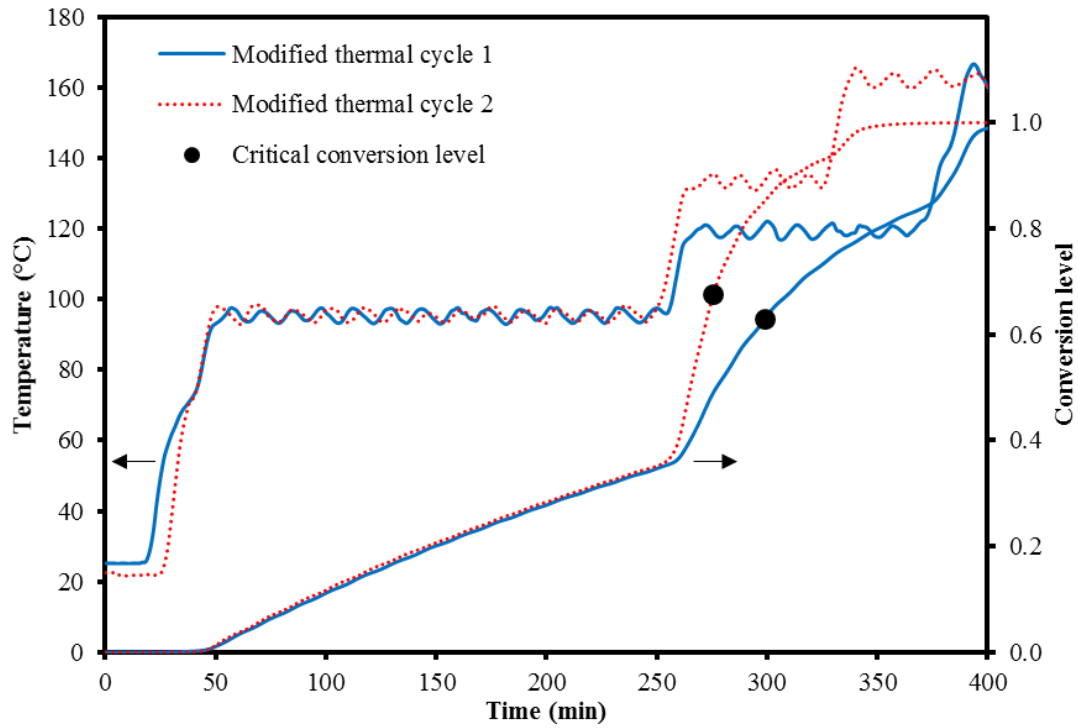


Figure 6-11 : Two different curing cycles showing defects appearance during isotherm stages

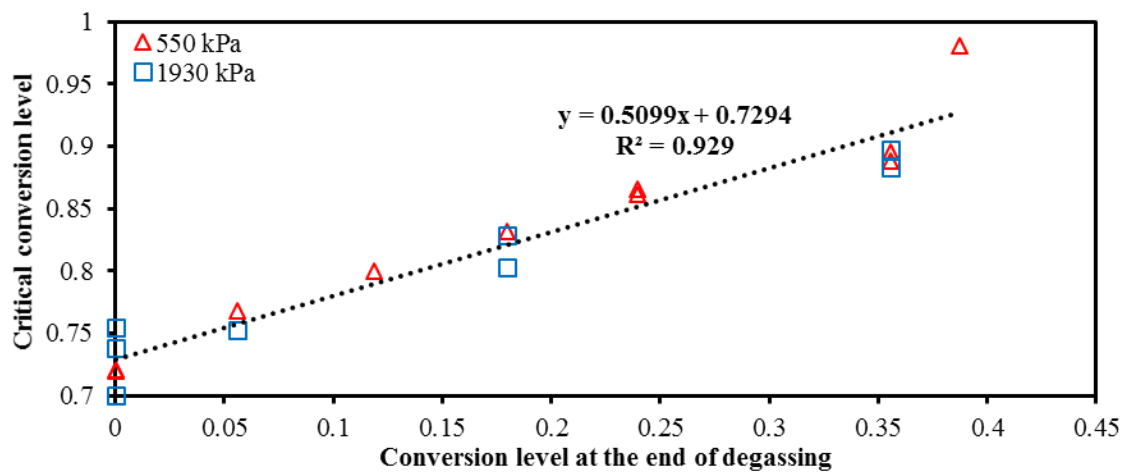


Figure 6-12 : Critical conversion level at which pores appear after degassing until different conversion levels

### 6.5.5 Microscopy Analysis

Optical microscopy analyses were carried out on samples with a final polishing at 1  $\mu\text{m}$  with a diamond suspension. Also, fracture surface analyses were carried out with scanning electron microscopy (SEM) after brittle impact fracture. Figure 6-13 shows a non-degassed sample (a) and (b), a slightly degassed sample (c) and a highly degassed sample (d) after mechanical polishing. Non-degassed and slightly degassed samples show flat, very thin (a few microns thick) randomly oriented pores. Non-degassed samples also show cure-induced cracks that run along the sample, through the pores. Slightly degassed samples show many flat randomly oriented pores and no cure-induced cracks as seen on Figure 6-13(c). The pores are thicker than for the non-degassed samples. Highly degassed samples have very few defects as seen on Figure 6-13(d). SEM images after brittle fracture are presented in Figure 6-14 and reveal that pores have a lenticular shape. Figure 6-14(a) shows randomly oriented pores with a diameter around 50 to 100  $\mu\text{m}$  and a thickness of about 5  $\mu\text{m}$ . In-plane pores show that these cavities have perfectly circular outlines and smooth surfaces (Figure 6-14(b)).

Optical microscopy images were post-processed with a Matlab<sup>®</sup> code for each degassed sample in order to quantify residual surface porosity. Post processing consisted in choosing a representative rectangular zone in the image and converting it to a binary image. Then, residual porosity was calculated using the ratio between the area of the selected rectangular zone and the sum of total pore areas. For each post-processing, ten rectangular areas with random size were analyzed. Average residual porosity was calculated and reported in Table 6-2. Non-degassed samples could not be analyzed due to large cracks that yielded unreliable results. These results are representative of the evolution of total porosity in samples and the influence of processing parameters.

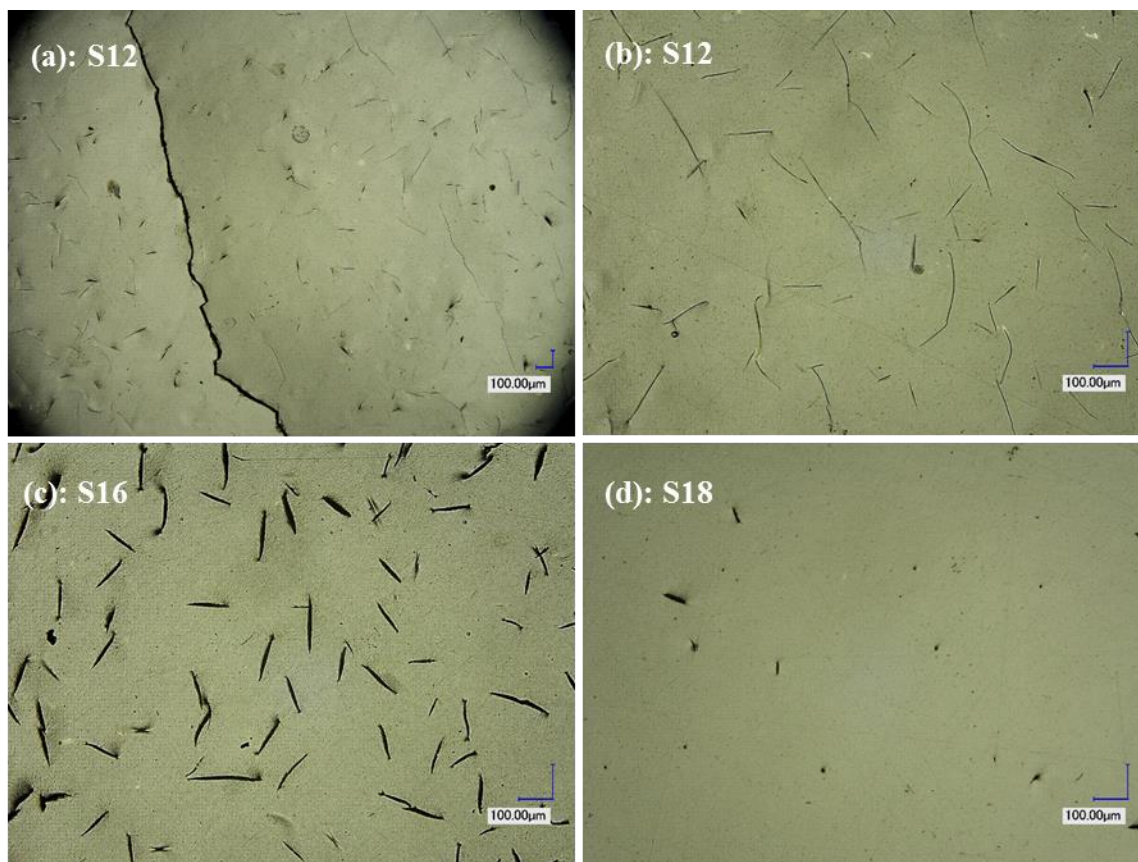


Figure 6-13 : Optical microscopy of (a) sample S12 showing a matrix crack that appeared during curing and (b) long thin defects, (c) sample S16 with many defects and (d) sample S18 with very few defects

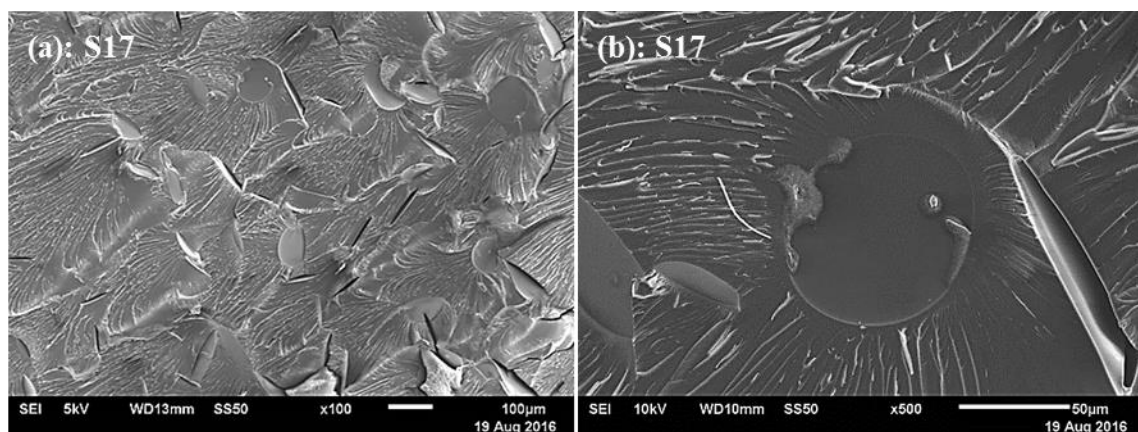


Figure 6-14 : SEM images of sample S17 after impact cracking showing (a) randomly oriented lenticular pores and (b) a circular in-plane pore

Figure 6-15 shows residual porosity with respect to conversion level at the end of degassing for samples manufactured with a consolidation pressure of 550 kPa. It was observed that residual porosity decreases linearly with conversion level at the end of degassing. Porosity can reach low levels (i.e. 0.1%) in resin that has been degassed until gelation (i.e. 39% of cure). Nevertheless, gel point is a practical limitation for degassing. Beyond this point, water bubbles formed under vacuum can no longer collapse, even when applying a consolidation pressure as presented in Figure 6-16. This analysis indicates that degassing closer to gelation is the key to delay and minimize porosity formation in phenolic resins. This statement remains true even while increasing consolidation pressure as shown in Table 6-2 for samples S18 and S19.

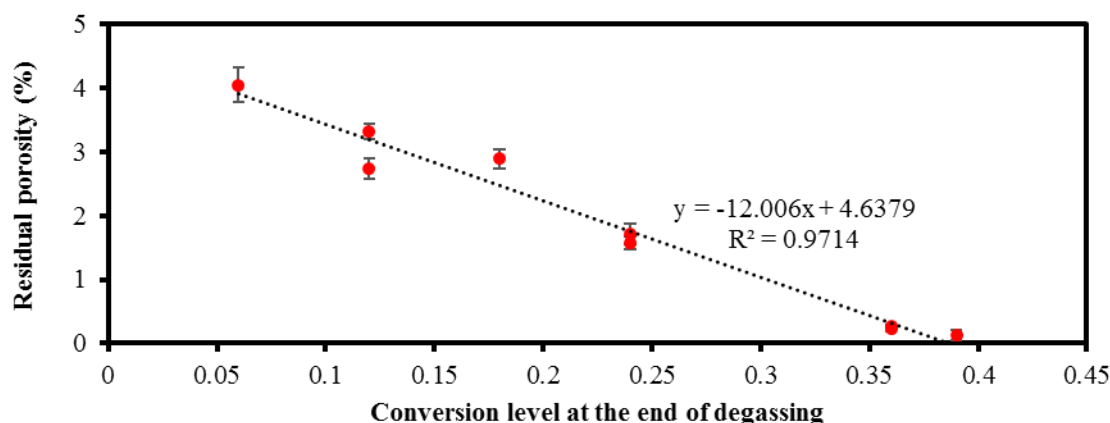


Figure 6-15 : Residual porosity measured in cured samples after degassing at different conversion levels

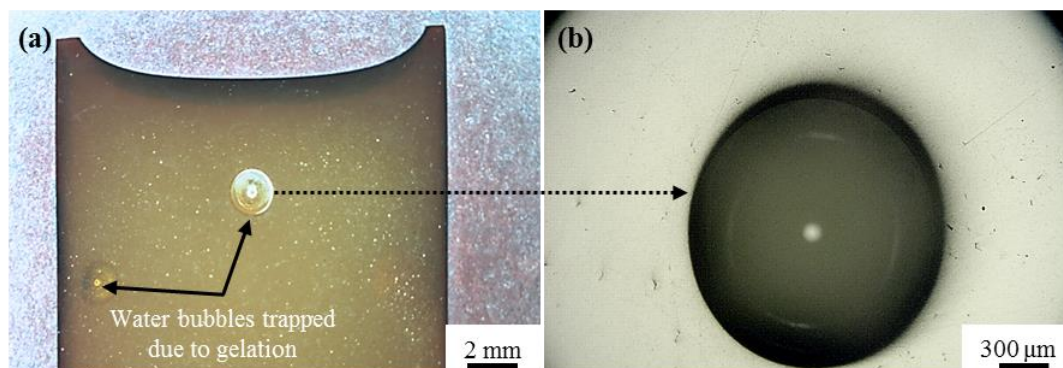


Figure 6-16 : Polished surface of sample S11 (550 kPa) showing trapped water bubbles due to the gelation of the resin at 39% of cure while degassing

The lenticular defects observed by microscopy are supposedly due to free volume saturation of polymer by water as prescribed by lattice-based theories. As the quantity of water increases during the cure, the resin reaches saturation. The water content increases even after saturation until the reaction is complete. The volume of water in the resin becomes larger than the volume that can be dissolved in the polymer matrix. As a result, the water content creates internal stresses in the polymer, leading to breakage in the polymeric network. Shrinkage of the resin after gelation leads to a decrease of free volume and a diminution of solubility of water in the resin. Consequently, the polymer network breaks at certain locations due to the pressure exerted by water. This pressure is promoted by the increase of water content and by shrinkage. Hence, the polymer breaks and local stresses can be released as water moves into the cracks as illustrated in Figure 6-17. Figure 6-18 illustrates an ideal case where degassing of the water leads to a part free of pores. In Figure 6-18(a), degassing of the resin enables total extraction of the water. In Figure 6-18(b), degassing has been stopped and the amount of water increases due to polycondensation. In Figure 6-18(c), resin is fully polymerized but there is no breakage of the polymer network. The amount of water never reached saturation as a result of degassing. This state is quite difficult to reach since degassing cannot continue after gelation. This would lead to the formation of water vapor due to vacuum and temperature, and ultimately to water bubble entrapment in the gelled resin.

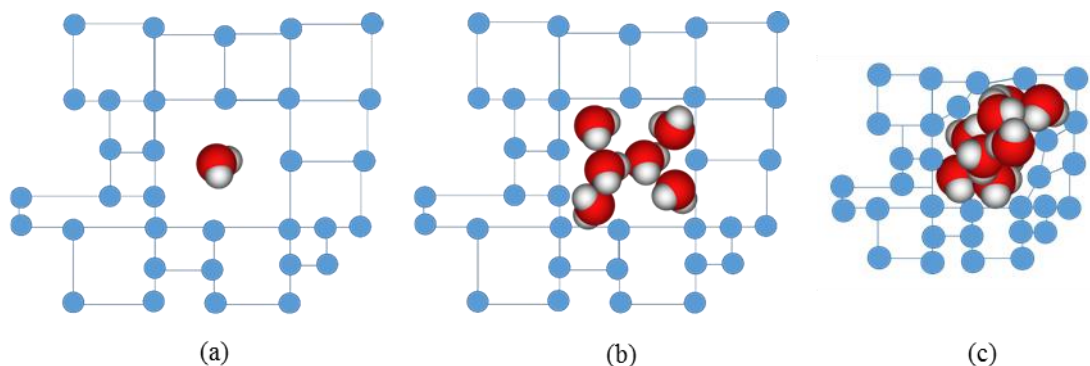


Figure 6-17 : Breakage and deformation of the network due to (a) the water dissolved in the resin, (b) its continued formation due to polycondensation and (c) the free volume decrease (shrinkage)

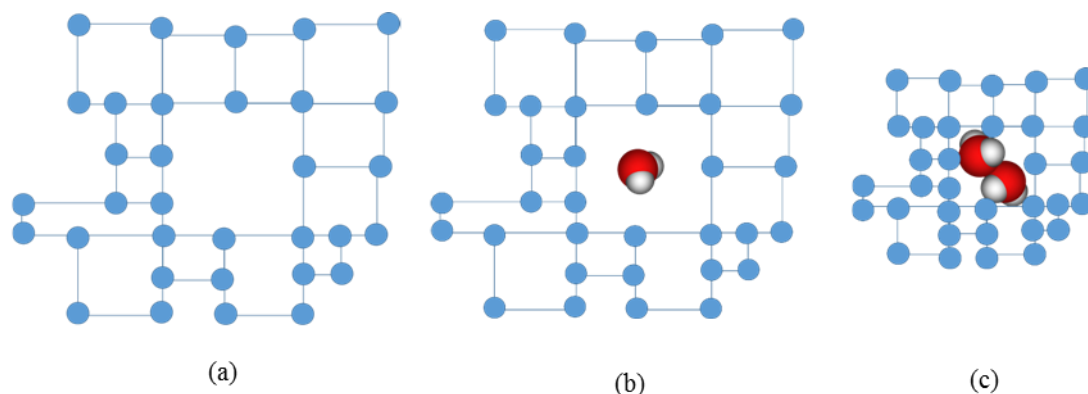


Figure 6-18 : Effect of the degassing on the water content: (a) the degassing extracts the water from the resin, (b) the presence of the water in the free volume is delayed and (c) the water content never exceeds the saturation level of the resin

## 6.6 The Porosity Map

Based on experimental observations and material models presented in this work, it is possible to relate the formation of pores to the curing cycle and degassing process. This can be done through the creation of a porosity map combining TGA data under vacuum with curing, conversion level at appearance of pores and optical microscopy observations of residual porosity. Figure 6-19 presents a porosity map created for the phenolic resin studied in this work. It shows the amount of water produced during resin curing (as measured in the TGA under vacuum), with degassing processes and measured residual porosity. Experimental critical conversion levels measured in section 6.5.4 and presented in Figure 6-12 were reported in Figure 6-19 for each associated degassing level. Residual porosity associated with each degassing level was calculated from the equation of Figure 6-15. This Porosity Map allows choosing the conversion level up to which the resin must be degassed to meet a desired residual porosity in the part. This is particularly important for ablative composite parts, which require a precise amount of porosity to allow combustion gasses to exit the composite material. Once a desired residual porosity has been chosen, molding cycle can be adapted in such a way that resin will be degassed accordingly to the Porosity Map prior to applying a consolidation pressure. It can be noticed from this study that post-gelation porosity due to the generated water is not influenced by consolidation pressure, but; it is influenced mainly by the degassing cycle prior to gelation. Recommendations can be made



from literature review and results of this work to avoid or control porosity formation when manufacturing a composite part with similar resin systems using RTM process:

a) Porosity due to mechanical entrapment (reinforcement impregnation)

Proper impregnation of the fibrous reinforcement will lead to minimum air entrapment and reduce such porosity in composite part. In addition, applying a sufficient consolidation pressure prior to reaching the cross-over point between storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  will reduce the volume of trapped air by dissolving the air in the resin.

b) Porosity due to water boiling

A consolidation pressure above water vapor pressure, applied prior to gelation, will prevent entrapping water vapor bubbles in the resin during gelation.

c) Post-gelation porosity due to generated water

Degassing the resin system prior to gelation will reduce residual porosity. For this kind of defect, residual porosity is controlled by the amount of water extracted before gelation of the resin.

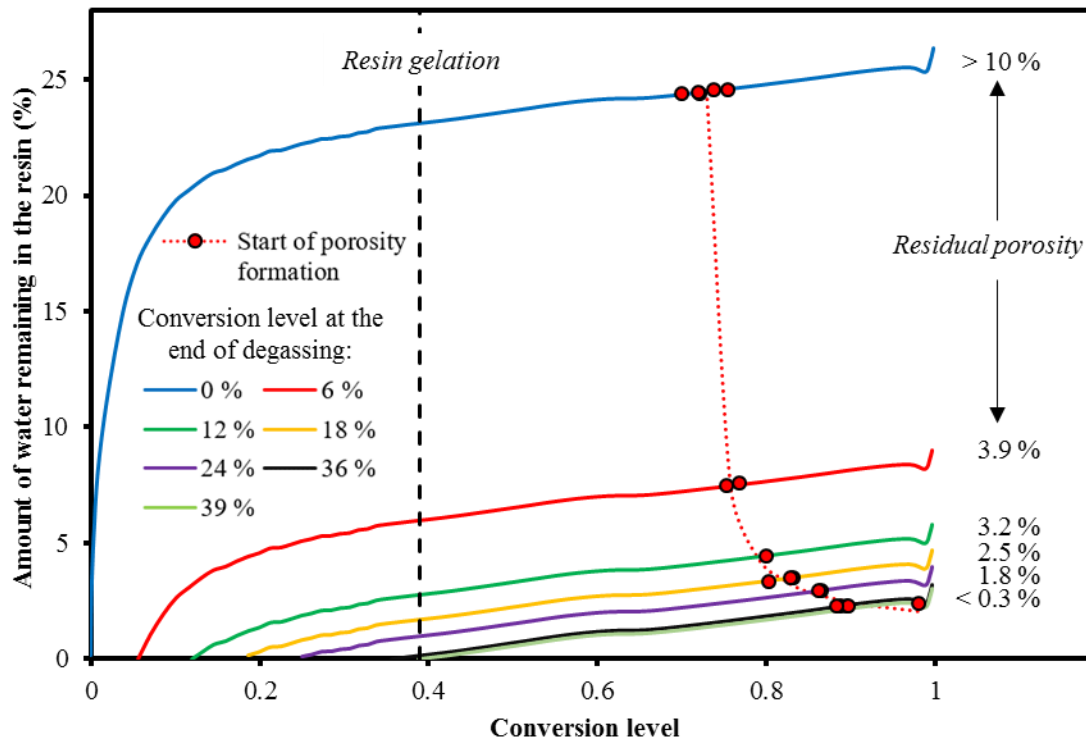


Figure 6-19 : *Porosity Map* of the studied phenolic resin

## 6.7 Conclusions

This work studies the formation of pores in a high temperature phenolic resin during cure leading to residual porosity in molded composite parts. The porosity was observed to be due to the continuous release of water as a by-product of the curing reaction. Experiments were conducted on a dedicated instrument to observe the formation of pores during cure. It was demonstrated that porosity appears after resin gelation, when resin is in a solid state. It is assumed that the observed porosity is related to the saturation of the solid resin by water. Also, water solubility in the phenolic resin drops as the conversion level increases. It was also shown that degassing resin during curing delays the onset of porosity formation and the final quantity of voids. It was evaluated that gelation occurs at a conversion level of 39%. It was also determined that gel point is a practical limit for degassing resin because beyond this point, degassing induces trapped water vapor bubbles that become voids. Degassing until gelation permits to decrease the residual porosity below 0.2%.



In this study, the experiments have been carried out with a half-filled mold, and the resin has been pressurized by inert gas. Solutions should be developed in future to degas the resin prior to injection in RTM process. There is an optimum between maximum degassing time prior to gelation and resin processability for liquid molding. However, degassing time has to be optimized for every combination of resin system, part geometry and molding conditions. If resin processability is affected by a viscosity that is too high after degassing, the resin should be degassed inside the mold. This solution involves developing a technical solution which makes possible to keep the resin inside the mold while extracting the generated water or by-product of reaction.

Finally, a porosity map is proposed by combining TGA data under vacuum with cure kinetics model (from DSC data) and optical microscopy observations of cured samples. This Porosity Map allows calculating the curing cycle and degassing process to reach a desired porosity in the matrix. This is of particular interest for ablative applications requiring a certain porosity level. Future studies will focus on the observation of this phenomenon in the presence of a fibrous reinforcement. It is expected that fibers, due to their high surface tension, will accelerate molecular nucleation and porosity formation. It is of scientific interest to understand the impact of different fibers on the formation of porosity and effectiveness of degassing, both of which influence the characteristics of residual porosity in molded parts.

## **6.8 Acknowledgements**

The authors wish to thank the Safran Group, the Canada Research Chair program and the BMP Innovation program (grant 177686) for funding this investigation and providing the resin used in the experiments. The contributions of Ruiz Aerospace Manufacturing, the National Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds Québécois pour la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), the Canada Foundation for Innovation (CFI) and the Ministère de l'Éducation du Québec to the infrastructure and expenses of the composite laboratory are also gratefully acknowledged. Thanks to research associate Catherine Billotte and Sahar Nouri at Ecole Polytechnique for their contribution to the characterization of the resin,

Philippe Bricourt at Airbus Safran Launchers for its contribution to the scientific discussions and Philippe Gallois at Safran Composites for the SEM pictures.

## 6.9 References

- [4] E. Ruiz *et al.*, "Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites". *Composites Science and Technology*, vol. 66, n°. 3-4, p. 475-486, 2006.
- [5] F. LeBel *et al.*, "Prediction of optimal flow front velocity to minimize void formation in dual scale fibrous reinforcements". *International Journal of Material Forming*, vol. 7, n°. 1, p. 93-116, 2014.
- [6] C. Ravey, E. Ruiz et F. Trochu, "Determination of the optimal impregnation velocity in Resin Transfer Molding by capillary rise experiments and infrared thermography". *Composites Science and Technology*, vol. 99, p. 96-102, 2014.
- [7] J. Varna *et al.*, "Effect of voids on failure mechanisms in RTM laminates". *Composites Science and Technology*, vol. 53, n°. 2, p. 241-249, 1995.
- [11] J. S. Leclerc et E. Ruiz, "Porosity reduction using optimized flow velocity in resin transfer molding". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, n°. 12, p. 1859-1868, 2008.
- [13] J. Lambert *et al.*, "3D damage characterisation and the role of voids in the fatigue of wind turbine blade materials". *Composites Science and Technology*, vol. 72, n°. 2, p. 337-343, 2012.
- [15] C. Pupin *et al.*, "Formation of porosities in RTM by VOCs and water vapour", communication présentée à 19<sup>th</sup> ICCM, Montréal, Canada, 2013.
- [23] J. G. Taylor, "Composites", dans *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato, Édité. Heidelberg: Springer 2010, p. 263-305.
- [45] C. Garschke *et al.*, "Cure kinetics and viscosity modelling of a high-performance epoxy resin film". *Polymer Testing*, vol. 32, n°. 1, p. 150-157, 2013.
- [56] T. S. Lundstrom et A. Holmgren, "Dissolution of voids during compression molding of SMC". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 29, n°. 12, p. 1826-1837, 2010.

- [57] J. R. Wood et M. G. Bader, "Void control for polymer-matrix composites (2): experimental evaluation of a diffusion model for the growth and collapse of gas bubbles". *Composites manufacturing*, vol. 5, n° 3, p. 149-158, 1994.
- [79] R. S. Parnas *et al.*, "The interaction between microscopic and macroscopic flow in rtm preforms". *Composite Structures*, vol. 27, n° 1-2, p. 93-107, 1994.
- [80] R. S. Parnas et S. M. Walsh, "Vacuum-assisted resin transfer molding model". *Polymer Composites*, vol. 26, n° 4, p. 477-485, 2005.
- [81] V. Frishfelds et T. S. Lundstrom, "Influence of flow-induced deformations of fabrics on the formation and transport of bubbles during liquid moulding processes". *Mechanics of Composite Materials*, vol. 47, n° 2, p. 1-12, 2011.
- [82] T. S. Lundstrom et B. R. Gebart, "Influence from process parameters on void formation in resin transfer molding". *Polymer Composites*, vol. 15, n° 1, p. 25-33, 1994.
- [88] J. Lo *et al.*, "The effect of process parameters on volatile release for a benzoxazine-epoxy RTM resin". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 84, p. 326-335, 2016.
- [100] M. Anders, J. Lo et S. R. Nutt, "Development of a Process Window for Minimizing Volatile-Induced Surface Porosity in the Resin Transfer Molding of a Benzoxazine/Epoxy Blend". *SAMPE Journal*, vol. 52, n° 1, p. 44-55, 2016.
- [101] C. Pupin *et al.*, "Porosity control by process parameters", communication présentée à 20<sup>th</sup> ICCM, Copenhagen, Denmark, 2015.
- [104] P. N. Clark et V. M. Karbhari, "Resin degassing affects on air solubility in epoxy", communication présentée à SAMPE, Long Beach, United States, 2006.
- [116] C. Pupin *et al.*, "Formation and suppression of volatile-induced porosities in an RTM epoxy resin". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 94, p. 146-157, 2017.
- [119] M. Natali, J. Kenny et L. Torre, "Phenolic matrix nanocomposites based on commercial grade resols: Synthesis and characterization". *Composites Science and Technology*, vol. 70, n° 4, p. 571-577, 2010.
- [120] CureKinetics. [En ligne]. Disponible: <http://ruizaero.com/products/>

- [121] D. Ramirez, G. Gómez et F. Jaramillo, "Gel time and polymerization kinetics of unsaturated polyester resin/clay montmorillonite nanocomposites". *Polymer Composites*, vol. 36, n°. 10, p. 1931-1940, 2015.
- [122] H. H. Winter, "Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the  $G' - G''$  crossover?". *Polymer Engineering & Science*, vol. 27, n°. 22, p. 5, 1987.
- [123] J. M. Wasikiewicz et S. G. Yeates, "Determination of gel point of epoxy thermosets via electric resistance measurements". *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 295, n°. 6, p. 511-514, 2010.

## CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

### 7.1 Résine époxy

#### 7.1.1 Modélisation de la formation de porosités

La polymérisation de la résine époxy étudiée dans le CHAPITRE 4 et le CHAPITRE 5 à l'aide du moule RTM de laboratoire instrumenté a permis de mieux comprendre la formation des porosités dans cette résine. La présence de porosités dans les pièces entièrement polymérisées est due à la formation de bulles de gaz en phase liquide lors de la polymérisation. Ces bulles de gaz, si elles ne sont pas redissoutes, restent piégées dans la résine après gélification et forment des porosités. La résine étudiée dans ce travail a de particulier que :

- 1) la présence de l'oCA est due à la fonte du durcisseur qui à température ambiante se trouve à l'état solide
- 2) la nucléation des bulles démarre avec la fonte du durcisseur à plus de 100 °C
- 3) le point de gel est à un taux de conversion très élevé (environ 94%)
- 4) le gaz libéré par la fonte du durcisseur (oCA) réagit avec la résine pendant la cuisson

Le point 1) est en accord avec les formulations du durcisseur. Comme on peut le voir à la Figure 7-1, l'oCA est un constituant du durcisseur. L'oCA peut alors soit être un résidu de la préparation du durcisseur, celui-ci étant piégé dans une phase solide, il se libère lors de la fonte du durcisseur; soit être libéré par la réaction entre le durcisseur et l'époxy (monomère). Dans le mélange initial, la quantité de durcisseur est de l'ordre de la quantité de monomères. La perte de masse en TGA étant assez faible, la première hypothèse semble plus adéquate. La deuxième hypothèse supposerait un volume de gaz libéré beaucoup plus important.

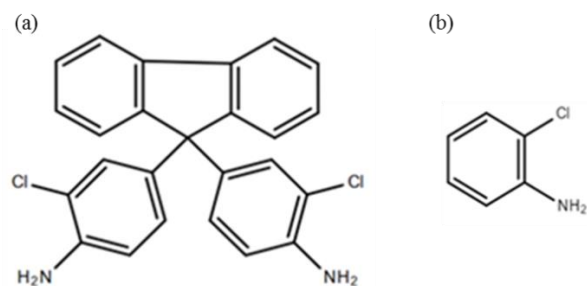


Figure 7-1 : Molécule de durcisseur (a) et molécule d'oCA (b)

Le point 4 est confirmé par des essais en GC-MS dans lesquelles on observe une diminution de la quantité d'ions d'oCA extraits pendant une cuisson isotherme [105]. À la Figure 7-2, on mesure la quantité d'ions pour différentes espèces chimiques à différents instants de la cuisson. Lorsque qu'il n'y a pas de réaction entre l'espèce chimique volatile et la résine, la quantité d'espèce chimique peut seulement augmenter ou se stabiliser. C'est ce que l'on observe par exemple pour le THF et l'acétone. Dans le cas de l'oCA, la quantité extraite diminue au cours du temps, ce qui implique une réaction entre l'oCA et la résine (la réaction a lieu dans une enceinte close).

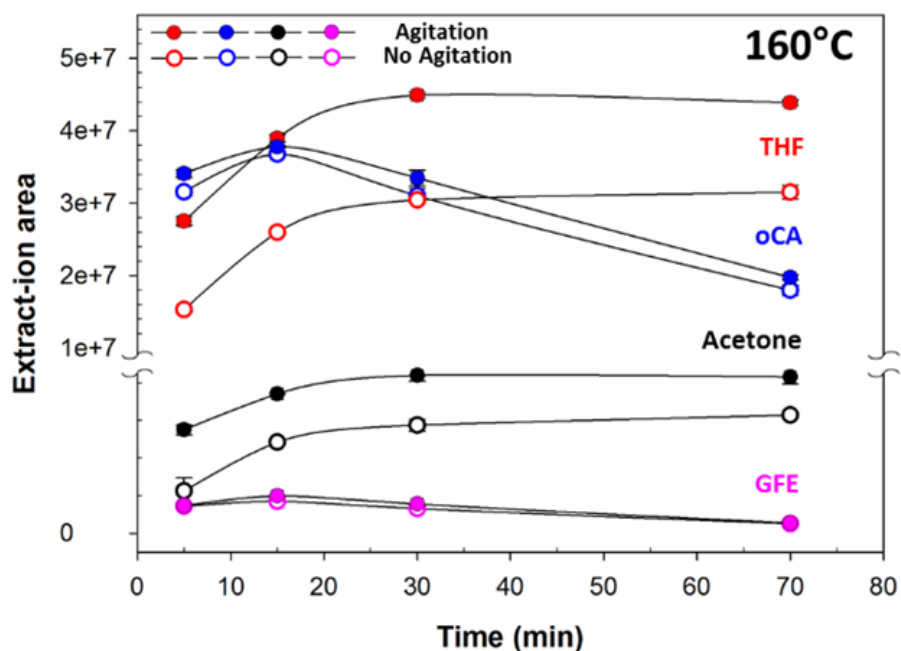


Figure 7-2 : Comparaison du comportement des flacons agités (disques) et non agités (cercles).

Aire d'ions extraits pour le THF, l'oCA, l'acétone et le GFE en fonction du temps pour un traitement isotherme à 160 ° C [105]

Cette réaction entre l'oCA et la résine est problématique pour la modélisation de la formation de porosité. La cinétique de cette réaction va a priori dépendre de la température du système et du taux de conversion de la résine. D'autre part, le fait que l'oCA soit sous forme dissoute dans la résine ou sous forme de bulle va également influencer la cinétique de réaction. Dans le modèle défini au chapitre 4, la réaction entre l'oCA et la résine a été prise en compte via une loi empirique établie d'après les mesures expérimentales. Le fait que cette loi ne tienne pas compte de l'état gazeux ou dissous peut expliquer en partie les différences observées entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques concernant la taille des porosités. Par ailleurs, dans des cas de fabrication de pièces industrielles, les cycles thermiques vont être différents de ceux utilisés au chapitres 3 et 4. Par conséquent, une étude plus approfondie de la cinétique entre l'oCA et le monomère (époxy) serait nécessaire pour apporter plus de robustesse au modèle de prévision de formation des porosités. Cette étude devra prendre en compte l'influence de la température ainsi que l'influence de l'état de l'oCA (dissoute ou non) et le taux de conversion de la résine.

Les paramètres de diffusion et de solubilité de l'oCA dans la résine n'ont pas pu être déterminés expérimentalement dans cette étude. Les coefficients de diffusion et de solubilité d'un solvant dans un polymère peuvent être déterminés à partir d'essais d'absorption [124]. La technique consiste à mettre un échantillon du polymère étudié dans une chambre contrôlée thermiquement. Un flux de gaz passant dans le solvant dont on veut étudier la diffusion et la solubilité est envoyé dans la chambre contenant l'échantillon. Un exemple de dispositif est présenté à la Figure 7-3. L'augmentation de la masse de l'échantillon est mesurée jusqu'au plateau de saturation. Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire le phénomène de diffusion dans les polymères est le modèle de Fick (voir Figure 7-4). Soit  $C_{eq}$  la concentration en solvant du polymère à l'équilibre à la pression partielle du solvant  $p_v$ . Si on considère que le pénétrant ne modifie pas le polymère, que sa diffusion se fait dans la direction de l'épaisseur du film de polymère et que le coefficient de diffusion  $D$  du solvant est indépendant de la concentration en solvant jusqu'à  $C_{eq}$  (hypothèse discutée plus loin), on peut modéliser la diffusion à partir de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (6.1)$$

La teneur moyenne en solvant pour une plaque semi-infinie exposée à la pression  $p_{eq}$  peut s'écrire :

$$\frac{C(t)}{C_{eq}} = \frac{2}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (6.2)$$

d'où :

$$D = \frac{\pi e^2}{4t_D} \quad (6.3)$$

$e$  étant l'épaisseur de l'échantillon et  $t_D$  le temps au point d'intersection de la pente à l'origine et du plateau de saturation de l'évolution de la concentration en solvant (voir Figure 7-4). Dans le cas d'une atmosphère gazeuse, la pression est égale à la pression de vapeur et la loi de Henry peut donc s'écrire :

$$C_s = C_{eq} = H \cdot p_v \quad (6.4)$$

Connaissant  $p_v$  et  $C_{eq}$ , on peut donc en déduire  $H$  pour une température donnée.

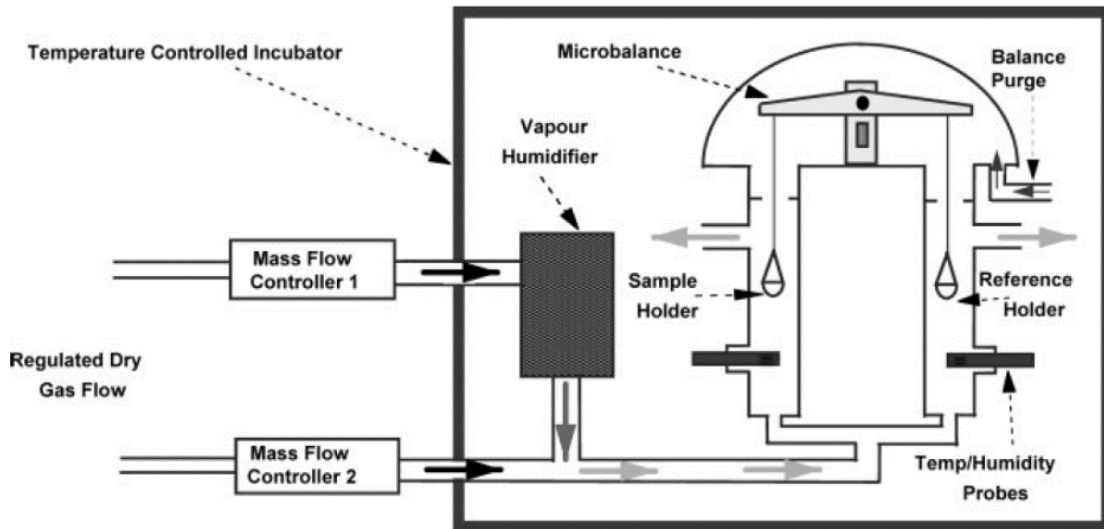


Figure 7-3 : Exemple de machine permettant la mesure de l'absorption d'un liquide dans un polymère [124]



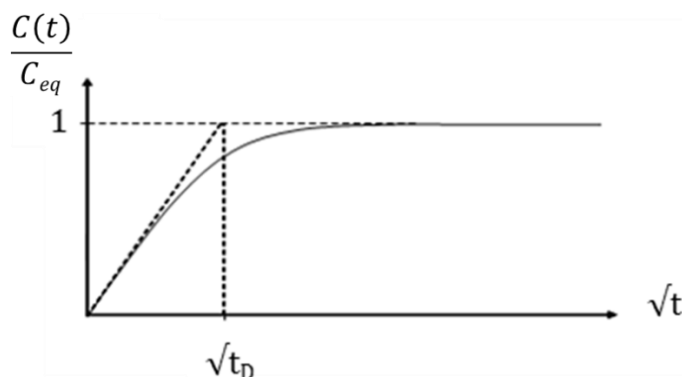


Figure 7-4 : Courbe caractéristique de la prise en eau  $C(t)/C_{eq}$  en fonction de  $\sqrt{t}$  suivant un comportement fickien [125]

$H$  et  $D$  sont dépendants de la température. Ceux-ci peuvent être exprimés à partir de lois d'Arrhenius [117]. Comme on peut le voir à la Figure 7-5, des essais à différentes températures permettent de déterminer  $H = f(T)$  et  $D = g(T)$ . La résine époxy étudiée étant une résine thermodurcissable, sa structure change avec le taux de conversion en cours de cuisson (remplacement des liaisons de Van der Waal par des liaisons covalentes). Cela a, a priori, une influence sur  $D$  et sur  $H$ . Il faut donc caractériser ces deux paramètres pour différents taux de conversion afin d'obtenir  $H = f(T, \alpha)$  et  $D = g(T, \alpha)$ . Enfin, il a été montré au chapitre 4 que  $D$  est également dépendant de la concentration dans le cas des injections effectuées dans le moule RTM de laboratoire. La fonction  $D$  déterminée à partir des essais de sorption devra donc être corrigée en conséquence pour être utilisée dans le modèle de formation de porosité proposé au chapitre 4.

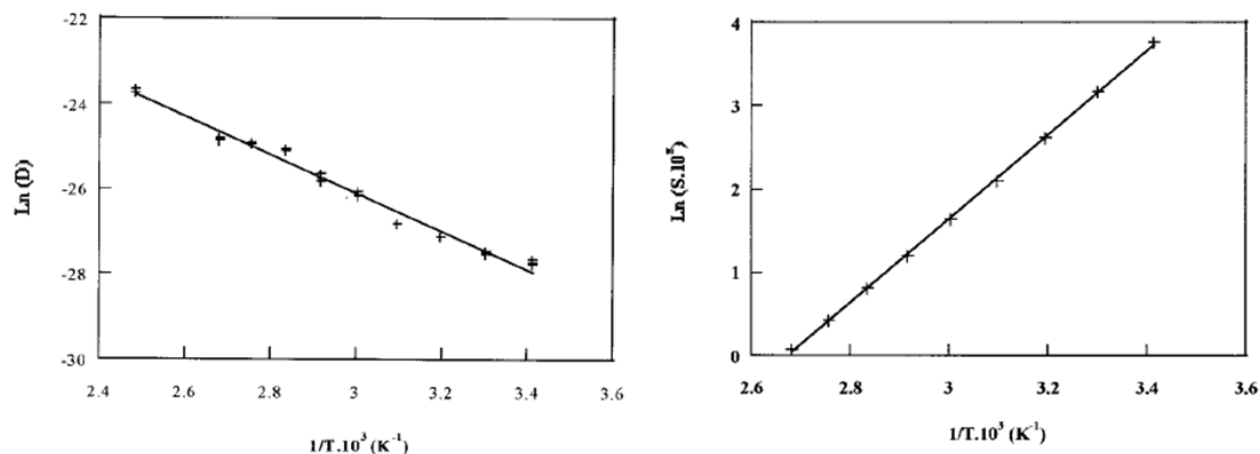


Figure 7-5 : Représentations logarithmiques de la diffusion et de la solubilité en fonction de l'inverse de la température [117]

La détermination de  $C_\infty$  est un point clé pour avoir un modèle qui donne des résultats cohérents à la physique observée. Ce paramètre représente la quantité d'espèce volatile considérée comme la source des porosités dissoute dans la résine et susceptible de former des bulles. Dans le chapitre 4, il est montré que ce paramètre est calculé comme la quantité de gaz qui se dégage en TGA à laquelle on retire la quantité qui va réagir et la quantité déjà sous forme de bulle. Cette quantité mesurée en TGA représente dans le cadre de cet essai la quantité de gaz totale générée par la fonte du durcisseur. Ceci est valable en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas réaction entre l'oCA et la résine dans ces conditions expérimentales. Dans le cas présent, cette quantité a été exprimée comme une fonction dépendant du taux de conversion (voir équation (5.13)). Ceci est une approximation adéquate en début de cuisson puisque les températures évoluent de manière similaire avec une rampe de 2 °C/min pour la TGA et une rampe de 2 °C/min pour la polymérisation en moule jusqu'à environ 185 °C (environ 50% de conversion). De plus la TGA sous vide indique que la désorption commence à être significative à environ 110 °C. Cette température correspond à la température de début de rampe dans la polymérisation dans le moule. Cette approximation est ainsi adéquate jusqu'à 50% de polymérisation puisqu'au-delà de ce taux de polymérisation les températures dans la TGA et le moule divergent. Pour améliorer cette approximation, il serait intéressant de faire plusieurs essais en TGA sous vide à différentes rampes de chauffage et différentes températures isothermes, de la même manière que pour les essais DSC servant à définir la cinétique de réaction de la résine. Ceci permettrait d'établir une

fonction dépendante du taux de conversion, mais également de la température. L'établissement de la quantité de gaz générée en fonction de la température et du taux de conversion couplé à une étude de la cinétique de réaction entre l'oCA et le monomère permettrait d'avoir une fonction  $C_{\infty}$  plus robuste. Ceci pourrait être important dans un contexte industriel dans lequel les cycles thermiques doivent être optimisés, et donc modifiés, afin de minimiser le taux de porosité résiduel dans les pièces.

La pression qui a été déterminée comme suffisante dans le chapitre 3 pour garder dissoutes toutes les molécules de gaz dans la résine s'avère insuffisante dans les applications industrielles. La Figure 7-6 présente deux aubes de soufflante du moteur LEAP injectée en phase de développement : une non conforme (a) et une conforme (b). Dans les deux cas, la pression de consolidation appliquée était très supérieure à la pression critique de 345 kPa déterminée dans la présente étude. Dans le cas du moule RTM de laboratoire, la distance entre le point d'application de la pression et les bulles est de quelques centimètres. Lorsque la polymérisation augmente, ainsi que la viscosité, on observe un délai entre le moment d'application de la pression au moule et le moment où les bulles de gaz se dissipent. Ce délai est lié aux effets visco-mécaniques de la résine et sera d'autant plus important que la distance est grande entre le point d'application de la pression et la position de la porosité. Par ailleurs, il faudra considérer l'effet de la fibre sur la transmission de la pression. Des taux de fibres importants couplés à une viscosité élevée engendrent certainement des problèmes de transmission de la pression. La maîtrise des lois de transmission de pression et de transfert thermique dans une pièce complexe couplée au modèle de formation de porosité permettra de déterminer efficacement le risque de formation de porosité en tout point de la pièce. En effet, la pression de consolidation doit rester supérieure en tout point de la pièce à la pression minimale de dissolution des gaz jusqu'au point de gel. Un tel modèle permettra de déterminer la pression de consolidation minimale à appliquer en entrée de moule ainsi que la localisation des points d'entrée optimaux afin de s'assurer que la pression de consolidation soit toujours supérieure à la pression minimale requise en tout point de la pièce. Cette nouvelle recherche implique, dans le cadre du développement de nouvelles pièces, l'élaboration de moules et de systèmes d'injection optimisés en termes de chauffage et surtout de pression. La pression admissible dans un outillage a un impact exponentiel sur son coût et aura donc un effet sur l'investissement financier du partenaire industriel dans l'élaboration de nouveaux outillages.

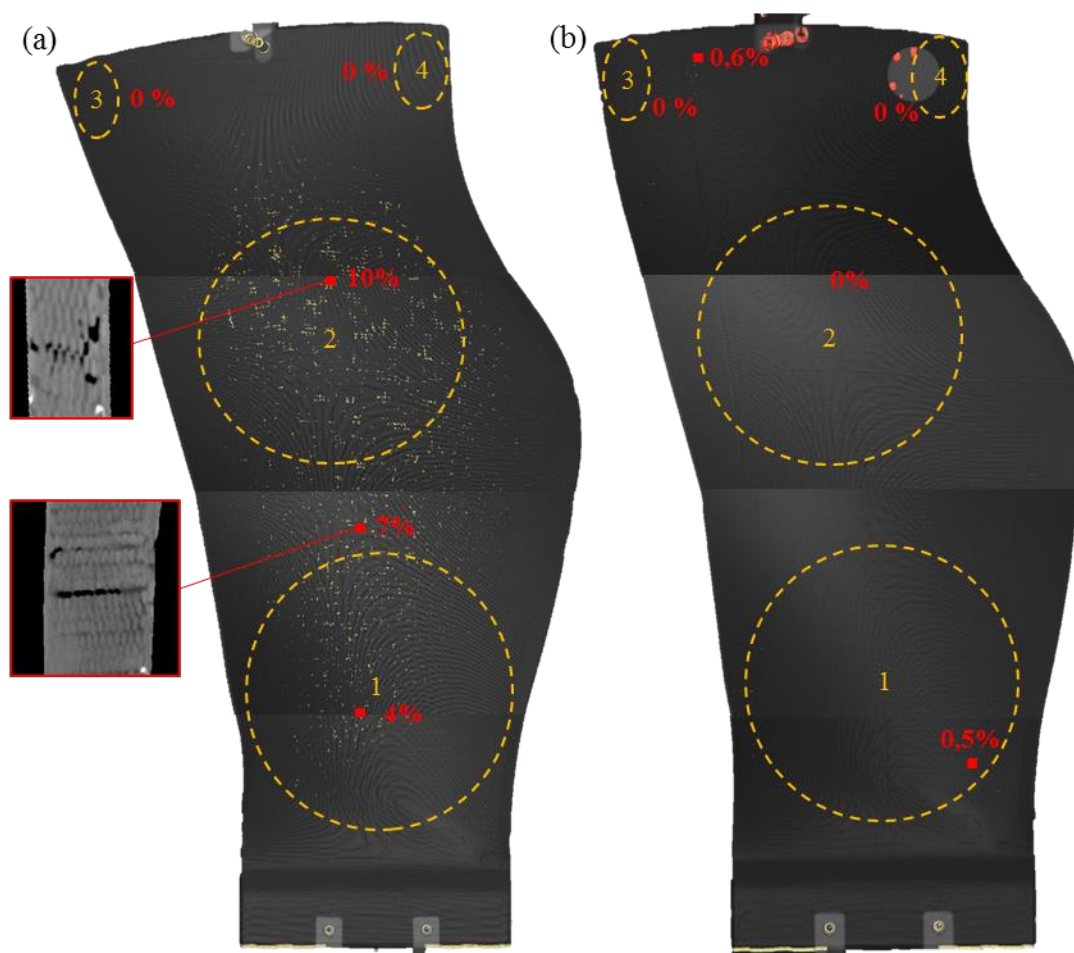


Figure 7-6 : Aube de soufflante (a) non conforme (porosité) et (b) conforme

### 7.1.2 Recommandations

Les études expérimentales qui ont été menées afin d'alimenter les paramètres d'entrée du modèle de formation de porosité doivent être complétées par des études complémentaires. Une étude de la cinétique de réaction entre le monomère (époxy) et le gaz libéré en cours de polymérisation (oCA) serait pertinente pour améliorer la robustesse du modèle proposé. Les paramètres de fabrication que sont le temps, la température et la pression auront une influence sur la quantité d'oCA qui réagira avec le monomère époxy. Cette quantité doit être modélisée, car elle permettra de déterminer la quantité d'oCA restante qui pourra potentiellement former des bulles et induire des porosités. De plus, des analyses TGA sous vide complémentaires doivent être effectuées avec

différents cycles thermiques. Ceci permettrait de définir une loi de production de gaz en fonction du taux de conversion de la résine et de la température plus large que celle proposée dans cette étude.

Les essais de polymérisation dans le moule RTM de laboratoire couplé à l'analyse d'images réalisée dans ce travail ont donné de bons résultats pour la détermination de l'absorption d'oCA. Il conviendrait, pour augmenter la robustesse du modèle, de compléter les études faites dans le moule RTM instrumenté de laboratoire avec d'autres essais avec des cycles de cuisson différents. Les résultats donnés par ces essais permettront d'avoir des résultats dans une plus large gamme de conditions de cuisson. Ceci permettrait d'identifier de manière plus robuste les paramètres de diffusion et de solubilité. Enfin, des études de transmission de pression dans la résine en fonction du taux de conversion, de la viscosité et du taux de fibre permettront de faire le lien entre les paramètres de fabrication et les phénomènes locaux au sein de la pièce via le modèle de formation de porosité (voir Figure 5-11). Il est important de noter que s'il est possible de quantifier la porosité d'origine mécanique liée à l'imprégnation du renfort, le modèle de prévision de la porosité peut être utilisé pour ajuster la pression de consolidation. En effet, plus de gaz à dissoudre (le gaz lié à la polymérisation plus l'air piégé pendant l'imprégnation) implique une pression de consolidation plus importante (loi de Henry).

## **7.2 Résine phénolique**

### **7.2.1 Abaque de porosité résiduelle**

Comme présenté au chapitre 5, l'abaque construit à partir des mesures de polymérisation dans le moule RTM de laboratoire et des analyses de porosité résiduelle permettra de déterminer un dégazage de la résine adéquat au taux de porosité ciblé. Dans le futur, des essais de cuisson dans le moule RTM de laboratoire devraient être reproduits avec de la fibre afin de quantifier une possible modification des taux de porosité à cause de la présence de fibres. Le but étant de fabriquer des pièces composites, il faut vérifier si la présence des fibres aura une influence ou non sur la nucléation des molécules d'eau et la formation des porosités (influence de l'interface fibre/résine sur la propagation, influence de l'interface fibre/matrice sur la localisation des porosités, etc.). Il faudra veiller à comparer les taux de porosité pour des volumes de résine

équivalents et non des volumes de pièce équivalents (un taux de porosité de 5% sur résine pure correspondrait à un taux de porosité de 3% sur une pièce avec un taux de fibres de 40%).

Cet abaque devra également être validé pour des cycles de cuisson différents de celui utilisé dans cette étude. La réaction de polymérisation de la résine phénolique est issue d'une série de réactions chimiques successives, et ce mécanisme de succession est influencé par le cycle thermique. En conséquence, la quantité d'eau libérée peut varier légèrement d'un cycle thermique à un autre. Ce phénomène est observé à la Figure 6-9. Les courbes vertes et rouges commencent à s'éloigner légèrement lorsque les cycles thermiques commencent à se différencier. Alors que dans le cas de la courbe verte, le cycle thermique est une rampe pure, le cycle thermique est une succession de rampes et d'isothermes dans le cas de la courbe rouge. Les rampes sont identiques pour le début des deux cycles thermiques et les courbes commencent à s'éloigner lorsque le cycle thermique de la courbe rouge commence la première isotherme. En conséquence, il conviendrait, pour un cycle thermique défini, de reprendre la démarche du chapitre 5 qui consiste à :

- 1) mesurer la quantité d'eau générée en TGA sous vide avec le cycle thermique choisi pour la fabrication de la pièce
- 2) fabriquer des échantillons dans le moule RTM de laboratoire avec différents paramètres de dégazage
- 3) déterminer les taux de porosité associés à chaque paramètre de dégazage

Le dégazage de la résine en cours de cuisson a été quantifié sur une pièce industrielle dont le procédé de fabrication était en cours de développement [24]. Les résultats sont prometteurs ; cependant, cette opération est techniquement délicate. Il a été constaté en cours de développement qu'il n'est pas simple de garder la résine dans un volume fixe tout en la dégazant efficacement. Deux solutions peuvent être envisagées pour mettre en place le dégazage de la résine :

- dégazer la résine avant injection jusqu'au taux de conversion cible. Cette solution est envisageable seulement si la viscosité atteinte à la fin du dégazage correspondant au taux de porosité souhaité permet d'injecter la résine. Une viscosité trop élevée va induire de la porosité d'origine mécanique liée à la difficulté d'imprégner le renfort.

- dégazer la résine dans le moule. Cette solution implique de trouver une solution technique permettant de garder la résine dans le moule et d'extraire l'eau de polycondensation en même temps. De plus, la résine doit rester dans le moule lorsque l'on applique la pression de consolidation (pression qui va empêcher l'eau qui va se former après dégazage de passer sous forme gazeuse sous l'influence de la température).



Figure 7-7 : Pièce conique de forte épaisseur carbone/phénolique fabriquée avec le procédé d'injection flexible [24]

### 7.2.2 Recommandations

Les expériences de cuisson dans le moule RTM de laboratoire présentées au chapitre 5 doivent être reproduites en présence d'un renfort fibreux afin d'observer l'influence des fibres sur le moment d'apparition des porosités et sur leur quantité. De plus, il se peut que la porosité mesurée sur une pièce avec un cycle thermique qui diffère fortement du cycle de cuisson utilisé pour élaborer l'abaque soit légèrement différente de celle indiquée par celui-ci. Le taux de porosité final est lié à la quantité d'eau produite après le dégazage de la résine. Cette quantité d'eau est liée à la réaction chimique de polymérisation, or cette réaction est influencée par la température. Pour une pièce fabriquée avec un cycle thermique très différent de celui utilisé au chapitre 5, il

conviendrait de refaire des expériences pour valider la prédiction du modèle. Enfin, dans le cas d'une pièce de grande dimension, il sera important de déterminer la température en tout point lors du cycle de cuisson, avec une simulation par exemple, afin de ne pas appliquer de dégazage au-delà du point de gel. Cela conduirait à la formation de porosités par formation de bulles de vapeur d'eau figée dans la résine.

### 7.3 Références

- [24] V. Loisel-Shebib, "Fabrication par injection flexible de pièces coniques pour des applications aérospatiales", M.Sc., École Polytechnique Montréal, 2014.
- [105] A. Arias *et al.*, "Desorption behavior of volatile organic compounds in polyphasic epoxy thermoset systems". *Provisoire*, 2017.
- [117] I. Merdas, F. ThomINETTE et J. Verdu, "Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 77, n°. 7, p. 1439-1444, 2000.
- [124] G. Marque, "Absorption de l'eau par les polymères", Laboratoire des matériaux organiques aux propriétés spécifiques, Université de Savoie, 2009.
- [125] R. Wimmer, O. Klausler et P. Niemz, "Water sorption mechanisms of commercial wood adhesive films". *Wood Science and Technology*, vol. 47, n°. 4, p. 763-775, 2013.



## CHAPITRE 8 CONCLUSION

### 8.1 Synthèse

Ce projet de recherche a été motivé par les problèmes de porosités résiduelles rencontrés par le partenaire industriel lors de la fabrication de pièces composites pour les applications aéronautiques et spatiales. Dans le cas des pièces carbone/époxy (carter et aubes du moteur LEAP), la porosité doit être minimale et répondre à un cahier des charges très serré. Dans le cas des pièces carbone/phénolique (pièce conique de lanceur de fusée), le taux de porosité résiduel doit atteindre une valeur cible. Ce taux de porosité résiduel cible, plus élevé que dans des cas classiques de pièces structurales, est lié à la nécessité d'évacuer les gaz issus de la carbonisation de la pièce lors de l'ignition du moteur tout en préservant son intégrité mécanique. Les essais de polymérisation dans le moule RTM de laboratoire ont rapidement montré que la physique liée à la formation des porosités est très différente dans les deux cas. Cependant, l'objectif de recherche a été le même dans les deux cas : développer un outil de prévision de la formation des porosités afin de pouvoir ajuster les paramètres de fabrication (temps, température et pression) et dimensionner les outillages.

Dans le cas de la résine époxy, il a été montré que la pression est le paramètre clé pour fabriquer des pièces exemptes de porosités. D'après la loi de Henry, la quantité de gaz qui peut être dissoute dans la résine est proportionnelle à la pression exercée sur ce gaz. Le modèle de prévision de formation de porosité va permettre de prédire la pression à appliquer dans le moule pour garder tous les gaz dissous dans la résine lors de la fabrication. Des améliorations devront être apportées au modèle, en particulier concernant la prise en compte de la réaction chimique entre l'oCA et le monomère. Dans le cadre de cette étude, avec le cycle thermique appliqué, il a été démontré qu'une pression de 350 kPa était suffisante pour dissoudre les molécules de gaz dans la résine. Ce résultat ne peut toutefois être reproduit dans un moule de grande dimension avec présence de fibres. En effet, dans le moule RTM de laboratoire, les problèmes de transmission de pression sont négligeables compte tenu de l'absence de fibres et de la petite taille de la cavité. Le modèle présenté ici doit être appliqué localement. Couplé à un modèle de transmission de pression et à un modèle de transfert thermique, le modèle de formation de porosité permettra de définir les paramètres de fabrication à appliquer à l'outillage. Dans le cadre

du développement de nouvelles pièces, cela permettra de concevoir des outillages qui ne seront pas surdimensionnés et permettant de fabriquer des pièces conformes.

Dans le cas de la résine phénolique, il a été montré que le dégazage de la résine en cours de polymérisation est le paramètre clé pour obtenir le taux de porosité désiré. Ce dégazage permet d'extraire de la résine l'eau de polycondensation qui est à l'origine de la formation des porosités. Cette étude a montré un lien direct entre la quantité d'eau extraite et le taux de porosité résiduel et qu'il était possible de définir un abaque permettant de déterminer les paramètres de dégazage en fonction du taux de porosité résiduel désiré. Par ailleurs, la démarche scientifique décrite dans ce document permettra d'établir des abaques pour d'autres cycles thermiques ou d'autres résines dont le mécanisme de formation des porosités est similaire à la résine phénolique étudiée. Il a également été montré que, contrairement au cas de la résine époxy, la pression de consolidation a une faible influence sur la formation des porosités. Ici, la pression de consolidation n'a pour but que d'empêcher l'eau de passer sous forme gazeuse, ce qui nécessite une pression bien moins importante que les pressions utilisées par le partenaire industriel aujourd'hui. Ceci aura un impact direct sur le dimensionnement des outillages de fabrication.

Le modèle de formation de porosité développé pour la résine époxy permettra d'améliorer les outils de modélisation de fabrication des matériaux composites. Ceux-ci permettront de fabriquer des pièces plus performantes à moindre coût et d'améliorer la répétabilité des pièces produites. L'abaque (*Porosity Map*) proposé pour la fabrication des pièces avec résine phénolique permettra également de diminuer les coûts de fabrication de par la réduction du coût des systèmes d'injection et la résolution du problème d'incertitude sur la porosité finale dans la pièce fabriquée. Par ailleurs, la compréhension du mécanisme de formation des porosités en phase solide permettra d'optimiser la chimie de la résine afin de minimiser le phénomène de saturation de la matrice une fois le point de gel passé.

## 8.2 Retombées scientifiques et industrielles

Ces travaux sont un premier pas concernant l'étude des défauts liés à la porosité d'origine chimique pour le moulage RTM et ont donné lieu à la rédaction de 3 articles de revues scientifiques avec comité de lecture [116, 126, 127] (dont 2 publiés) ainsi que 4 présentations orales [15, 101, 128, 129] (dont 2 à des conférences internationales) et 2 présentations d'affiches [130, 131].

Ces travaux et ceux qui suivront vont permettre de concevoir des cycles de fabrication de pièces composites de manière scientifique et non plus empirique. Ceci est un enjeu très important pour le partenaire industriel car les temps de développement des nouvelles pièces (conception pièce, méthode de fabrication et industrialisation) doivent être de plus en plus court pour faire face à la concurrence. L'enjeu économique de tels travaux est double puisque le temps de développement des méthodes et outillages de fabrication est raccourci mais le coût des outillages est également diminué. En effet, les méthodes de conception des cycles de fabrication qui découleront de ces travaux permettront de dimensionner les outillages de manière adéquate, notamment en matière de pression. De manière générale, les outillages sont surdimensionnés en ce qui concerne la pression interne admissible afin de s'assurer d'avoir des pièces exemptes de défauts, mais ce surdimensionnement à un coût non négligeable. Il a par exemple été démontré au partenaire industriel que certaines pièces pouvaient être fabriquées avec une pression de consolidation cinq fois moins élevée que celle utilisée jusque-là lors des fabrications industrielles.

## 8.3 Références

- [15] C. Pupin *et al.*, "Formation of porosities in RTM by VOCs and water vapour", communication présentée à 19<sup>th</sup> ICCM, Montréal, Canada, 2013.
- [101] C. Pupin *et al.*, "Porosity control by process parameters", communication présentée à 20<sup>th</sup> ICCM, Copenhagen, Denmark, 2015.
- [116] C. Pupin *et al.*, "Formation and suppression of volatile-induced porosities in an RTM epoxy resin". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 94, p. 146-157, 2017.

- [126] C. Pupin *et al.*, "Predicting porosity formation in phenolic resins for RTM manufacturing: The porosity map". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 100, p. 294-304, 2017.
- [127] C. Pupin *et al.*, "Modelling of void growth/reduction during curing of an RTM epoxy resin" non publié (soumis).
- [128] C. Pupin *et al.*, "Étude de la formation de porosités d'origine chimique en RTM et développement d'outils de prévision", communication présentée à Colloque étudiant du CREPEC, Montréal, 2017.
- [129] C. Pupin *et al.*, "Modelling of void growth/reduction during curing of an RTM epoxy resin", communication présentée à CANCOM, Ottawa, Canada, 2017.
- [130] C. Pupin *et al.*, "Formation and dissolution of VOCs during curing of an RTM epoxy resin", affiche présentée à 11ème colloque annuel du CREPEC, Montréal, Canada, 2017.
- [131] C. Pupin *et al.*, "Modelling of void growth/reduction during curing of an RTM epoxy resin", affiche présentée à Colloque étudiant du CREPEC, Montréal, Canada, 2017.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] LEAP. (2017) [En ligne]. Disponible: <http://www.usinenouvelle.com/article/le-moteur-leap-de-snecma-succes-annonce-de-l-aeronautique.N272072>
- [2] CFM. (2016) [En ligne]. Disponible: <https://www.cfmaeroengines.com/engines/leap/>
- [3] Composite Content. (2017) [En ligne]. Disponible: [https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/717605/000110465908021748/a08-9785\\_1defa14a.htm](https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/717605/000110465908021748/a08-9785_1defa14a.htm)
- [4] E. Ruiz *et al.*, "Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites". *Composites Science and Technology*, vol. 66, n°. 3-4, p. 475-486, 2006.
- [5] F. LeBel *et al.*, "Prediction of optimal flow front velocity to minimize void formation in dual scale fibrous reinforcements". *International Journal of Material Forming*, vol. 7, n°. 1, p. 93-116, 2014.
- [6] C. Ravey, E. Ruiz et F. Trochu, "Determination of the optimal impregnation velocity in Resin Transfer Molding by capillary rise experiments and infrared thermography". *Composites Science and Technology*, vol. 99, p. 96-102, 2014.
- [7] J. Varna *et al.*, "Effect of voids on failure mechanisms in RTM laminates". *Composites Science and Technology*, vol. 53, n°. 2, p. 241-249, 1995.
- [8] A. A. Goodwin, C. A. Howe et R. J. Paton, "The role of voids in reducing the interlaminar shear strength in RTM laminates", communication présentée à 11th International Conference on Composite Materials, Queensland, Australia, 1997.
- [9] S. R. Montoro *et al.*, "Influence of voids on the flexural resistance of the NCF/RTM6 composites", communication présentée à 11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials, Como, Italy, 2011.
- [10] A. J. McMillan *et al.*, "Strength knock-down assessment of porosity in composites: Modelling, characterising and specimen manufacture", communication présentée à Modern Practice in Stress and Vibration Analysis, Glasgow, United Kingdom, 2012.
- [11] J. S. Leclerc et E. Ruiz, "Porosity reduction using optimized flow velocity in resin transfer molding". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, n°. 12, p. 1859-1868, 2008.

- [12] A. Zhang *et al.*, "Qualitative separation of the effect of voids on the bending fatigue performance of hygrothermal conditioned carbon/epoxy composites". *Materials and Design*, vol. 32, n° 10, p. 4803-4809, 2011.
- [13] J. Lambert *et al.*, "3D damage characterisation and the role of voids in the fatigue of wind turbine blade materials". *Composites Science and Technology*, vol. 72, n° 2, p. 337-343, 2012.
- [14] M. L. Costa, M. C. Rezende et S. F. M. de Almeida, "Effect of void content on the moisture absorption in polymeric composites". *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 45, n° 6, p. 691-698, 2006.
- [15] C. Pupin *et al.*, "Formation of porosities in RTM by VOCs and water vapour", communication présentée à 19<sup>th</sup> ICCM, Montréal, Canada, 2013.
- [16] N. Patel et L. J. Lee, "Effects of fiber mat architecture on void formation and removal in liquid composite molding". *Polymer Composites*, vol. 16, n° 5, p. 386-399, 1995.
- [17] Y. Wielhorski, A. B. Abdelwahed et J. Breard, "Theoretical Approach of Bubble Entrapment Through Interconnected Pores: Supplying Principle". *Transport in Porous Media*, vol. 96, n° 1, p. 105-116, 2013.
- [18] W. R. Stabler *et al.*, "Void minimization in the manufacture of carbon fiber composites by resin transfer molding". *S.A.M.P.E. quarterly*, vol. 23, n° 2, p. 38-42, 1992.
- [19] J. R. Wood et M. G. Bader, "Void control for polymer-matrix composites (1): theoretical and experimental methods for determining the growth and collapse of gas bubbles". *Composites manufacturing*, vol. 5, n° 3, p. 139-147, 1994.
- [20] I. H. Sul, J. R. Youn et Y. S. Song, "Bubble development in a polymeric resin under vacuum". *Polymer Engineering and Science*, vol. 52, n° 8, p. 1733-1739, 2012.
- [21] R. K. Upadhyay et E. W. Liang, "Consolidation of advanced composites having volatile generation", communication présentée à ASME Winter Annual Meeting, New Orleans, USA, 1993.
- [22] T. H. Hou, J. M. Bai et J. M. Baughman, "Processing and properties of a phenolic composite system". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 25, n° 5, p. 495-502, 2006.
- [23] J. G. Taylor, "Composites", dans *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato, Édité. Heidelberg: Springer 2010, p. 263-305.

- [24] V. Loisel-Shebib, "Fabrication par injection flexible de pièces coniques pour des applications aérospatiales", M.Sc., École Polytechnique Montréal, 2014.
- [25] B. De Parscau Du Plessix *et al.*, "Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material". *Journal of Composite Materials*, vol. 50, n°. 18, p. 2495-2505, 2016.
- [26] Specific Properties. (2017) [En ligne]. Disponible: <http://netcomposites.com/guide-tools/guide/introduction/material-comparison/>
- [27] J. P. Bailon et J. M. Dorlot, *Des matériaux*: Presses Internationales Polytechnique, 2000.
- [28] L. Pilato, "Resin chemistry", dans *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato, Éd. Heidelberg: Springer 2010, p. 41-91.
- [29] N. Kuentzer *et al.*, "Permeability characterization of dual scale fibrous porous media". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, n°. 11, p. 2057-2068, 2006.
- [30] P. J. Falzon, I. Herszberg et V. M. Karbhari, "Effects of compaction on the stiffness and strength of plain weave fabric RTM composites". *Journal of Composite Materials*, vol. 30, n°. 11, p. 1210-1247, 1996.
- [31] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites*: Taylor & Francis group, 2007.
- [32] P. Wang *et al.*, "Numerical and experimental analyses of resin infusion manufacturing processes of composite materials". *Journal of Composite Materials*, vol. 46, n°. 13, p. 1617-1631, 2012.
- [33] C. D. Rudd *et al.*, "Liquid Moulding Technologies - Resin Transfer Moulding, Structural Reaction Injection Moulding and Related Processing Techniques", éd: Woodhead Publishing.
- [34] J. S. Hayward et B. Harris, "Processing factors affecting the quality of resin transfer moulded composites". *Plastics and Rubber Processing and Applications*, vol. 11, n°. 4, p. 191-198, 1989.
- [35] T. M. Kruckenberg et R. Paton, *Resin Transfer Moulding for Aerospace Structures*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [36] M.-J. Landry, "Caractérisation morphologique et rhéologique du fini de surface de pièces fabriquées par RTM", M.Sc.A., École Polytechnique Montréal, 2005.

- [37] F. Trochu *et al.*, "RTM process simulation and optimization of composite fan blades reinforced by 3D woven fabrics", communication présentée à 24th Annual Technical Conference of the American Society for Composites, Newark, USA, 2009.
- [38] J. Renaud, "Préformage de tissus 3D interlock de carbone pour la fabrication de composites en injection flexible", Ph.D., École Polytechnique Montréal, 2016.
- [39] Autoclave Scheme. (2017) [En ligne]. Disponible: <http://www.airtechonline.com/?q=prepreg-autoclave>
- [40] M. R. Kamal et S. Sourour, "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure". *Polymer Engineering & Science*, vol. 13, n°. 1, p. 59-64, 1973.
- [41] G. M. Wu *et al.*, "Kinetics of the crosslinking reaction of nonionic polyol dispersion from terpene-maleic ester-type epoxy resin". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 111, n°. 1, p. 735-741, 2013.
- [42] M. Blanco *et al.*, "Mechanistic kinetic model of an epoxy resin cured with a mixture of amines of different functionalities". *Polymer*, vol. 46, n°. 19 SPEC. ISS., p. 7989-8000, 2005.
- [43] V. Achim, "Simulation pour l'aide à l'optimisation et fabrication intelligente des composites par injection sous renfort", Ph.D., École Polytechnique Montréal, 2009.
- [44] M. Ghaffari *et al.*, "The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an epoxy resin-glassflake nanocomposite". *Thermochimica Acta*, vol. 549, p. 81-86, 2012.
- [45] C. Garschke *et al.*, "Cure kinetics and viscosity modelling of a high-performance epoxy resin film". *Polymer Testing*, vol. 32, n°. 1, p. 150-157, 2013.
- [46] C. M. D. Hickey et S. Bickerton, "Cure kinetics and rheology characterisation and modelling of ambient temperature curing epoxy resins for resin infusion/VARTM and wet layup applications". *Journal of Materials Science*, vol. 48, n°. 2, p. 690-701, 2013.
- [47] C. S. Chern et G. W. Poehlein, "Kinetic model for curing reactions of epoxides with amines". *Polymer Engineering and Science*, vol. 27, n°. 11, p. 788-795, 1987.
- [48] E. Ruiz *et al.*, "Modeling of resin cure kinetics for molding cycle optimization", affiche présentée à the International Conference in Flow Processes in Composite Materials (FPCM'06), 2006.
- [49] T. A. Osswald et J. P. Hernández-Ortiz, *Polymer Processing: Modeling and Simulation*: Hanser Publishers, 2006.



- [50] N. C. Restrepo-Zapata, T. A. Osswald et J. P. Hernandez-Ortiz, "Modeling and analysis of cure kinetics of aliphatic epoxy resin with and without diffusion", communication présentée à 70th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Orlando, USA, 2012.
- [51] X. Sheng, M. Akinc et M. R. Kessler, "Cure kinetics of thermosetting bisphenol E cyanate ester". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 93, n°. 1, p. 77-85, 2008.
- [52] M. Ivankovic *et al.*, "Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, n°. 11, p. 3012-3019, 2003.
- [53] Q. Zheng *et al.*, "Use of WLF-like function for describing the nonlinear phase separation behavior of binary polymer blends". *Macromolecules*, vol. 34, n°. 24, p. 8483-8489, 2001.
- [54] J. H. Oh et D. G. Lee, "Cure cycle for thick glass/epoxy composite laminates". *Journal of Composite Materials*, vol. 36, n°. 1, p. 19-45, 2002.
- [55] G. Vazquez *et al.*, "Rheology of tannin-added phenol formaldehyde adhesives for plywood". *Holz als Roh - und Werkstoff*, vol. 60, n°. 2, p. 88-91, 2002.
- [56] T. S. Lundstrom et A. Holmgren, "Dissolution of voids during compression molding of SMC". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 29, n°. 12, p. 1826-1837, 2010.
- [57] J. R. Wood et M. G. Bader, "Void control for polymer-matrix composites (2): experimental evaluation of a diffusion model for the growth and collapse of gas bubbles". *Composites manufacturing*, vol. 5, n°. 3, p. 149-158, 1994.
- [58] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz et R. L. Scott, *Regular and related solutions: the solubility of gases, liquids, and solids*: Van Nostrand Reinhold Co., 1970.
- [59] H.-Y. Kwak et Y. W. Kim, "Homogeneous nucleation and macroscopic growth of gas bubble in organic solutions". *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 41, n°. 4-5, p. 757-767, 1998.
- [60] J. H. Han et C. D. Han, "Bubble nucleation in polymeric liquids. II. Theoretical considerations". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 28, n°. 5, p. 743-761, 1990.
- [61] N. H. Fletcher, "Van der Waals' equation and nucleation theory". *European Journal of Physics*, vol. 14, n°. 1, p. 29-35, 1993.

- [62] I. Kusaka, M. Talreja et D. L. Tomasko, "Beyond classical theory: Predicting the free energy barrier of bubble nucleation in polymer foaming". *AIChE Journal*, vol. 59, n° 8, p. 3042-3053, 2013.
- [63] M. Blander et J. L. Katz, "Bubble nucleation in liquids". *AIChE Journal*, vol. 21, n° 5, p. 833-848, 1975.
- [64] V. Talanquer et D. W. Oxtoby, "Nucleation of bubbles in binary fluids". *Journal of Chemical Physics*, vol. 102, n° 5, p. 2156-2156, 1995.
- [65] S. T. Lee et J. A. Biesenberger, "Fundamental study of polymer melt devolatilization. IV. Some theories and models for foam-enhanced devolatilization". *Polymer Engineering and Science*, vol. 29, n° 12, p. 782-790, 1989.
- [66] J. H. Han et C. D. Han, "Bubble nucleation in polymeric liquids. I. Bubble nucleation in concentrated polymer solutions". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 28, n° 5, p. 711-741, 1990.
- [67] K. I. Y. Kim, S. L. Kang et H. Y. Kwak, "Bubble nucleation and growth in polymer solutions". *Polymer Engineering and Science*, vol. 44, n° 10, p. 1890-1899, 2004.
- [68] S. Van Stralen et R. Cole, *Boiling Phenomena: Physicochemical and Engineering Fundamentals and Applications*: Hemisphere Publishing Corporation, 1979.
- [69] A. L. Yarin *et al.*, "Bubble nucleation during devolatilization of polymer melts". *AIChE Journal*, vol. 45, n° 12, p. 2590-2605, 1999.
- [70] V. Talanquer, C. Cunningham et D. W. Oxtoby, "Bubble nucleation in binary mixtures: A semiempirical approach". *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, n° 15, p. 6759-6762, 2001.
- [71] V. Talanquer et D. W. Oxtoby, "Dynamical density functional theory of gas-liquid nucleation". *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, n° 7, p. 5190-5190, 1994.
- [72] X. C. Zeng et D. W. Oxtoby, "Binary homogeneous nucleation theory for the gas-liquid transition. A nonclassical approach". *Journal of Chemical Physics*, vol. 95, n° 8, p. 5940-5940, 1991.
- [73] E. Keshmirizadeh *et al.*, "A new theory for polymer/solvent mixtures based on hard-sphere limit". *European Polymer Journal*, vol. 39, n° 6, p. 1141-1150, 2003.
- [74] The Lennard Jones Potential. (2017) [En ligne]. Disponible: <http://www.atomsinmotion.com/book/chapter5/md>

- [75] G. Galliero, "Thermodiffusion dans les fluides de Lennard-Jones par dynamique moléculaire", Ph.D., Université Bordeaux I, France, 2003.
- [76] Y. Ledru *et al.*, "Coupled visco-mechanical and diffusion void growth modelling during composite curing". *Composites Science and Technology*, vol. 70, n°. 15, p. 2139-2145, 2010.
- [77] Y. Ledru, "Étude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques", Ph.D., Institut national polytechnique de Toulouse, France, 2009.
- [78] L. Hailemariam, M. Okos et O. Campanella, "A mathematical model for the isothermal growth of bubbles in wheat dough". *Journal of Food Engineering*, vol. 82, n°. 4, p. 466-477, 2007.
- [79] R. S. Parnas *et al.*, "The interaction between microscopic and macroscopic flow in rtm preforms". *Composite Structures*, vol. 27, n°. 1-2, p. 93-107, 1994.
- [80] R. S. Parnas et S. M. Walsh, "Vacuum-assisted resin transfer molding model". *Polymer Composites*, vol. 26, n°. 4, p. 477-485, 2005.
- [81] V. Frishfelds et T. S. Lundstrom, "Influence of flow-induced deformations of fabrics on the formation and transport of bubbles during liquid moulding processes". *Mechanics of Composite Materials*, vol. 47, n°. 2, p. 1-12, 2011.
- [82] T. S. Lundstrom et B. R. Gebart, "Influence from process parameters on void formation in resin transfer molding". *Polymer Composites*, vol. 15, n°. 1, p. 25-33, 1994.
- [83] T. S. Lundstrom, "Measurement of void collapse during resin transfer moulding". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 28, n°. 3, p. 201-214, 1997.
- [84] M. Yang *et al.*, "Research development in void formation mechanism and elimination method during RTM process", communication présentée à ICSBM, Guangzhou, China, 2011.
- [85] Z. Fu *et al.*, "Influence of solvent type on porosity structure and properties of polymer separator for the Li-ion batteries". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013.
- [86] F. LeBel *et al.*, "Experimental characterization by fluorescence of capillary flows in dual-scale engineering fabrics". *Textile Research Journal*, vol. 83, n°. 15, p. 1634-59, 2013.
- [87] L. Pilato, "Phenolic resins: 100 Years and still going strong". *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, n°. 2, p. 270-277, 2013.

- [88] J. Lo *et al.*, "The effect of process parameters on volatile release for a benzoxazine-epoxy RTM resin". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 84, p. 326-335, 2016.
- [89] M. Anders *et al.*, "Eliminating volatile-induced surface porosity during resin transfer molding of a benzoxazine/epoxy blend". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 84, p. 442-454, 2016.
- [90] M. Afendi, W. M. Banks et D. Kirkwood, "Bubble free resin for infusion process". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, n°. 6, p. 739-746, 2005.
- [91] J. J. Gangloff, W. R. Hwang et S. G. Advani, "Characterization of bubble mobility in channel flow with fibrous porous media walls". *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 60, p. 76-86, 2014.
- [92] C. H. Shih et L. J. Lee, "Analysis of void removal in liquid composite molding using microflow models". *Polymer Composites*, vol. 23, n°. 1, p. 120-131, 2002.
- [93] J. J. Gangloff, C. Daniel et S. G. Advani, "A model of two-phase resin and void flow during composites processing". *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 65, p. 51-60, 2014.
- [94] N. Kuentzer *et al.*, "Correlation of void distribution to VARTM manufacturing techniques". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, n°. 3, p. 802-813, 2007.
- [95] N. Patel et L. J. Lee, "Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part II: model development and implementation". *Polymer Composites*, vol. 17, n°. 1, p. 104-114, 1996.
- [96] J. L. Kardos, M. P. Dudukovic et R. Dave, "Void growth and resin transport during processing of thermosetting Matrix composites". *Advances in Polymer Science*, vol. 80, p. 101-123, 1986.
- [97] J. L. Kardos, R. Dave et M. P. Dudukovic, "Voids in composites", communication présentée à Manufacturing International '88, Atlanta, United States, 1988.
- [98] L. K. Grunenfelder et S. R. Nutt, "Void formation in composite prepreps - Effect of dissolved moisture". *Composites Science and Technology*, vol. 70, n°. 16, p. 2304-2309, 2010.

- [99] S. Lundstrom et R. Gebart, "Influence from process parameters on void formation in resin transfer molding". *Polymer Composites*, vol. 15, n°. 1, p. 25-33, 1994.
- [100] M. Anders, J. Lo et S. R. Nutt, "Development of a Process Window for Minimizing Volatile-Induced Surface Porosity in the Resin Transfer Molding of a Benzoxazine/Epoxy Blend". *SAMPE Journal*, vol. 52, n°. 1, p. 44-55, 2016.
- [101] C. Pupin *et al.*, "Porosity control by process parameters", communication présentée à 20<sup>th</sup> ICCM, Copenhagen, Denmark, 2015.
- [102] S. Ghose *et al.*, "High Temperature VARTM of Phenylethynyl Terminated Imides". *High Performance Polymers*, vol. 21, n°. 5, p. 653-672, 2009.
- [103] S. Christensen et M. A. Walker, "Resin transfer molding of composite materials that emit volatiles during processing", 1997.
- [104] P. N. Clark et V. M. Karbhari, "Resin degassing affects on air solubility in epoxy", communication présentée à SAMPE, Long Beach, United States, 2006.
- [105] A. Arias *et al.*, "Desorption behavior of volatile organic compounds in polyphasic epoxy thermoset systems". *Provisoire*, 2017.
- [106] E. Ruiz et C. Billotte, "Predicting the cure of thermosetting polymers: The isoconversion map". *Polymer Composites*, vol. 30, n°. 10, p. 1450-1457, 2009.
- [107] E. Ruiz et F. Trochu, "Thermomechanical Properties during Cure of Glass-Polyester RTM Composites: Elastic and Viscoelastic Modeling". *Journal of Composite Materials*, vol. 39, n°. 10, p. 881-916, 2005.
- [108] ESI. PAM-RTM
- [109] H. L. Frisch, "Sorption and transport in glassy polymers - A review ". *Polymer Engineering and Science*, vol. 20, n°. 1, p. 2-13, 1978.
- [110] A. J. J. Van Der Zanden, "An iterative procedure to obtain the concentration dependency of the diffusion coefficient from the space-averaged concentration vs time". *Chemical Engineering Science*, vol. 53, n°. 7, p. 1397-1404, 1998.
- [111] M. L. Costa, S. F. M. d. Almeida et M. C. Rezende, "The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates". *Composites Science and Technology*, vol. 61, n°. 14, p. 2101-2108, 2001.

- [112] M. R. Wisnom, T. Reynolds et N. Gwilliam, "Reduction in interlaminar shear strength by discrete and distributed voids". *Composites Science and Technology*, vol. 56, n°. 1, p. 93-101, 1996.
- [113] S. F. M. de Almeida et Z. d. S. N. Neto, "Effect of void content on the strength of composite laminates". *Composite Structures*, vol. 28, n°. 2, p. 139-148, 1994.
- [114] A. R. Chambers *et al.*, "The effect of voids on the flexural fatigue performance of unidirectional carbon fibre composites developed for wind turbine applications". *International Journal of Fatigue*, vol. 28, n°. 10, p. 1389-1398, 2006.
- [115] T. S. Lundstrom, "Void formation in RTM". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 12, n°. 12, p. 1339-1349, 1993.
- [116] C. Pupin *et al.*, "Formation and suppression of volatile-induced porosities in an RTM epoxy resin". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 94, p. 146-157, 2017.
- [117] I. Merdas, F. Thominet et J. Verdu, "Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 77, n°. 7, p. 1439-1444, 2000.
- [118] G. Palardy *et al.*, "Numerical simulations for class A surface finish in resin transfer moulding process". *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, n°. 2, p. 819-824, 2012.
- [119] M. Natali, J. Kenny et L. Torre, "Phenolic matrix nanocomposites based on commercial grade resins: Synthesis and characterization". *Composites Science and Technology*, vol. 70, n°. 4, p. 571-577, 2010.
- [120] CureKinetics. [En ligne]. Disponible: <http://ruizaero.com/products/>
- [121] D. Ramirez, G. Gómez et F. Jaramillo, "Gel time and polymerization kinetics of unsaturated polyester resin/clay montmorillonite nanocomposites". *Polymer Composites*, vol. 36, n°. 10, p. 1931-1940, 2015.
- [122] H. H. Winter, "Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the  $G' - G''$  crossover?". *Polymer Engineering & Science*, vol. 27, n°. 22, p. 5, 1987.
- [123] J. M. Wasikiewicz et S. G. Yeates, "Determination of gel point of epoxy thermosets via electric resistance measurements". *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 295, n°. 6, p. 511-514, 2010.
- [124] G. Marque, "Absorption de l'eau par les polymères", Laboratoire des matériaux organiques aux propriétés spécifiques, Université de Savoie, 2009.

- [125] R. Wimmer, O. Klausler et P. Niemz, "Water sorption mechanisms of commercial wood adhesive films". *Wood Science and Technology*, vol. 47, n°. 4, p. 763-775, 2013.
- [126] C. Pupin *et al.*, "Predicting porosity formation in phenolic resins for RTM manufacturing: The porosity map". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 100, p. 294-304, 2017.
- [127] C. Pupin *et al.*, "Modelling of void growth/reduction during curing of an RTM epoxy resin" non publié (soumis).
- [128] C. Pupin *et al.*, "Étude de la formation de porosités d'origine chimique en RTM et développement d'outils de prévision", communication présentée à Colloque étudiant du CREPEC, Montréal, 2017.
- [129] C. Pupin *et al.*, "Modelling of void growth/reduction during curing of an RTM epoxy resin", communication présentée à CANCOM, Ottawa, Canada, 2017.
- [130] C. Pupin *et al.*, "Formation and dissolution of VOCs during curing of an RTM epoxy resin", affiche présentée à 11ème colloque annuel du CREPEC, Montréal, Canada, 2017.
- [131] C. Pupin *et al.*, "Modelling of void growth/reduction during curing of an RTM epoxy resin", affiche présentée à Colloque étudiant du CREPEC, Montréal, Canada, 2017.

## **ANNEXE A – SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA POLYMÉRISATION DANS LE MOULE DE LABORATOIRE RTM**

### **A.1 Objectif de la modélisation**

Les réactions de polymérisation sont des réactions exothermiques et les résines thermodurcissables sont très mauvaises conductrices de chaleur. Il en résulte une hétérogénéité de la température au sein de la résine lorsqu'elle polymérise dans le moule de laboratoire RTM présenté à l'article 1. Ceci induit également une hétérogénéité du taux de conversion au sein de la résine au cours de la cuisson. Par ailleurs, il n'a pas été possible de mettre des thermocouples à l'intérieur de la cavité du moule pour mesurer la température de la résine. Le contrôle en température du moule se fait donc à l'aide d'un thermocouple placé dans la paroi inférieure du moule comme indiqué à la Figure 4-2. Afin d'avoir une valeur plus précise de la température en tout point de la résine, une simulation de polymérisation de la résine a été faite pour chacun des essais concernant la résine époxy à l'aide du logiciel PAM-RTM®. Par la suite les taux de conversions correspondants peuvent être calculés avec le modèle de cinétique de polymérisation défini par l'équation (4.1).

### **A.2 Modélisation géométrique**

Le moule est composé de trois parties métalliques principales et deux vitres. Afin de simplifier le modèle et minimiser les temps de calcul, les trois parties métalliques ont été modélisées en une seule partie et seule la vitre trempée (celle de la cavité) a été modélisée. L'évent et le port d'injection n'ont pas été modélisés. Par ailleurs l'influence des joints et filets est considérée comme négligeable sur les transferts thermiques, ils ne sont donc pas modélisés. En conséquence, le modèle comprend trois parties : le moule, la vitre et la résine (voir Figure A-1). Le moule comprend deux plans de symétrie donc le calcul est effectué sur seulement un quart du moule.



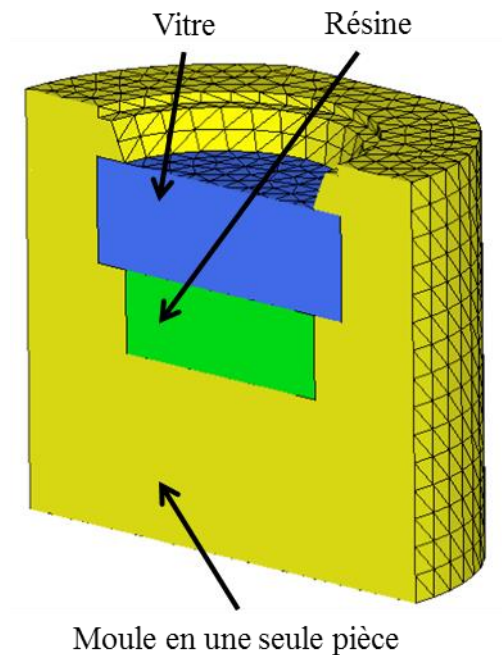


Figure A-1 : Vue en coupe du modèle géométrique du moule dans PAM-RTM®

### A.3 Propriétés thermiques et conditions aux limites

Les valeurs des propriétés thermiques des matériaux utilisés dans le modèle numérique sont indiquées dans le Tableau A-1.

Tableau A-1 : Propriétés thermiques des matériaux du modèle numérique PAM-RTM®

Matériau	Conductivité (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Chaleur massique (J.Kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Acier	45	460
Vitre	1	400
Résine	Confidentiel	Confidentiel

La localisation des sept conditions aux limites du modèle numérique est indiquée à la Figure A-3 et les valeurs correspondantes sont indiquées dans le Tableau A-2. Le moule est chauffé à l'aide d'une ceinture chauffante. Celle-ci est ouverte au niveau des méplats du moule afin d'avoir un accès aux ports d'injection et d'évent comme illustré à la Figure A-2. Par conséquent, une condition de température est imposée dans les zones de contact entre la ceinture chauffante et le moule et une condition de convection naturelle est imposée au niveau des méplats. La température imposée pour la simulation est celle qui a été mesurée avec le thermocouple inséré dans la paroi du moule pendant le cycle de cuisson que l'on souhaite simuler. Afin de tenir compte de la deuxième vitre sur la partie supérieure du moule, une convection équivalente a été définie afin de prendre en compte la thermique globale de l'ensemble vitre trempée/lame d'air/vitre supérieure. Afin d'ajuster la valeur de cette convection équivalente, un thermocouple a été placé sur la vitre trempée, dans la lame d'air, comme on peut le voir Figure A-4. Une fois le thermocouple placé, la vitre supérieure a été remise en place pour être dans les mêmes conditions que pour les plans expérimentaux décrits au chapitre 3. Une rampe de température suivie d'une isotherme a été appliquée au moule. Par la suite, différentes simulations ont été faites dans les mêmes conditions afin d'ajuster le paramètre de convection équivalente en faisant coïncider les températures simulées des deux nœuds adjacents au thermocouple collé sur la vitre. La Figure A-5 présente la comparaison entre les températures mesurées expérimentalement et les températures simulées. On observe une très bonne concordance que cela soit en régime transitoire (Figure A-6) ou en régime permanent (Figure A-7), indiquant que la valeur de la condition limite équivalente a été choisie judicieusement.

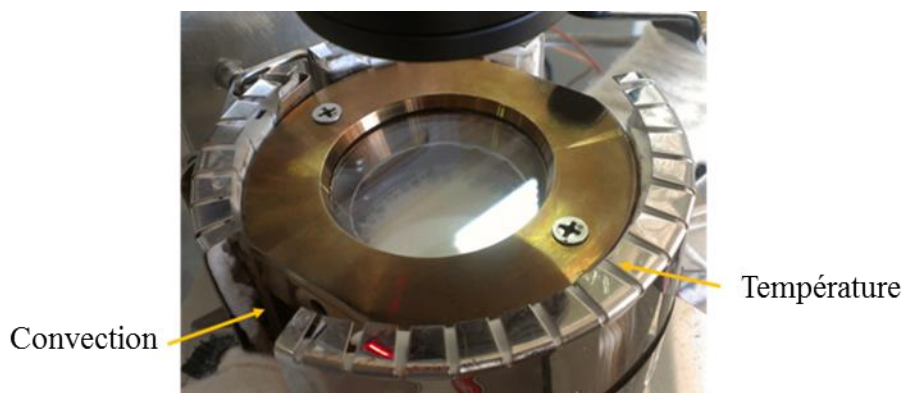


Figure A-2 : Moule RTM de laboratoire inséré dans la ceinture chauffante qui permet la régulation thermique

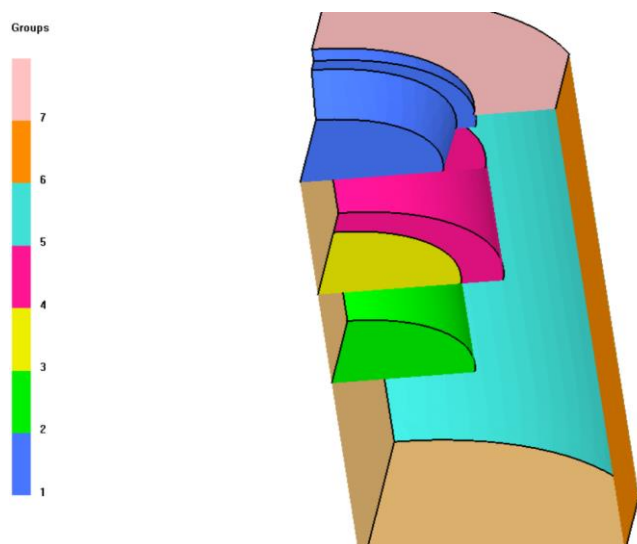


Figure A-3 : Localisation des conditions aux limites

Tableau A-2 : Valeurs des conditions aux limites du modèle numérique PAM-RTM®

Conditions aux limites	Valeur
(1) Convection équivalente vitre supérieure	9 W/m <sup>2</sup> .K
(2) Résistance de contact – résine/acier	0.002 m <sup>2</sup> .K/W
(3) Résistance de contact – résine/vitre	0.002 m <sup>2</sup> .K/W
(4) Résistance de contact – acier/vitre	0.005 m <sup>2</sup> .K/W
(5) Température paroi	Rampe et isotherme
(6) Convection méplat	8 W/m <sup>2</sup> .K
(7) Convection acier bordure vitre supérieure	8 W/m <sup>2</sup> .K

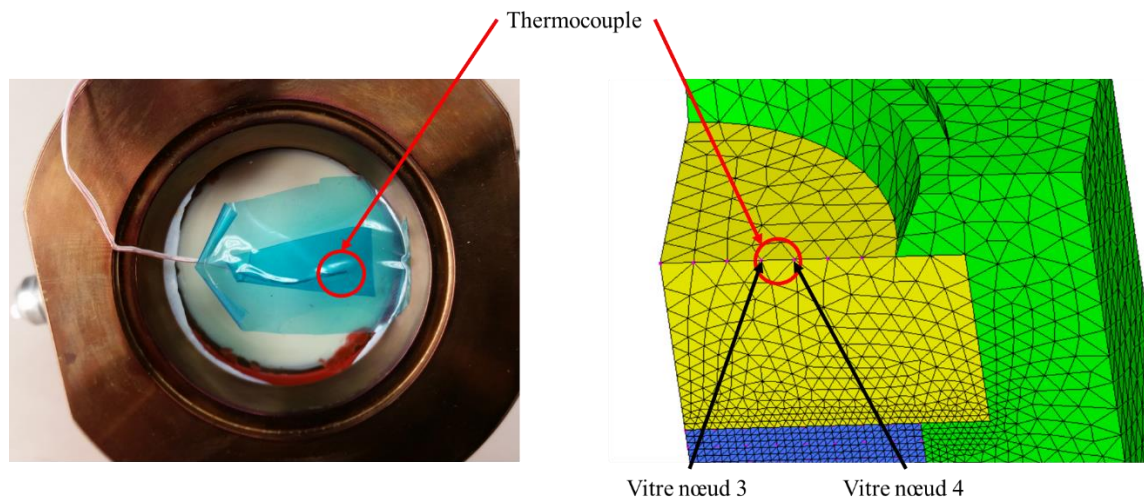


Figure A-4 : Localisation du thermocouple sur le moule et des nœuds correspondants dans le modèle numérique

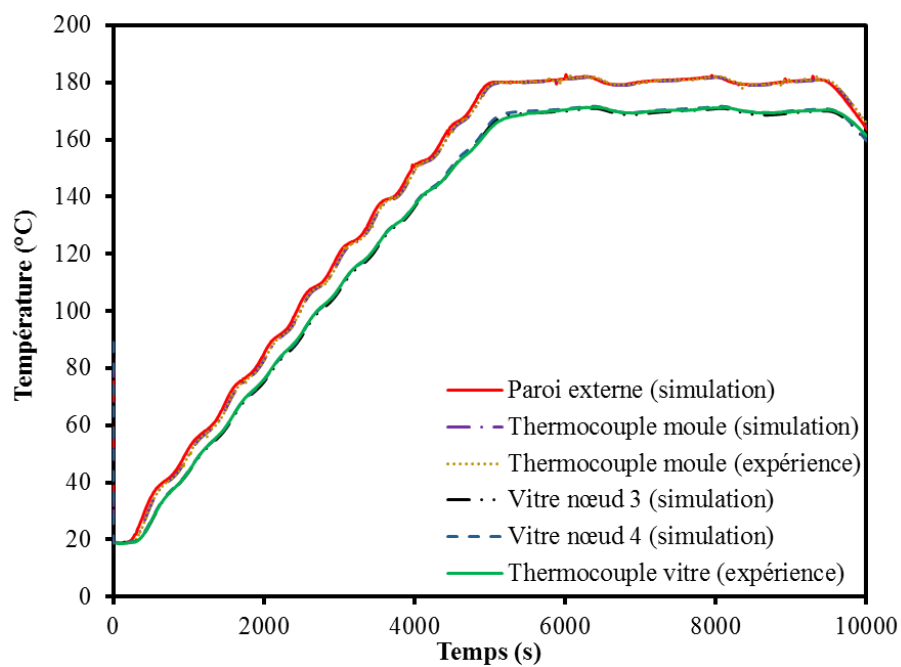


Figure A-5 : Comparaison des températures entre expérience et simulation pour le thermocouple de contrôle du moule et le thermocouple d'ajustement placé sur la vitre

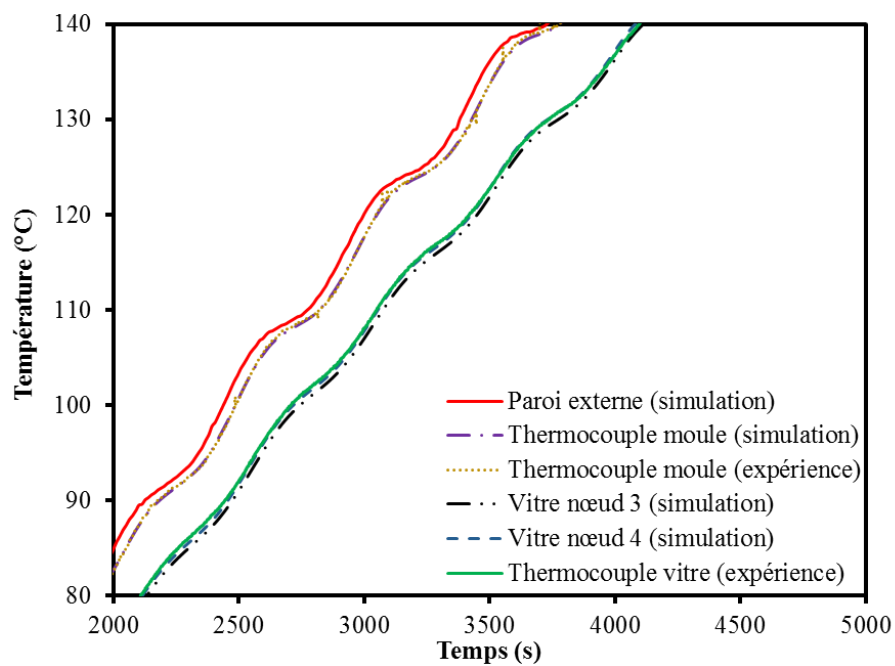


Figure A-6 : Comparaison des températures entre expérience et simulation pour le régime transitoire

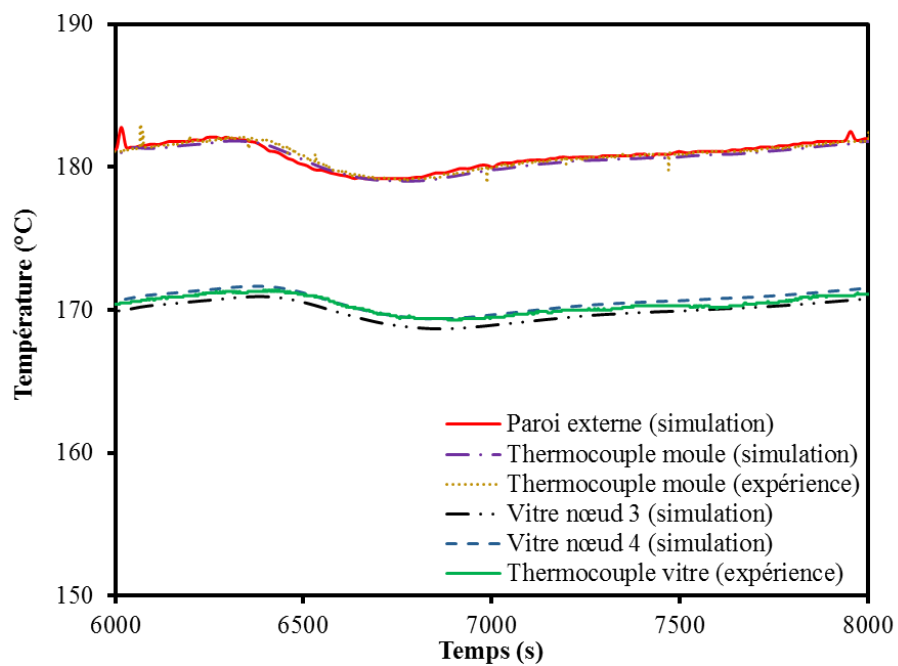


Figure A-7 : Comparaison des températures entre expérience et simulation pour le régime permanent

## ANNEXE B – ANALYSE D'IMAGES

### B.1 Mesure des rayons de porosité (résine époxy)

La Figure B-1 montre une image type à analyser. Dans le chapitre 3, les bulles sont noircies et comptées manuellement. Par la suite le logiciel Matlab<sup>®</sup> est utilisé pour déterminer le nombre de pixels sur le rayon et par conséquent la valeur métrique du rayon. La mesure de quelques images au cours de la polymérisation était suffisante pour les objectifs de ce chapitre. Dans le chapitre 4, il était nécessaire d'avoir d'une part pour être sûr de ne pas manquer des phénomènes liés au changement de pression en cours de polymérisation et d'autre part pour faciliter l'identification des paramètres du modèle. Il a donc été décidé d'automatiser au complet à l'aide de Matlab<sup>®</sup> la mesure du rayon moyen lors de la polymérisation. Les difficultés de cette tâche étaient de :

- détecter les bulles (différence de contraste faible entre une zone avec bulle ou sans bulle)
- avoir un programme robuste malgré les changements de luminosité dans l'atelier au cours d'un même essai
- gérer la présence de morceaux de joints (silicone) arrachés par extrusion et par la suite présents en surface de la cavité

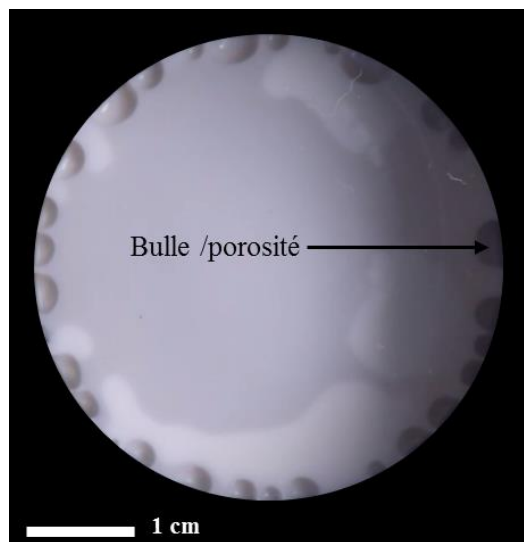


Figure B-1 : Bulles/porosités formées lors de la cuisson dans le moule RTM de laboratoire

La première étape consiste à passer de coordonnées polaires (la surface du moule étant un cercle) à des coordonnées cartésiennes (voir Figure B- 2). La distance entre le bord du moule et le bord de la bulle suivant le rayon de la cavité est conservée lors de cette transformation. Les changements de luminosité importants au cours de la vidéo rendent impossible l'utilisation classique d'un passage en niveau de gris pour ensuite choisir un seuil permettant de classer les pixels dans les catégories « bulle » ou « pas bulle ». Dans ce cas-ci, on calcule à chaque pas de temps et pour chaque ligne de pixels une moyenne pour chacune des composantes RGB qui permet de constituer le vecteur 1x3 RGBmoy. Afin de garder une moyenne locale, celle-ci est faite sur seulement une partie restreinte de la largeur du moule. Par ailleurs, les pixels qui sont dans les bulles ne doivent pas être pris en compte dans le calcul de la moyenne. Pour ce faire, le premier pixel servant à calculer la moyenne est pris un peu au-delà du rayon final de la plus grande bulle.

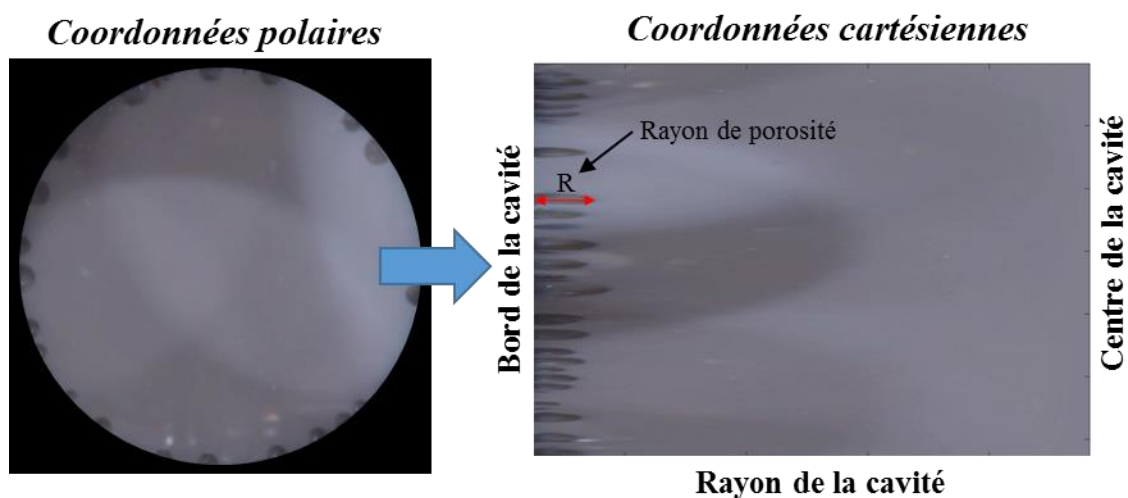


Figure B- 2 : Illustration du passage de l'image en coordonnées polaires à l'image en coordonnées cartésiennes

La zone servant à calculer la moyenne est illustrée sur la Figure B-3. Chaque pixel de l'image est désigné par  $P(i, j)$ ,  $i$  étant la ligne de l'image et  $j$  la colonne de l'image. On attribue à chaque  $P(i, j)$  son vecteur 1x3 dont les composantes sont les valeurs RGB. Afin d'augmenter le contraste de

l'image, on calcule pour chaque  $P(i, j)$  la distance  $D(i, j)$  entre le vecteur RGB et le vecteur RGBmoy correspondant à sa ligne  $i$  et définie par :

$$D(i, j) = \sqrt{(R - R_{moy})^2 + (G - G_{moy})^2 + (B - B_{moy})^2} = \sqrt{\Delta R^2 + \Delta G^2 + \Delta B^2} \quad (8.1)$$

Cette distance va être faible pour les pixels qui sont dans la catégorie « pas bulle » contrairement aux pixels de la catégorie « bulles ». Les teintes analysées étant dans les tons blancs, on peut considérer que les écarts pour les 3 composantes RGB vont être du même ordre, c'est-à-dire :

$$\Delta R \sim \Delta G \sim \Delta B \quad (8.2)$$

On peut donc en déduire :

$$D(i, j) \sim \Delta R \sqrt{3} \quad (8.3)$$

Par conséquent, en construisant une matrice dans laquelle chaque élément  $P(i, j)$  est représenté par  $D(i, j)$ , on construit une image Matlab® en niveau de gris avec un contraste augmenté comme présenté Figure B-3.

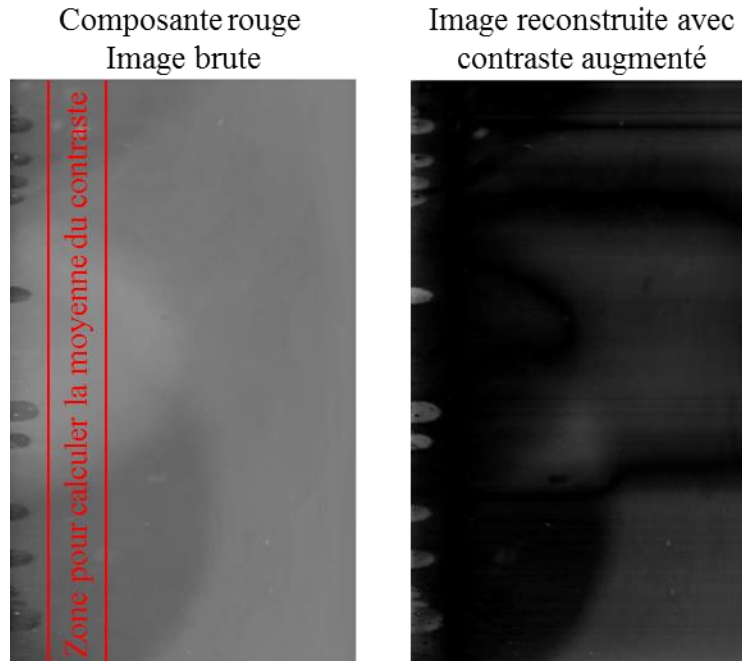


Figure B-3 : Augmentation du contraste de l'image par calcul de la norme entre le contraste dans la bulle et le contraste moyen



Une fois une image avec un contraste satisfaisant obtenue, il faut mesurer le rayon pour chaque porosité. Comme indiqué précédemment, la valeur du rayon de porosité, c'est-à-dire la distance du bord de la cavité au bord de la porosité suivant le rayon de la cavité, est conservée lors du passage des coordonnées polaires aux coordonnées cartésiennes. En coordonnées cartésiennes, le rayon correspond à la valeur maximale entre le bord de la cavité et le bord de la porosité suivant une ligne de pixels horizontaux, comme illustré à la Figure B-4. Pour chaque ligne de pixels, la valeur  $D$  associée à chaque pixel est comparée à un seuil fixé, de la droite vers la gauche de l'image. Lorsque  $D$  devient supérieur à ce seuil, on considère que le pixel correspondant est sur le bord de la porosité/bulle. La distance entre ce pixel détecté et le bord de la cavité est considérée comme le rayon de la bulle. Cette distance est représentée par la courbe bleue sur la Figure B-5. Le rayon de chaque porosité, c.-à-d. la valeur maximale entre le bord de cavité et le bord de la porosité, est détecté lorsque l'on passe d'un front montant à un front descendant comme illustré à la Figure B-5. Pour chaque rayon détecté, la teinte moyenne est calculée à partir des pixels qui composent le rayon de la porosité. Si la teinte est proche de la teinte du joint (orange), le rayon n'est pas comptabilisé comme indiqué à la Figure B-5.

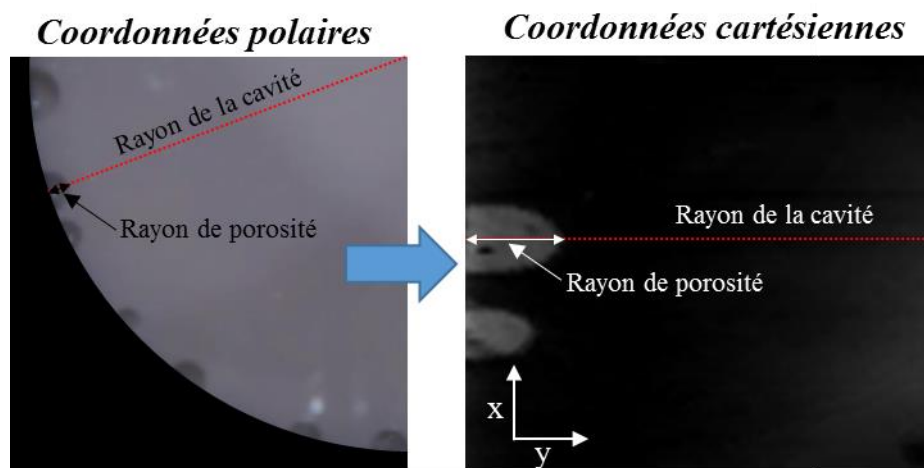


Figure B-4 : Localisation du rayon de porosité en coordonnées cartésiennes

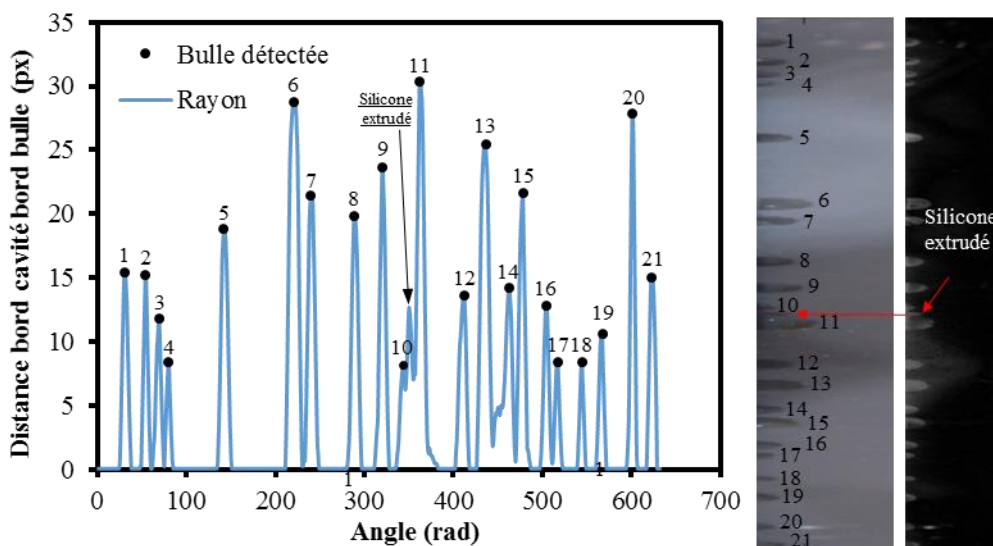


Figure B-5 : Détection et mesure des rayons des bulles/porosités à un instant  $t$

Le rayon de chaque porosité est considéré très inférieur au rayon de la cavité, par conséquent, on fait l'hypothèse que chaque porosité est un quart de sphère. Par conséquent, le volume de chaque porosité est calculé par la formule :

$$V = \frac{1}{3} \pi R^3 \quad (8.4)$$

où  $V$  est le volume de la porosité et  $R$  son rayon. La Figure B-6 présente le volume total de porosités pour l'essai DoE2-S1 décrit à la section 4.4.4.2. Le volume total de la mesure manuelle (points noirs) a été calculé en mesurant le rayon avec la méthode décrite à la section 0 et en calculant le volume de chaque porosité d'après l'hypothèse du quart de boule. La courbe bleue présente le résultat du programme Matlab®. Le décrochement observé autour de 75 min est dû au décollement de la résine de la vitre. Ce décollement est lié au retrait de la résine. Celui-ci induit un changement fort dans les contrastes de la vidéo et le seuil choisi pour déterminer si un pixel est dans ou en dehors d'une porosité n'est plus valable. Il est à noter que cela arrive à des taux de conversion supérieurs à 90%.

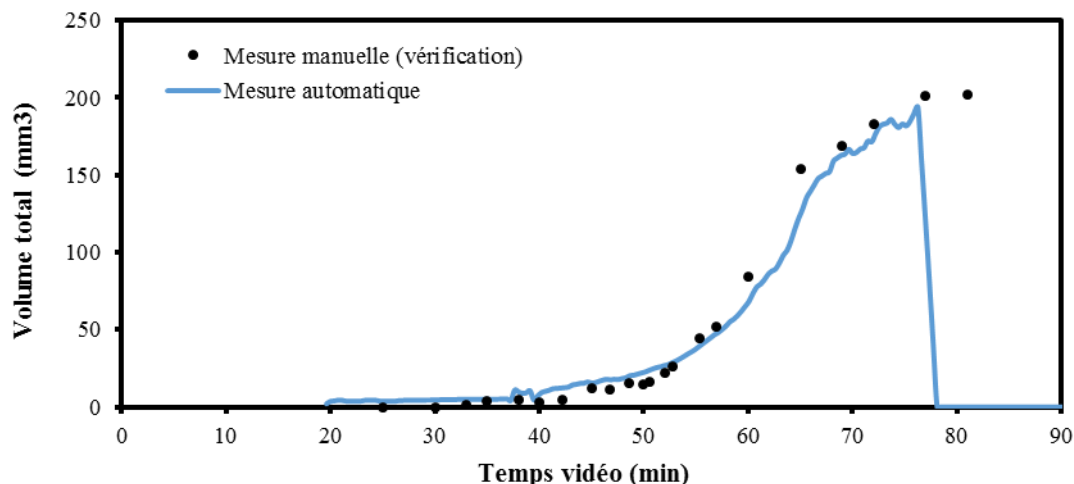


Figure B-6 : Comparaison du volume total de porosités en cours de polymérisation entre la mesure manuelle et la mesure automatique Matlab<sup>®</sup> pour l'essai DoE2-S1

## B.2 Détermination du début de formation des porosités (résine phénolique)

Comme indiqué à la section 6.5.4, il a été observé visuellement que l'opacification de la résine en cours de polymérisation coïncide avec la formation des porosités. Cependant, l'observation visuelle ne permet pas de déterminer avec suffisamment de précision le début de cette opacification. Par contre, pour chaque essai réalisé, on observe une augmentation de la « valeur » dans la fenêtre temporelle de début d'opacification déterminée visuellement. Cette « valeur » est une composante du système de gestion des couleurs informatique TSV présenté Figure B-7 (Teinte Saturation Valeur). Une augmentation de la valeur de 5% a été choisie comme le moment critique, c'est-à-dire le moment d'apparition des défauts, comme indiqué à la Figure B-8.

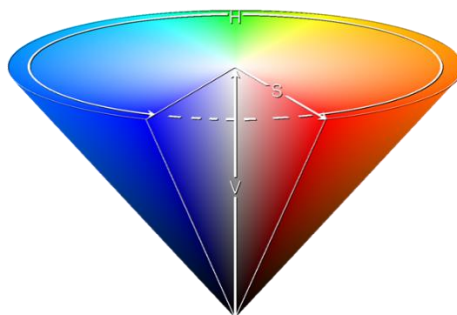


Figure B-7 : Représentation conique de l'espace TSV (Wikipédia : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Teinte\\_Saturation\\_Valeur](https://fr.wikipedia.org/wiki/Teinte_Saturation_Valeur))

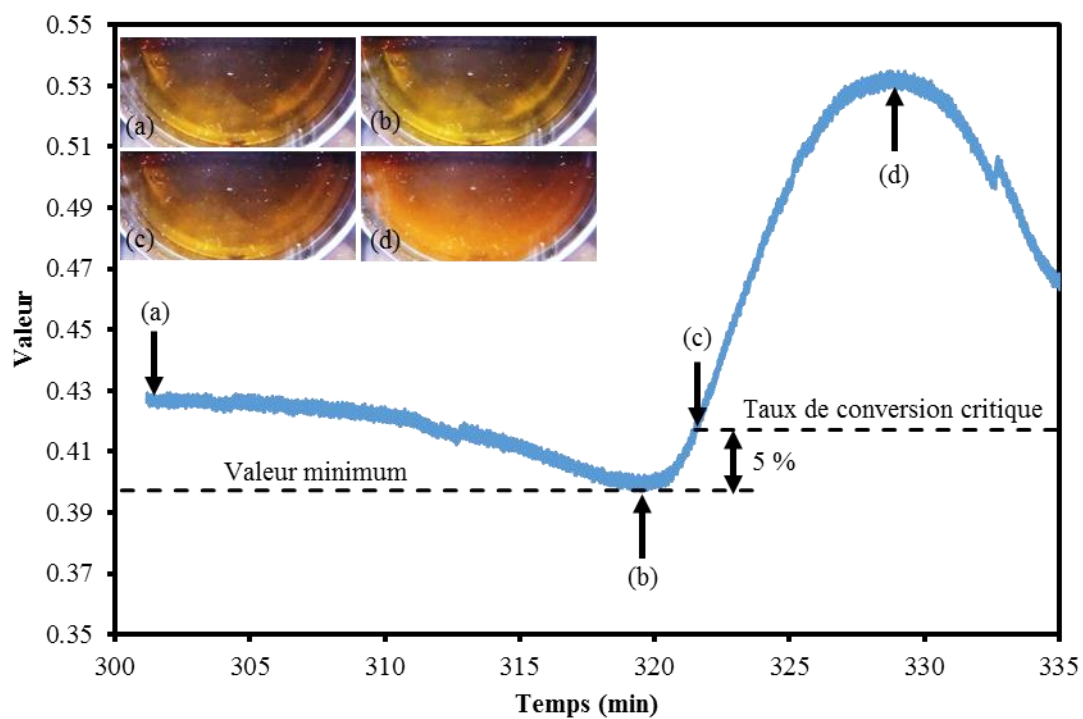


Figure B-8 : Augmentation locale de la valeur (brillance) permettant de déterminer le début de formation des porosités

### **B.3 Détermination du taux de porosité surfacique (résine phénolique)**

Afin d'avoir des surfaces représentatives pour la mesure des taux de porosité résiduels des échantillons polymérisés et polis suivant les conditions décrites aux sections 6.4.4 et 6.5.5, une image de grande dimension a été reconstituée à partir de plusieurs images faites au microscope optique pour chaque échantillon (voir Figure B-9). Ensuite, chaque image a été post-traitée avec un code Matlab<sup>®</sup> afin de quantifier la porosité résiduelle sur chaque surface polie. Le post-traitement consiste à choisir une zone rectangulaire dans l'image reconstituée (voir Figure B-10(b)), à convertir l'image en une image binaire par seuillage (voir Figure B-10(c)) et à sélectionner les porosités par discrimination sur la taille (voir Figure B-10(d)). Ceci permet d'éliminer les rayures ou défauts provoqués par le polissage. Enfin, la porosité résiduelle a été calculée en faisant le ratio entre la zone rectangulaire sélectionnée et la somme des zones de porosités. Afin de vérifier l'homogénéité des taux de porosité mesurés, l'opération a été répétée 10 fois pour chaque échantillon avec des zones d'analyse de différentes tailles comme illustré à la Figure B-11.

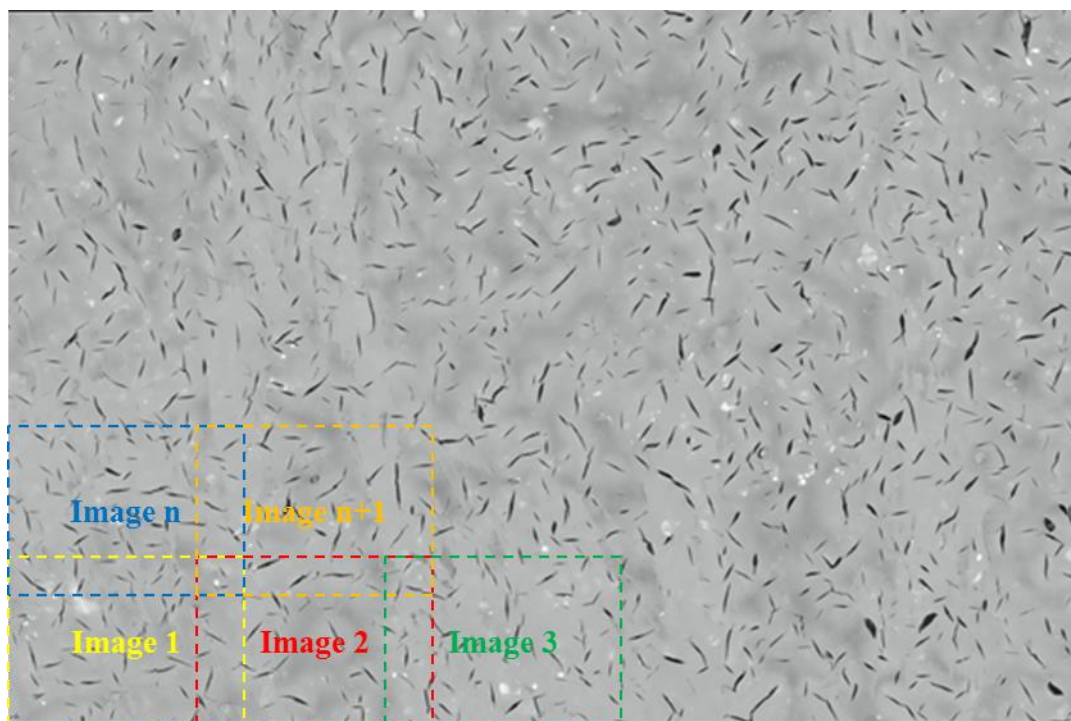


Figure B-9 : Reconstitution d'une surface de de grande dimension à partir d'images faites au microscope optique

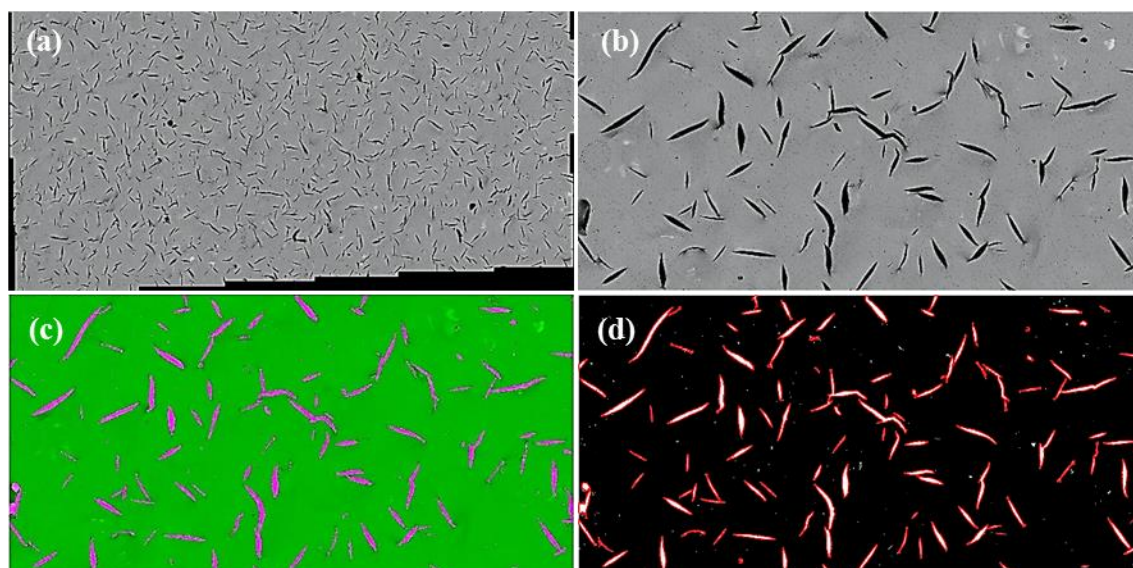


Figure B-10 : Analyse Matlab® avec l'image originale reconstituée (a), la surface sélectionnée pour analyse (b), le résultat de la binarisation (c) et les surfaces considérées comme des défauts (d)



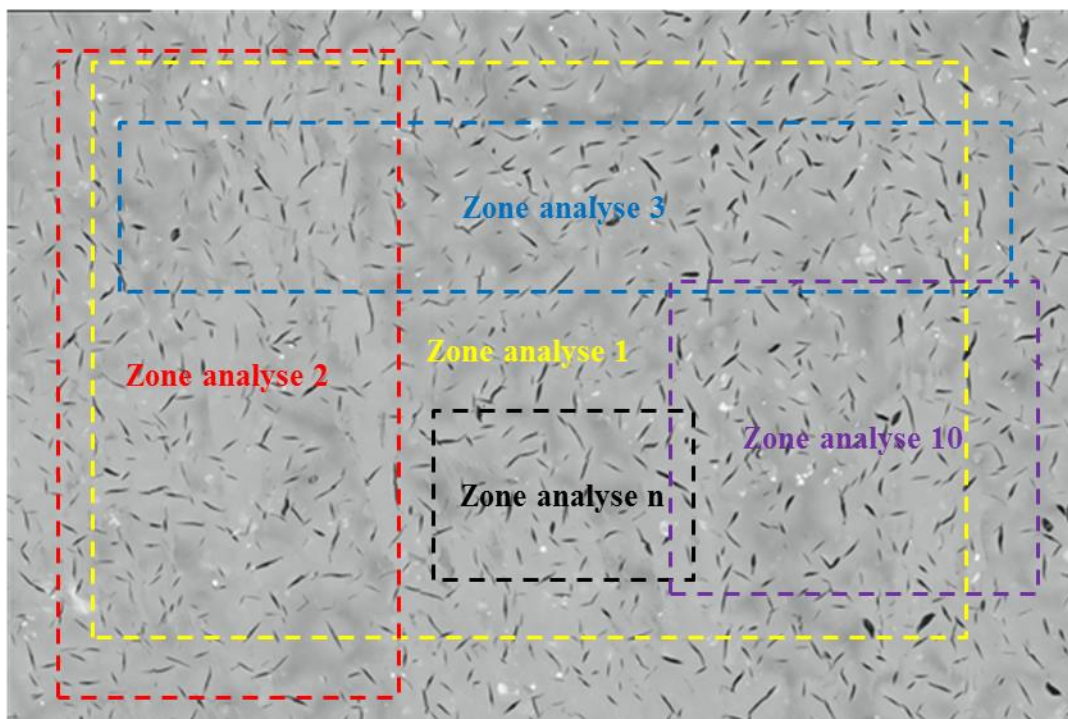


Figure B-11 : Illustration de la sélection des zones d'analyse aléatoires dans une image reconstituée

## ANNEXE C – ÉCHÉANCIER

Ce travail de thèse a été effectué entre janvier 2013 et juillet 2017. La Figure C-1 présente les principales tâches effectuées entre 2013 et 2017. Les tâches effectuées en marge de ce travail de thèse ne sont pas incluses dans cet échéancier.

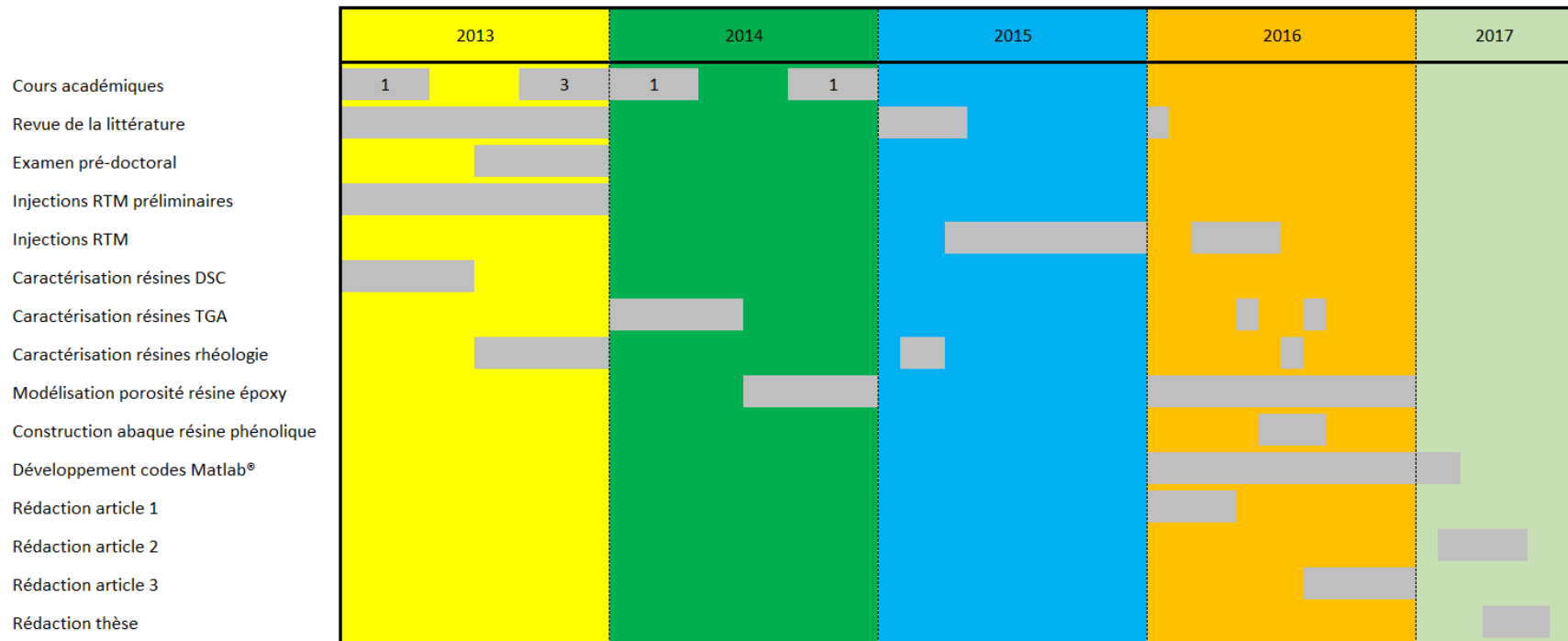


Figure C-1 : Échéancier des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse