

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 566 910**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 09216**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : G 01 N 29/00.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 18 juin 1985.

③0 Priorité : US, 28 juin 1984, n° 625.763.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 3 janvier 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : WESTINGHOUSE ELEC-  
TRIC CORPORATION société américaine constituée sous  
les lois de l'Etat de Pennsylvanie. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Ronald Harrold.

⑦3 Titulaire(s) :

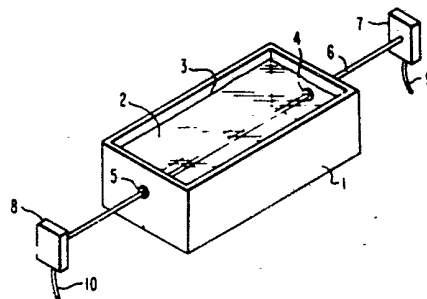
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrbur-  
ger.

⑤4 Procédé et appareil pour contrôler les variations physiques ou chimiques d'un matériau-récepteur.

⑤7 a. Procédé et appareil de contrôle de la polymérisation.

b. Appareil caractérisé en ce qu'il comporte un récipient 1  
ayant des moyens de sortie à joints d'étanchéité 4, 5 pour un  
guide d'ondes acoustique 6 traversant les moyens de sortie  
d'étanchéité 4, 5 du réservoir 1, ce réservoir contenant un  
liquide 2 solidifiable, jusqu'à un niveau au-dessus des moyens  
de sortie d'étanchéité 4, 5, des moyens 7, 8 extérieurs au  
réservoir pour envoyer une onde acoustique à travers le guide  
d'ondes 6 dans le réservoir 1 et des moyens 7, 8 à l'extérieur  
du réservoir 1 pour contrôler l'onde acoustique après son  
passage à travers le guide d'ondes 6 dans le réservoir 1.

c. L'invention concerne le contrôle des réactions de polymé-  
risation.



" Procédé et appareil pour contrôler les variations physiques ou chimiques d'un matériau-récepteur ".

5 La présente invention concerne un procédé et un appareil pour contrôler les variations physiques ou chimiques d'un matériau-récepteur.

Lorsqu'on fait polymériser des résines thermodurcissables par un procédé commandé par exemple à chaud, il est souvent nécessaire de contrôler le degré de polymérisation des produits de façon à savoir s'il faut  
10 continuer ou arrêter le procédé de polymérisation.

Si la résine n'est pas polymérisée, le produit obtenu est fragile et ne présente que de faibles qualités ; si la résine est trop polymérisée, il y  
15 a une perte de temps et d'énergie et les propriétés du produit résultant peuvent également être détériorées. Une façon de contrôler le degré de polymérisation consiste à utiliser les techniques diélectriques en contrôlant la constante diélectrique et le coefficient de dissipation  
20 de la résine en cours de polymérisation. Toutefois ce procédé nécessite l'introduction d'électrodes métalliques dans la résine ou la mise en contact avec la résine. De même étant donné le mauvais rapport signal/bruit, ce  
25 procédé n'est pas idéal pour être appliqué à des compositions graphite/époxydes.

Le procédé de polymérisation peut également se contrôler à l'aide d'ondes ultra-sonores.

Un émetteur d'ondes ultra-sonores est mis d'un côté du récipient et un récepteur d'ondes ultra-sonores est mis de l'autre côté ; on fait passer des ondes ultra-sonores à travers la résine en cours de polymérisation. Bien que  
5 cette technique supprime l'introduction d'une électrode dans la résine à cause de la diffusion du faisceau d'ultra-sons, ce procédé n'est pas très sensible aux variations physiques et chimiques qui se produisent pendant la polymérisation d'une résine.

10 Le brevet U.S-A 4 312 228 consiste à créer une onde acoustique de surface en utilisant un élément appliqué en revêtement à la surface de la résine à contrôler.

15 Le brevet U.S-A 4 327 587 utilise les oscillations des ultra-sons pour contrôler la polymérisation. Au moins un transducteur d'ultra-sons est prévu pour générer et recevoir les ondes d'ultra-sons. Le transducteur est couplé de façon acoustique à une ligne de retard d'ultra-sons située dans le monomère qui polymérise.

20 Le brevet U.S-A 3 654 072 contrôle par mesure instantanée la transmission du son en utilisant des transducteurs d'émission et de réception situés en différents endroits du système chimique à contrôler.

25 le brevet U.S-A 4 335 613 décrit le contrôle par guide-d'ondes consistant à placer un guide d'ondes à la surface d'une route pour détecter la formation de glace.

30 Le brevet U.S-A 4 054 255 est un guide d'ondes pour détecter la formation de glace à la surface d'un avion.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé de contrôle des variations physiques ou chimiques d'un matériau-récepteur entre un état liquide et un état solide, ce procédé consistant à noyer un guide d'ondes  
35 dans le matériau-récepteur pendant qu'il est à l'état

liquide, ce guide d'ondes venant à l'extérieur du matériau-récepteur et à contrôler les ondes sonores du guide d'ondes après que les ondes sonores aient traversé le guide d'ondes dans le matériau.

5 L'invention concerne également un appareil qui se compose d'un récipient ayant un moyen de sortie à étanchéité au liquide pour un guide d'ondes, un guide d'ondes acoustique traversant ce moyen de sortie à joint pour pénétrer dans le récipient ; un liquide solidifiable étant prévu dans le récipient jusqu'à un niveau  
10 au-dessus du moyen de sortie à joint, un moyen étant prévu à l'extérieur du réservoir pour envoyer une onde acoustique à travers le guide d'ondes dans le réservoir et un moyen à l'extérieur du réservoir pour contrôler l'onde  
15 acoustique après son passage à travers le guide d'ondes dans le réservoir.

On a ainsi constaté que les variations physiques et chimiques telles que la polymérisation qui se produisent lorsqu'un liquide se solidifie peuvent être  
20 contrôlées avec une sensibilité extrême en faisant passer une onde sonore à travers un guide d'ondes noyé dans le liquide. Cette technique est tellement sensible que des variations de l'atténuation du son dans le guide d'ondes de 1 000 à 1 ou même de 10 000 à 1 se produisent au cours  
25 de la prise de la résine.

De plus dès que le liquide est solidifié, le guide d'ondes reste noyé dans le produit solide résultant et toute contrainte appliquée peut se détecter facilement par les variations qui se produisent dans  
30 l'onde sonore traversant le guide d'ondes. De plus, tout contact physique avec le solide ou toute variation de structure (microfissures) dans le produit solide peuvent se détecter facilement en utilisant le guide d'ondes comme dispositif d'écoute. A titre d'exemple, un guide d'onde  
35 noyé dans une feuille composée graphite/époxydes de 30 fois

30 cm est tellement sensible que l'on peut facilement détecter le fait que l'on souffle sur la feuille ou que l'on touche la feuille avec une plume. Comme les détecteurs acoustiques sont fixés à chaque extrémité d'un guide d'ondes acoustique, on peut utiliser la plage des ondes sonores pour localiser un point d'émission acoustique dans le solide durci.

La présente invention sera décrite de façon plus détaillée à l'aide d'un exemple de réalisation en se reportant aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en perspective d'un mode de réalisation d'un appareil selon l'invention.

- la figure 2 est une vue en perspective d'un produit stratifié correspondant à un autre mode de réalisation.

- les figures 3, 4 et 5 sont des graphiques de différents exemples pratiques.

Selon la figure 1, on remplit un réservoir 1 d'un liquide 2 solidifiable, jusqu'au niveau 3. Le réservoir comporte des joints à liquide 4 et 5 dans ses côtés, joints qui sont traversés par le guide d'ondes 6. A chaque extrémité du guide d'ondes 6, on a fixé un transducteur 7 et 8. Ces transducteurs transforment l'énergie électrique en ondes sonores et en retour des ondes sonores en énergie électrique par les conducteurs 9 et 10 respectifs fixés à une installation de contrôle (non représentée).

A la figure 2, un produit stratifié 11 qui se compose d'une pile d'éléments pré-imprégnés de résine 12 comporte un guide d'ondes acoustique 13 noyé entre ces éléments et les traversant.

Sans souhaité être lié à des théories, on estime la quantité de son transmise par un guide d'ondes est étroitement liée à la différence entre l'impédance acoustique du guide d'ondes et l'impédance acoustique du

matériau-récepteur et de la pression exercée par celui-ci, matériau qui entoure le guide d'ondes ; l'impédance acoustique du milieu qui entoure le guide d'ondes dépend de la densité du matériau-récepteur multipliée par la  
5 vitesse du son dans ce matériau. Ainsi toute variation physique ou chimique qui influence la densité du matériau-récepteur ou la vitesse du son à travers celui-ci modifie l'impédance acoustique et change la quantité de son transmise par le guide d'ondes. Comme la densité et la  
10 vitesse du son à travers un matériau-récepteur sont influencées par la température, les contraintes et l'impact sur le matériau-récepteur, ces différents paramètres peuvent être contrôlés à l'aide du guide d'ondes. Il est même possible de calculer le module de Young à partir de  
15 l'information obtenue du guide d'ondes. Le temps de transmission de l'onde sonore à travers le guide d'ondes est également influencé par ces facteurs et peut également servir à contrôler les variations qui se produisent dans le matériau-récepteur.

20 Le procédé et l'appareil selon l'invention peuvent s'appliquer à n'importe quel matériau récepteur qui subit une variation de propriété chimique en particulier en passant de l'état liquide à l'état solide. Ces matériaux comprennent les métaux, les ma-  
25 tières plastiques, le ciment et le béton ainsi que les différents liquides gelés. De façon particulièrement intéressante, on a les produits pré-imprégnés qui sont des feuilles constituées d'un support dans lequel on imprégne de la résine et que l'on empile. Les produits pré-impré-  
30 gnés sont empilés avec interposition du guide d'ondes. Sous l'effet de la chaleur et de la pression, la résine échelonnée B, se liquéfie et polymérise pour coller toutes les feuilles et former un stratifié.

35 Le guide d'ondes peut être réalisé en n'importe quel matériau dont les caractéristiques ne

seront pas annihilées par le matériau-récepteur. Par exemple, on peut envisager de l'acier, du saphir, du quartz, de la matière plastique, du verre, du polyester avec fibres de verre et des résines époxydes avec fibres de verre pour former des guide d'ondes. Le polyester à fibres de verre est le matériau choisi de préférence pour le guide-d'ondes destiné à des matériaux-récepteurs de type plastique, car ce matériau est souple, renforce la structure du plastique et fonctionne très bien. Il est préférable de choisir un matériau de guide d'ondes qui correspond au matériau-récepteur quant au coefficient de dilatation thermique pour éviter d'engendrer des contraintes dans le matériau-récepteur. De même, un bon matériau de guide d'ondes renforce le produit résultant et se fixe au matériau-récepteur. De façon préférentielle, le guide d'ondes doit avoir une atténuation inférieure à environ 10 dB par mètre de longueur de façon à conserver sa sensibilité. De façon évidente, si le guide d'ondes est trop court, on peut envisager des atténuations plus importantes. L'atténuation dépend du matériau constituant le guide d'ondes ainsi que de sa surface de section et de la fréquence de l'onde sonore transmise à travers le guide d'ondes. De la même manière, l'atténuation se réduit si le matériau du guide d'ondes et le matériau-récepteur ne sont pas adaptés de façon acoustique. Le guide d'ondes peut être pratiquement de n'importe quelle longueur mais des guide d'ondes de grandes longueurs nécessitent un signal acoustique plus puissant. Bien que les guide d'ondes de section circulaire soient choisis de préférence, on peut utiliser des guide d'ondes de n'importe quelle section. Le guide d'ondes peut être placé à un endroit quelconque dans le matériau-récepteur. Si l'on utilise seulement un guide d'ondes, il doit généralement être placé au milieu du matériau. Si l'on utilise de nombreux guide d'ondes, ceux-ci peuvent être espacés uniformément

ou encore être placés dans des parties plus sensibles du matériau-récepteur.

On utilise des transducteurs d'ultra-sons pour générer une onde sonore dans le guide d'ondes.

5 De façon générale, on utilise deux transducteurs, un à chaque extrémité ; l'un des transducteurs envoie le signal sonore et l'autre reçoit le signal sonore. Les transducteurs transforment un signal électrique en un signal sonore et inversement ils transforment un signal sonore

10 de nouveau en un signal électrique. Il est également possible d'utiliser un seul transducteur en faisant réfléchir l'onde sonore à une extrémité du guide d'ondes, si bien que le transducteur-émetteur fonctionne également comme transducteur-récepteur. Lorsqu'une onde sonore s'est

15 réfléchi à l'autre extrémité du guide d'ondes, il peut être souhaitable de choisir un matériau non accordé de façon acoustique à l'extrémité du guide d'ondes pour rendre maximale la réflexion de l'onde sonore en retour dans le guide d'ondes. Pour contrôler une plus grande surface

20 dans le matériau-récepteur, une autre configuration possible consiste à courber le guide d'ondes suivant une boucle de façon que l'onde sonore parcourt une boucle à partir du transducteur pour aller à l'autre transducteur. Il est également possible de transmettre le signal par un

25 guide d'ondes et de le recevoir à travers un autre guide d'ondes après son passage à travers le matériau-récepteur.

Toute fréquence de l'onde sonore transmise par le guide d'ondes sera utilisée bien que l'on choisira de préférence des ultra-sons d'une fréquence

30 caractéristique comprise entre 10 et 300 kilohertz puisqu'ils donnent la plus grande sensibilité. Aux fréquences plus faibles, le signal peut être obscurci par le bruit de fond ; aux fréquences supérieures, le signal est trop atténué. On peut également utiliser des filtres acoustiques pour supprimer les bruits gênants.

35



Le matériau-récepteur peut être durci de différentes manières y compris le rayonnement ultra-violet, les micro-ondes, un faisceau d'électrons, ou d'autres radiations, la chaleur et l'addition de catalyseurs ou même l'application d'ultra-sons. Des ultra-sons d'énergie élevée pour le durcissement peuvent être envoyés dans des guide d'ondes noyés. La structure résultante se compose du matériau-récepteur, dur, dans lequel est noyé le guide d'ondes. Ce produit est très utile pour détecter les variations physiques ou chimiques qui se produisent dans le matériau-récepteur et qui influencent l'atténuation ou la vitesse du son à travers le matériau. A titre d'exemple, si le matériau-récepteur est une aile d'avion, le guide d'ondes peut servir à contrôler les contraintes et en utilisant le guide d'ondes en mode d'écoute, on peut contrôler la vitesse de l'air passant sur l'aile ou l'impact des objets. La localisation de l'impact d'objets contre ce produit peut se déterminer par des différences entre l'instant auquel l'impact est détecté par les détecteurs acoustiques fixés aux extrémités du guide d'ondes. En variante, on peut utiliser plus d'un guide d'ondes pour localiser l'impact en utilisant l'amplitude et le temps de réception du signal.

L'invention sera illustrée ci-après à l'aide des exemples suivants :

EXEMPLE 1 :

On a introduit un guide d'ondes acoustique époxydes-fibres de verre d'un diamètre de 1/16 mm à travers deux joints d'isolation acoustiques au silicone, à chaque extrémité de deux réservoirs circulaires en chlorure de polyvinyle, chacun de 58 mm de diamètre, à 25 mm au-dessus du fond du réservoir. On a fixé un émetteur acoustique à 74 kHz à une extrémité du guide d'ondes et un récepteur acoustique à 74 kHz à l'autre extrémité du guide d'ondes, les deux à l'extérieur du réservoir.

On a mis une résine époxyde bisphénol A vendue par Hysol sous la marque "Epoxi-Patch" dans un récipient sur une hauteur d'environ 30 mm et on a versé un gel dans un réservoir analogue sur une hauteur analogue, les deux environ 6 mm au-dessus du guide d'ondes. Le gel était composé de 100 parties en poids de diglycidyl éther de bisphénol A, liquide, vendu par Shell Co, sous la dénomination "Epon 815", 20 parties en poids d'un amine durcisseur vendu par Texaco sous la dénomination "Jeffamine t-403", et 10 parties en poids d'un accélérateur vendu par Dupont sous la dénomination "Pacm-20". On a mélangé le gel à 80°C sous vide et on l'a fait polymériser après son versement dans le réservoir. Le guide d'ondes pour l'époxyde avait une longueur de 240 mm et le guide d'ondes pour le gel avait une longueur de 340 mm. On a transmis à travers les guide d'ondes des trains d'impulsions d'ondes acoustiques et les signaux reçus ont été contrôlés pendant que les résines ont été versées dans les réservoirs et au cours du procédé de polymérisation. Comme les résines se sont rétractées autour du guide d'ondes pendant l'opération de polymérisation, les signaux transmis à travers les guide d'ondes étaient atténués d'environ deux ordres de grandeur d'amplitude. De plus, il y a eu des changements de temps de transmission des ondes acoustiques.

A la figure 3, on a mis les résultats sur un graphique représentant la valeur maximale du signal acoustique à 74 kHz en millivolts en fonction du temps après le versement de la résine dans les conteneurs. Le graphique montre que pour la résine époxyde, le signal transmis par le guide d'ondes s'est atténué d'environ 100 à 1 pour atteindre une atténuation maximale après 44 minutes que l'on estime coïncider avec la fin de l'opération de polymérisation. L'augmentation du niveau du signal qui s'est produite ultérieurement est supposée

due au retour de la résine aux températures ambiantes, ce qui est une nouvelle démonstration de la sensibilité du système. Le gel qui a durci plus lentement a entraîné une atténuation globale du signal d'environ 100 à 1, 5 mais l'atténuation maximale n'a été obtenue qu'après environ 350 minutes.

La figure 4 est un graphique donnant en millivolts la différence entre le signal acoustique initial et le signal à l'instant donné sur l'axe horizontal. La courbe A correspond à la résine époxyde et la 10 courbe B au gel. La courbe A correspond à l'équation  $V_0 - V = 2,1 \cdot t^{1,03}$  ; la courbe B correspond à l'équation  $V_0 - V = 0,66 \cdot t^{0,88}$ . Le point X correspond à la fin de la polymérisation de la résine époxyde et le point Y à 15 la fin de la polymérisation du gel. Les lignes droites correspondant aux données indiquent que les opérations de polymérisation et de gélification correspondent à des réactions chimiques du premier ordre et que l'atténuation de l'onde acoustique correspond à la polymérisation de 20 la résine. Pour ces équations, il est possible de prévoir par avance au cours du procédé de durcissement le temps approximatif nécessaire pour terminer le procédé.

EXEMPLE 2 :

On a empilé 36 éléments pré-imprégnés 25 de 15 cm par 15 cm de fibres de graphite de 9 microns imprégnées de résine époxyde diffusée par Hercules sous la marque "3501-6/AS" ; ces éléments ont été empilés dans des directions alternatives sauf pour les deux éléments pré-imprégnés du milieu qui ont été disposés parallèle- 30 ment. On a placé un guide d'ondes acoustique polyester-fibres de verre de 90 cm de long et de 1,56 mm d'épaisseur entre les deux éléments pré-imprégnés, du milieu, parallèlement aux fibres.

Les extrémités du guide d'ondes ont 35 été collées à deux transducteurs d'ultra-sons à 70 kHz.

Les transducteurs ont été reliés électriquement à des pré-amplificateurs et à des filtres, puis à un oscilloscope.

On a réalisé un produit stratifié en pressant la pile d'éléments pré-imprégnés sous une pression de 4 bars tout en chauffant pour faire polymériser la résine. La figure 5 donne la température de la pile en fonction du temps. Selon la figure 5, on a représenté le signal acoustique maximum reçu pour 71 kHz au cours de la polymérisation. Un signal d'environ 3000 microvolts a été envoyé dans le guide d'ondes par l'un des transducteurs pendant la polymérisation.

A la base de la figure 5, on a les résultats de la mesure diélectrique automatique pour une fréquence de 1 kHz et une fréquence de 100 Hz, pour contrôler la prise d'une pile identique d'éléments pré-imprégnés pendant la même période de temps.

Les résultats donnés à la figure 5 montrent que le procédé selon l'invention est de multiples fois plus sensible que la mesure diélectrique automatique qui est le procédé utilisé actuellement pour contrôler une polymérisation.

### EXEMPLE 3 :

On a repris l'exemple 2 en utilisant des matériaux et des procédés identiques sauf que les éléments pré-imprégnés étaient des éléments de 22 fois 22 cm et que le guide d'ondes était en époxyde-fibres de verre. La sensibilité du guide d'ondes a été essayée en laissant tomber séparément des grains de sel sur le guide d'ondes d'une hauteur de 25 cm. L'impact de chaque grain de sel a donné un signal acoustique d'environ 1000 microvolts dans le guide d'ondes permettant de détecter facilement chaque impact. Même un très léger toucher du produit stratifié avec une plume a engendré un signal perceptible dans le guide d'ondes.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1°) Procédé pour contrôler les variations physiques ou chimiques d'un matériau-récepteur entre un état liquide et un état solide, procédé caractérisé en ce qu'on noie un guide d'ondes dans le matériau-récepteur à l'état liquide, ce guide d'ondes sortant du matériau-récepteur et on contrôle les ondes sonores du guide d'ondes après que les ondes aient passé à travers le guide d'ondes dans ce matériau.
- 2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'onde sonore est transmise à travers le guide d'ondes entre la première et la seconde opération ci-dessus.
- 3°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le matériau récepteur est une matière plastique thermodurcissable.
- 4°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le guide d'ondes comporte des fibres de verre.
- 5°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le son a une fréquence comprise entre 10 et 300 kHz.
- 6°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau-récepteur est une aile d'avion.
- 7°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la contrainte est contrôlée dans le matériau-récepteur après sa solidification.
- 8°) Procédé de contrôle de la polymérisation d'une résine thermodurcissable sous forme liquide, procédé caractérisé en ce qu'on met un guide d'ondes dans la résine en laissant le guide d'ondes sortir de la résine et on fait polymériser cette résine tout en contrôlant les ondes acoustiques envoyées à travers le guide d'ondes.

9°) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la résine thermodurcissable est une résine d'échelon B sous forme d'éléments pré-imprégnés, le guide d'ondes est placé entre deux éléments pré-imprégnés et la résine des éléments pré-imprégnés se liquéfie pendant la préparation du produit stratifié.

10°) Appareil pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, appareil caractérisé en ce qu'il se compose d'un récipient (1) ayant des moyens de sortie à joints d'étanchéité (4, 5) pour un guide d'ondes acoustique (6) traversant les moyens de sortie d'étanchéité (4, 5) du réservoir (1), ce réservoir contenant un liquide (2) solidifiable, jusqu'à un niveau au-dessus des moyens de sortie d'étanchéité (4, 5), des moyens (7, 8) extérieurs au réservoir pour envoyer une onde acoustique à travers le guide d'ondes (6) dans le réservoir (1) et des moyens (7, 8) à l'extérieur du réservoir (1) pour contrôler l'onde acoustique après son passage à travers le guide d'ondes (6) dans le réservoir (1).

11°) Produit pour un appareil selon la revendication 10, caractérisé en ce que le liquide solidifiable est une résine de niveau B sur un élément pré-imprégné et qui est liquéfiée sous température et pression.

12°) Produit stratifié obtenu par la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou de l'appareil selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le produit stratifié se compose d'un support imprégné de résine et contenant un guide d'ondes acoustique qui sort de ce produit.

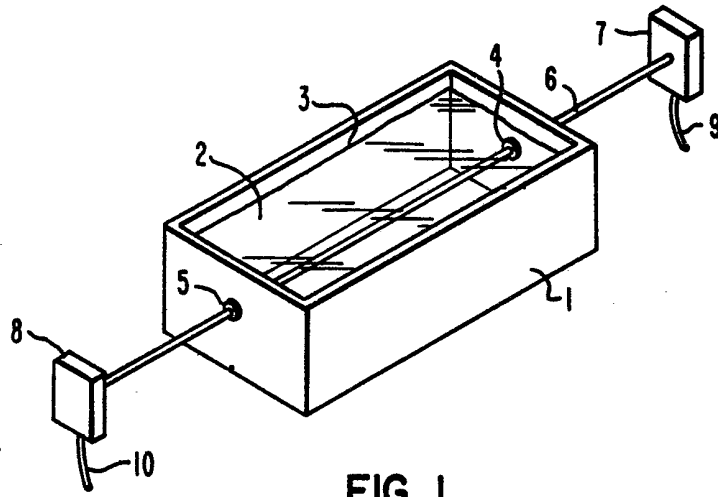


FIG. 1

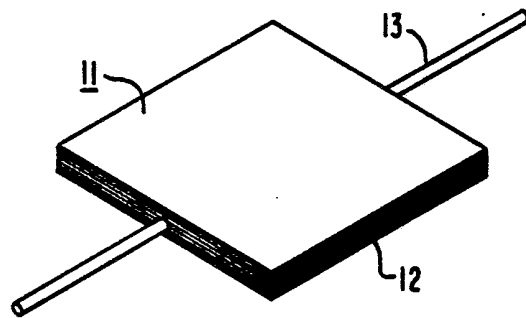


FIG. 2

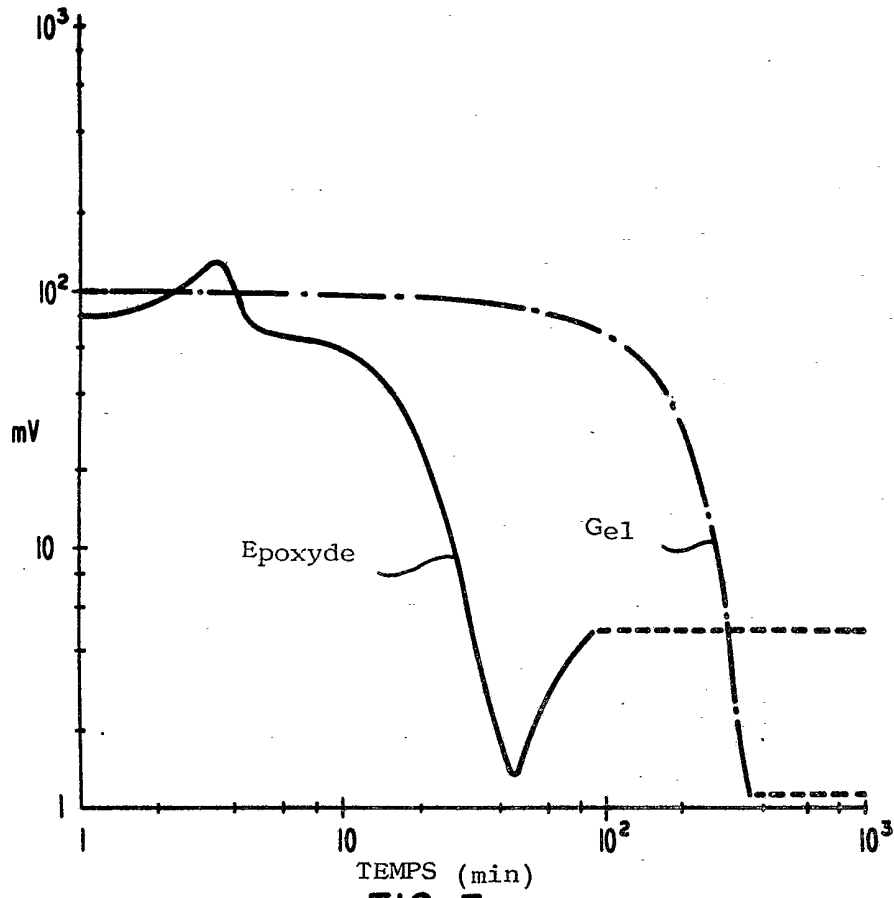


FIG. 3

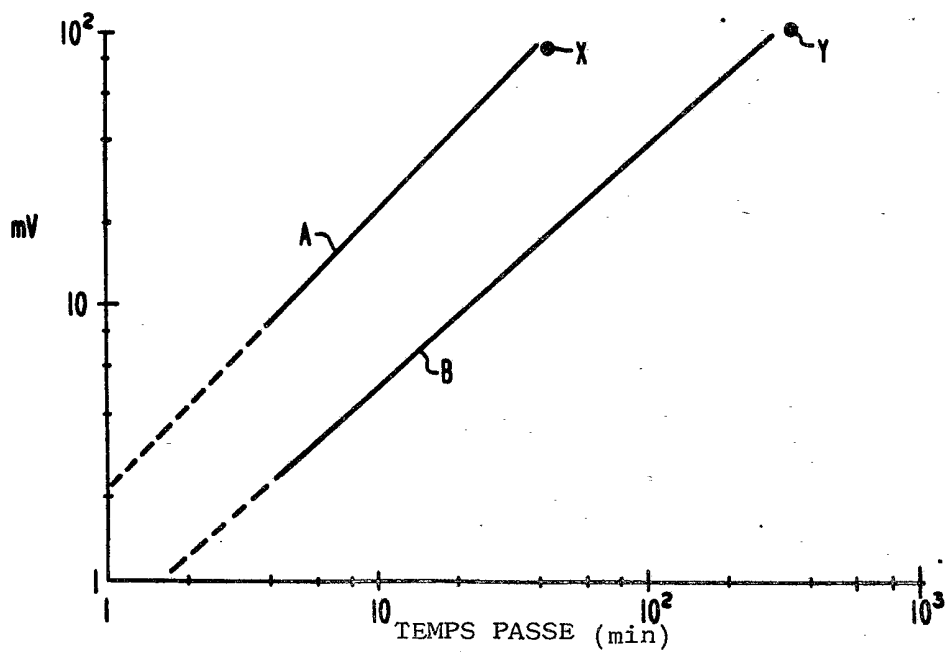


FIG. 4



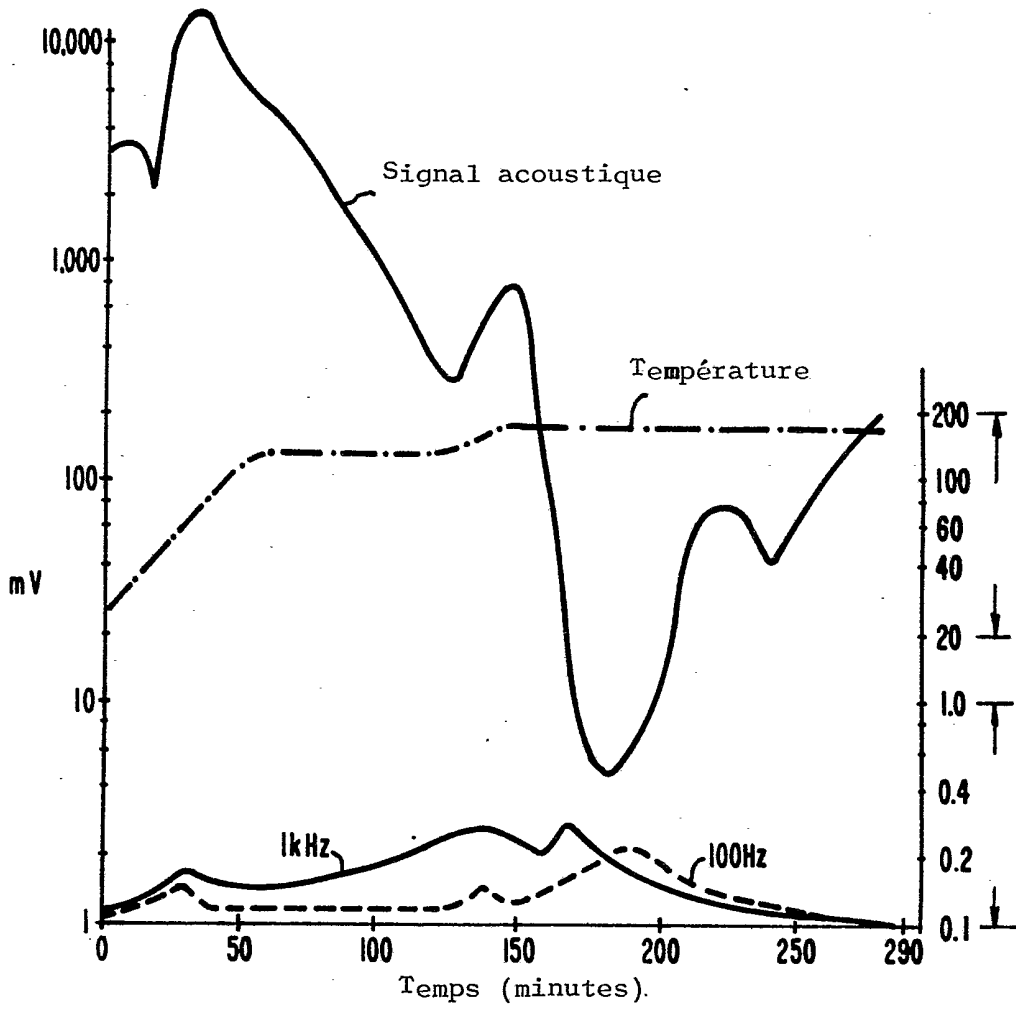


FIG.5