



HAL
open science

Analyse du comportement du PEEK dans le procédé de fabrication de composites structuraux par thermo-compression

Emeline Bessard, Olivier de Almeida, Gérard Bernhart

► To cite this version:

Emeline Bessard, Olivier de Almeida, Gérard Bernhart. Analyse du comportement du PEEK dans le procédé de fabrication de composites structuraux par thermo-compression. *Matériaux* 2010, Oct 2010, Nantes, France. 7 p. hal-01771348

HAL Id: hal-01771348

<https://hal.science/hal-01771348>

Submitted on 23 Feb 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Analyse du comportement du PEEK dans le procédé de fabrication de composites structuraux par thermo-compression

Emeline Bessard^a, Olivier De Almeida^a, Gérard Bernahrt^a

^a Université de Toulouse ; INSA, UPS, Mines Albi, ISAE ; ICA (Institut Clément Ader); Campus Jarlard, F-81013 Albi cedex 09, France
Ecole des Mines Albi, Campus Jarlard, F-81013 Albi, France

RESUME

The moulding conditions in conventional processes have already been optimized in terms of porosities, fibre impregnation and matrix crystallinity mass fraction. Nevertheless, fast mould heating is nowadays possible by using induction heating technology for example with the Cage System[®] developed by RocTool that allows heating and cooling kinetics of about 100°C per minute.

New perspectives are thus possible to optimize the compression moulding process of long fibre reinforced thermoplastic composites. Indeed, a high forming temperature may favour polymer creep and so on composite consolidation.

MOTS-CLES : thermo-compression, PEEK, composites, fast processing.

INTRODUCTION

Le développement des polymères hautes performances suscite l'intérêt de l'industrie aéronautique depuis plusieurs années. En effet, les performances mécaniques et chimiques de certains thermoplastiques, tels que le PEEK, permettent de réaliser des pièces composites structurales répondant aux exigences aéronautiques. La mise en forme de panneaux composites à matrice thermoplastique est généralement réalisée par thermo-compression. Tel que le montre la figure 1, un cycle de thermo-compression conventionnel peut se découper en trois étapes : une première étape de chauffage jusqu'à fusion de la matrice à une vitesse généralement comprise entre 5°C/min et 10°C/min, puis un maintien en température et en pression d'une heure. Durant la dernière étape le composite est refroidi à une vitesse de 7°C/min.

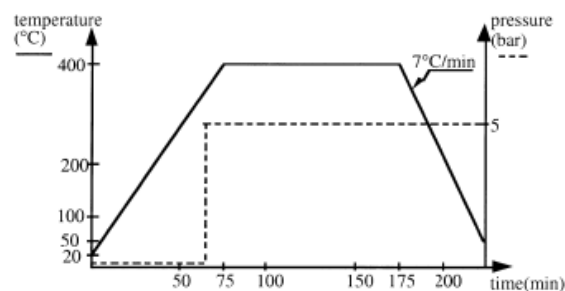


Figure 1 : Cycle de thermo-compression conventionnel pour la mise en forme d'une plaque en APC2[1]

Lors de la fabrication des panneaux composites à matrice PEEK, les conditions de mise en œuvre lui permettent d'atteindre un taux de cristallinité compris entre 35% et 45% [2]. Pour une plaque en APC2 le module élastique vaut alors 95 MPa [2]. Toutefois, si la qualité finale des pièces (imprégnation, porosités, cristallinité...) peut être maîtrisée dans les procédés conventionnels, le développement de ces matériaux reste limité par l'importance des temps de cycles et par le coût engendré par les produits d'environnements (bâches à vide, etc...).

La technologie Cage System® de Roctool fait partie des procédés permettant une fabrication rapide de composites structuraux. L'utilisation de l'induction pour le chauffage des moules de mise en forme permet en effet d'atteindre des cinétiques de chauffage supérieures à 100°C/min à la surface des moules et l'absence de système de chauffage intrusif permet de disposer les canaux de refroidissement au plus près des surfaces du moule, ce qui permet d'accélérer les cinétiques de refroidissement (vitesses de l'ordre de 100°C/min). Grâce à ce procédé de nouvelles perspectives d'optimisation du procédé de thermo-compression sont possibles (augmentation de la température de mise en forme, diminution des pressions de consolidation...) (figure 2). Mais les cinétiques thermiques rencontrées dans ce procédé soulèvent par ailleurs de nouvelles problématiques. En l'absence de produits d'environnements, le PEEK, lorsqu'il est porté à une température supérieure à la température de fusion, subit une dégradation par oxydation. De plus, bien que cette technologie permette d'accélérer les cycles de refroidissement, les conditions de refroidissement doivent permettre de garantir un taux de cristallinité élevé dans la matrice thermoplastique. Afin de définir la fenêtre de processabilité envisageable pour la mise en forme de composites PEEK/carbone, l'évolution du comportement rhéologique du PEEK a été étudié pour plusieurs températures au dessus de la température de fusion. L'influence des conditions de refroidissement sur la cristallisation de la matrice PEEK a également été analysée par calorimétrie.

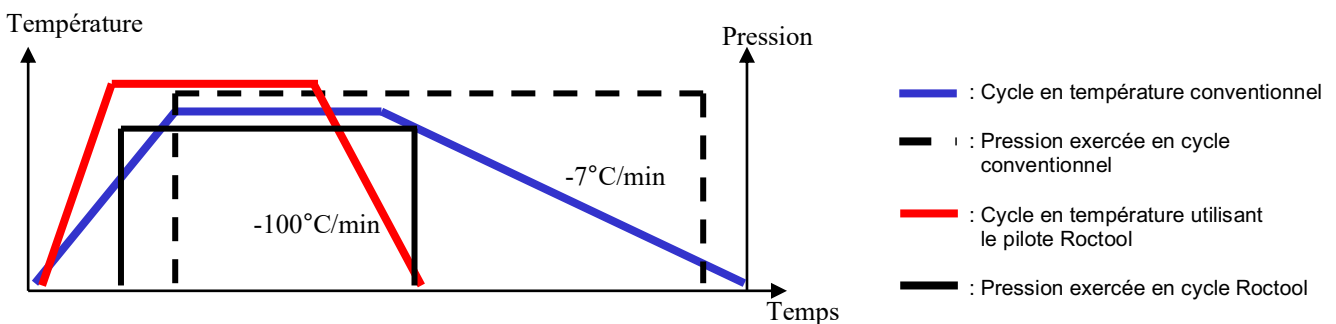


Figure 2: Comparaison d'un cycle en température réalisable avec le procédé pilote et d'un cycle conventionnel

Dans cette étude et aux vues des nouvelles possibilités de chauffage et de refroidissement offertes par le procédé pilote, nous nous intéressons à l'influence de la température sur le comportement du PEEK à l'état fondu et à l'influence de fortes vitesses de refroidissement sur le taux de cristallinité final. Les différents résultats serviront à définir une première fenêtre de processabilité permettant de conserver l'intégralité des caractéristiques physiques du polymère. L'influence de l'histoire thermique et de la cinétique de refroidissement du polymère sur la cristallinité est étudiée par calorimétrie, tandis que le comportement du PEEK à l'état fondu est analysé par rhéologie en cisaillement.

1. Démarche expérimentale

Le matériau étudié est un PEEK fourni par Victrex et portant la référence 151G. Il se présente sous forme de poudre, de granulés et de pastilles injectées. Ses températures de transition vitreuse et de fusion, relevées par DSC, sont respectivement de 343°C et 134°C.

a. Caractéristiques rhéologiques du PEEK et influence de la dégradation

Le comportement rhéologique du PEEK à l'état fondu a été mesuré à l'aide d'un rhéomètre plan/plan de marque HAAKE MARS dans la gamme de température 380°C - 420°C. Les échantillons testés ont été préalablement étuvés pendant 2 heures à 160°C afin de palier à la reprise d'eau du matériau.

L'analyse préliminaire du PEEK a permis de révéler que ce polymère présente un comportement viscoélastique linéaire jusqu'à une déformation de plus de 100%. Mais afin de balayer le spectre de fréquence le plus large possible toutes les caractérisations rhéologiques ont été réalisées entre 0,01 Hz et 100 Hz en appliquant une déformation de 1%.

Afin d'étudier l'influence de la température et du temps de maintien, le polymère a été chauffé le plus rapidement possible à la température d'essai en prenant soin de ne pas dépasser la température de consigne. Le polymère est considéré à la température de consigne lorsqu'il atteint la température de consigne à plus ou moins 0,1°C et le temps de séjour est mesuré à partir de ce point. Lors de la réalisation de cet essai, le polymère a été sollicité à une fréquence de 1 Hz et pour une amplitude de déformation de 1%.

b. Influence des grandes vitesses de refroidissement sur la cristallinité

Analyse en DSC

La cristallinité des échantillons a été étudiée en utilisant un calorimètre différentiel à balayage de marque TA Instrument Q200. Les essais ont été réalisés avec des capsules scellées contenant entre 5 et 8 mg de poudre de PEEK Victrex 151G. Avant toute manipulation, les capsules ont été chauffées durant 1 minute à 390°C afin d'effacer l'histoire thermo-mécanique du polymère. Cette condition de chauffage a été choisie car elle permet de retrouver le même taux de cristallinité que pour des chauffages à des températures plus élevées. Le taux de cristallinité massique des échantillons a été systématiquement mesuré sur le thermogramme de fusion à $v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et en utilisant la relation 1 dans laquelle ΔH_f est l'enthalpie de fusion mesurée grâce à l'aire contenue sous le pic endotherme de fusion et ΔH_{f0} est l'enthalpie de fusion du PEEK dans le cas où il serait 100% cristallin pris égale à 130J/g [3].

$$X_m = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \quad (1)$$

2. Résultats

a. Caractéristiques rhéologiques du PEEK et influence de la dégradation

La figure 3 présente l'évolution de la viscosité dynamique en cisaillement. La thermodépendance du comportement du PEEK peut être modélisée en utilisant une loi d'Arrhenius [4], avec une énergie d'activation calculée égale à 35 kJ/mol.

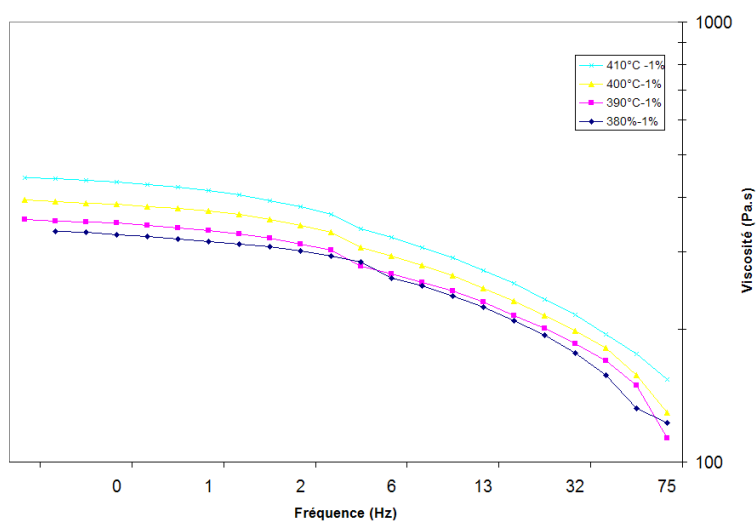


Figure 3 : Evolution de la viscosité dynamique en cisaillement en fonction de la température

Quelques incohérences peuvent apparaître entre deux courbes voisines. Pour chacune des températures et plus particulièrement pour les valeurs de 410°C on constate une augmentation de la viscosité quand la fréquence diminue. Ces deux problèmes sont liés à la dégradation extrêmement rapide du polymère pour des températures supérieures à 400°C [5, 6]. Un diagramme Cole-Cole a permis de montrer que le temps de relaxation du polymère est inférieur à 50ms, ce qui permet de modéliser le comportement du PEEK à hautes températures par une loi puissance pseudo-plastique.

L'utilisation de produits d'environnements dans les procédés conventionnels évite le contact du matériau avec l'air. Pour déterminer l'influence de l'environnement sur le comportement rhéologique, le PEEK est maintenu à hautes températures soit sous air, soit en faisant circuler un flux d'argon dans l'enceinte. Sur la figure 4, on constate clairement que le phénomène de dégradation thermique a pour conséquence une augmentation rapide de la viscosité.

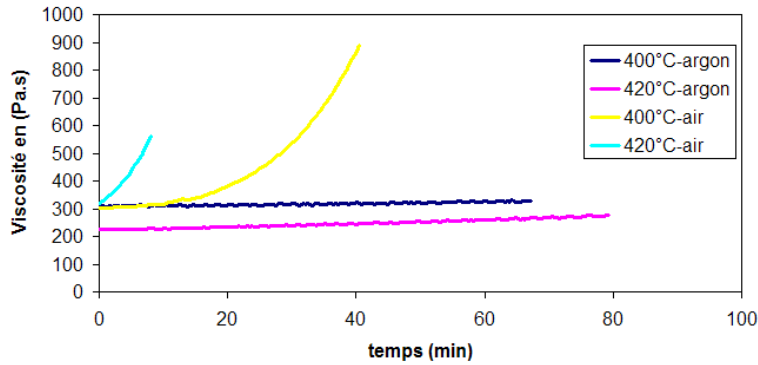


Figure 4 : Influence de l'environnement sur le comportement rhéologique du PEEK (air et argon)

La figure 5 représente l'évolution de la viscosité entre 380°C et 420°C en fonction du temps de maintien. On peut séparer la courbe de viscosité en deux zones. La première où la viscosité est constante pour la température étudiée. La seconde zone qui montre une augmentation de la viscosité : c'est la zone de dégradation du polymère. Durant cette phase le module visqueux G'' diminue et le comportement rhéologique est gouverné par le module élastique G' . La dégradation du PEEK est bien fonction de la température, plus la température augmente plus la dégradation s'initie rapidement et plus la vitesse de dégradation est importante. Le temps de séjour limite du polymère peut être déterminé au point d'intersection des deux asymptotes tracées pour t_0 et t_{infini} . Le temps de séjour limite du polymère est de 27 minutes pour une température de maintien de 380°C et de 7 minutes à 420°C (figure 6).

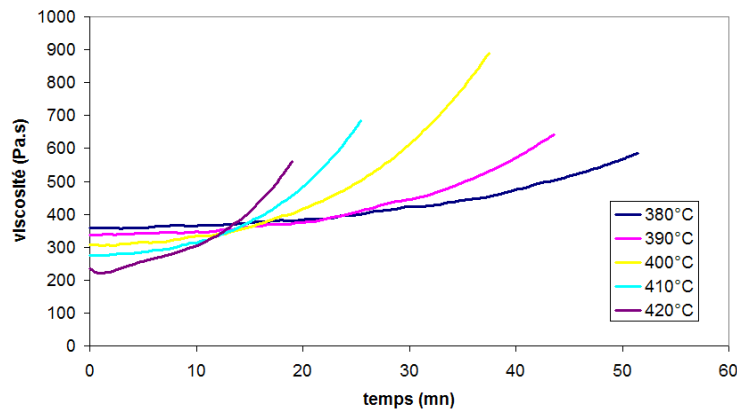


Figure 5 : Evolution de la viscosité du PEEK au cours du temps pour différentes températures de maintien

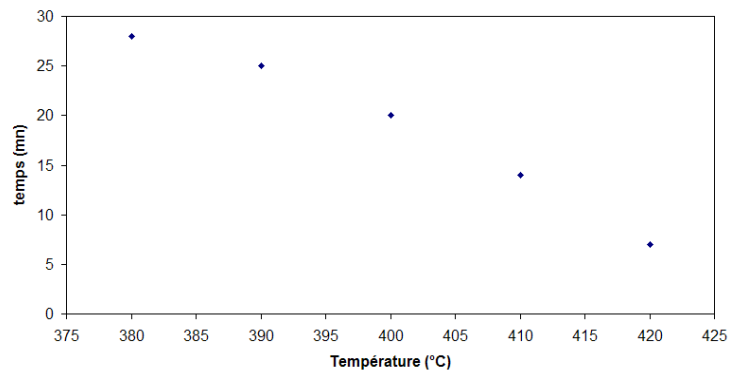


Figure 6 : Temps de séjour limite du polymère en fonction de la température

b. Influence des conditions de refroidissement sur la cristallinité

La figure 7 présente les thermogrammes obtenus par DSC pour différentes vitesses de refroidissement jusqu'à 20°C/min ce qui est bien en deçà des vitesses qu'il est possible d'imposer avec la technologie Cage System®. Pour un refroidissement de -1°C/min l'enthalpie de fusion est de 60,41 J/g ce qui correspond à un taux de cristallinité de 46,5%. Pour une cinétique de refroidissement plus rapide, de l'ordre de -20°C/min, l'enthalpie diminue, l'aire contenue sous l'endotherme de fusion est de 40,91 J/g soit une cristallinité de 31,5%.

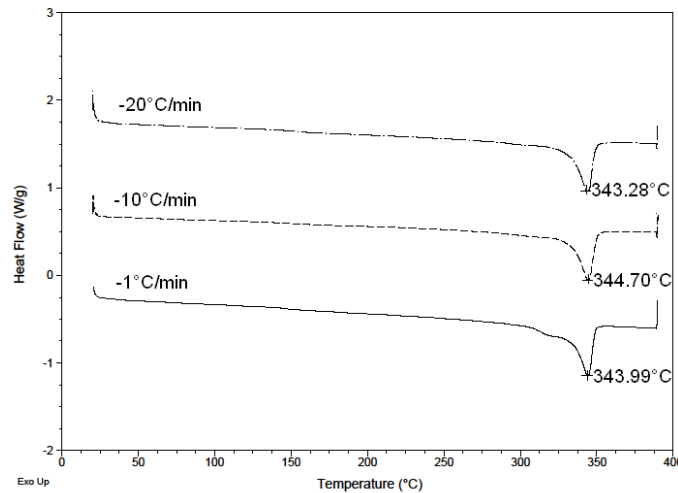


Figure 7: Thermogrammes de fusion du PEEK obtenu par DSC à 10°C/min après un refroidissement à différentes vitesses

Afin de palier l'effet néfaste des cinétiques rapides de refroidissement sur la cristallinité, il est possible d'inclure un palier en température durant le refroidissement. Dans le cas du PEEK, l'effet d'un palier de 5 minutes entre 300 et 317°C a été étudié et les thermogrammes de fusion obtenus sont présentés sur la figure 8.

Quelque soit la température à laquelle est réalisée un palier, un second pic endotherme apparaît sur le thermogramme de fusion, ce phénomène a fait l'objet de nombreuses études et serait lié à une réorientation des phases cristallines [7].

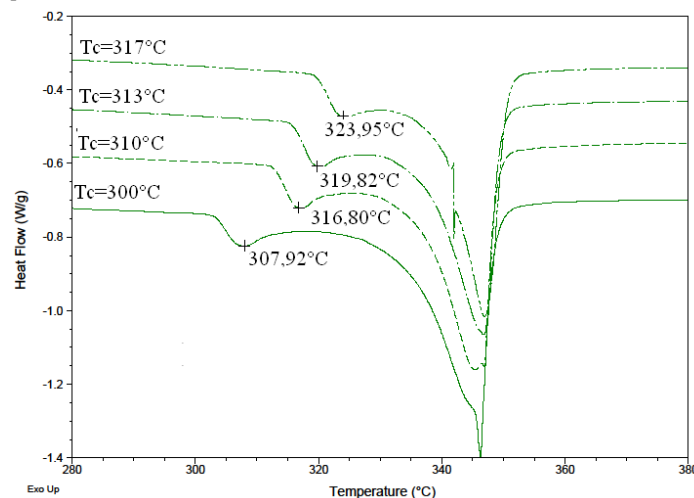


Figure 8: Influence de la température de palier imposée au cours d'un refroidissement à $v=20^\circ\text{C}/\text{min}$ sur les pics de fusion endothermes en DSC

Vitesse de refroidissement (°C/min)	Cristallinité massique (%) sans palier	Cristallinité massique (%) avec palier en température (°C)		
		300	310	313
-1	46,5			
-10	41,3			
-20	31,5	35,6	35,9	34,5
Trempe Azote	Cristallinité volumique (%) < 20			

Tableau 1: Taux de cristallinité mesuré par DSC pour différentes conditions de refroidissement

Pour chacun des essais la température de fusion du polymère est la même, 344°C +/-1°C. Le tableau 1 présente le taux de cristallinité en fonction des vitesses de refroidissement. Il apparaît que ce taux diminue de près de 15 points entre 1 et 20°C/min, passant de 46 à 31%. Pour 20°C/min, le taux de cristallinité est inférieur à celui obtenu au cours d'un cycle de fabrication de composite PEEK/carbone en APC2, ce qui pourrait avoir des conséquences sur les performances mécaniques des plaques [1].

Concernant les échantillons de PEEK trempés dans l'eau ou l'azote, les thermogrammes de fusion obtenu par DSC présentent un pic de cristallisation froide induisant une erreur dans la mesure du taux de cristallinité massique. Un taux de cristallinité volumique a donc été déterminé par diffraction des rayons X pour ces deux échantillons. Les résultats obtenus par cette méthode donnent un taux inférieur à 20%.

Dans cette partie nous avons fait varier les cinétiques de refroidissement. Une vitesse de refroidissement supérieure ou égale à 20°C ne permet plus d'assurer un bon taux de cristallinité volumique. L'ajout d'un palier en température au cours du cycle de refroidissement est une voie pour contrebalancer l'effet néfaste des cinétiques rapides sur la cristallinité. En effet, un palier de quelques minutes à 310°C permet de gagner jusqu'à 5 points de cristallinité. Il est possible que pour des cinétiques plus importantes la présence du palier s'avère encore plus déterminante pour la cristallinité du matériau.

3. Conclusions et perspectives

Les différents essais réalisés au cours de cette étude ont permis de déterminer les « tendances » de comportement du PEEK au cours des deux phases critiques qu'il traverse lors du procédé de thermo-compression. Les essais de rhéologie à l'état fondu révèlent que le PEEK est un matériau thermoplastique assez fluide mais qu'il est très sensible à la dégradation pour des températures supérieures à 400°C sous atmosphère ambiante.

L'étude bibliographique a montré que les temps de maintien dans les procédés conventionnels étaient généralement supérieurs à 20 minutes, le matériau a donc le temps de se dégrader mais doit tout de même remplir les exigences liées au cahier des charges. Il serait donc intéressant de voir en terme de caractéristiques mécaniques du produit fini l'influence de la dégradation du polymère lors de la mise en forme.

Bien que la viscosité du polymère diminue avec la température, il n'est pas vraiment intéressant d'envisager une imprégnation des fibres pour des températures entre 410°C et 420°C. La dégradation du matériau extrêmement rapide le ramène à des viscosités similaires à celle du PEEK pour 400°C, on perd ainsi l'intérêt du chauffage, excepté dans le cas d'une imprégnation inférieure à 5 minutes.

Les cinétiques de refroidissement supérieures à 20°C/min conduisent à des faibles taux de cristallinité qui peuvent néanmoins être compensés par l'introduction au cours du cycle d'un palier isotherme. Au stade actuel, l'étude s'est intéressée aux caractéristiques du PEEK pur afin de déterminer des conditions favorables à sa mise en forme. Sachant que la présence des fibres a une influence sur le taux de cristallinité [8, 9], la suite de l'étude cherchera à quantifier cet effet dans des situations de refroidissements rapides en utilisant l'outillage chauffé par induction installé à l'Institut Clément Ader d'Albi.

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet INMAT2, labellisé par le pôle Aerospace Valley. Nous adressons nos remerciements à l'entreprise Victrex qui nous a fourni la poudre et les granulés de PEEK, ainsi qu'à Karim Choquet et Nicolas Paris pour leur contribution aux essais.

REFERENCES

1. Lagattu, *Variation of PEEK matrix crystallinity in APC-2 composite subjected to large shearing deformations*. Composites Science and Technology, 1999. **60**: p. 605-612.
2. Jar, P.-Y.B., *A study of the effect of forming temperature on the mechanical behaviour of carbon-fibre/peek composites*. Composites Science and Technologie, 1993. **46**: p. 7-19.
3. Tan, S., *Crystallization kinetics of PEEK from its metatable melt*. polymer, 1998. **40**: p. 1223-231.
4. Agassant, ed. *La mise en forme des matières plastiques*. ed. T. Doc. 1996: Paris.
5. DAY, M., *Thermal Degradation of Poly(aryl-Ether-Ether-Ketone) (PEEK) : A differential Scanning Calometry Study*. 1988.
6. DAY, M., *Thermal degradation of Poly(aryl-Ether-Ether-Ketone) : Experimental Evaluation of Crosslinking Reactions*. 1990.
7. Wei, C.-L., *Temperature modulated DSC and DSC studies on the origin of double peaks in PEEK*. Polymer, 2003. **44**.
8. Zhang, *Effect of transcrystallinity on tensile behaviour of discontinuous carbon fibre reinforced semicrystalline thermoplastic composites*. Polymer, 1995. **37**: p. 5151-5158.
9. BLUNDELL, D.J., *Spherulitic morphology of the matrix of thermoplastic PEEK/carbon fibre aromatic polymer composites*. Journal of Materials sciences, 1989. **24**: p. 8 pages.