Rapport de stage

Gestion des dates limites d'utilisation et conditions de stockage des ingrédients

Ruth Sanchez

3A CAPRI/ ECH

Responsable formation : Mr ROZINEAU David

Tuteur pédagogique : Mr VACA Carlos

Tuteurs de stage : Mr WALLERAND Thomas -Mr AUSSEL Laurent

Août 2020, Toulouse

Remerciements

Avant d'entamer ce présent rapport de stage de fin d'études, je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers tous ceux qui m'ont aidé ou ont participé au bon déroulement de ce projet.

Je remercie dans un premier temps Nadia VIALAS, responsable d'équipes du service matériaux pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire matériaux de Liebherr-Aerospace.

Au cours de ces six mois de stage, je tiens à remercier particulièrement mes tuteurs de stage Thomas WALLERAND et Laurent AUSSEL, pour leur implication tout au long du stage, la confiance qui m'ont accordée et les missions qu'ils m'ont confiées tout en me laissant une grande autonomie. Je les remercie également pour tout le temps qu'ils ont pu me consacrer et pour le partage de leurs connaissances.

Je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe du laboratoire matériaux de Liebherr-Aerospace Toulouse, Laurent Aussel, Thomas Wallerand, Rosyne Boyer, Sylvain Lapoutge, Camille Ramon, Xavier Labarrere, Sarah Montaud, Elise Robert, Joy Wildfried, Christelle Cabande et Fabien Delplace pour leur sympathie, leur disponibilité et le partage de leurs connaissances. Grâce à eux, ce stage a été une expérience très agréable.

Je remercie Christophe Debot pour son aide dans l'atelier.

Je remercie Antoine Sorez du bâtiment ISA pour son soutien pendant le stockage des ingrédients, ainsi que la transmission de ses connaissances.

Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe de CAMPSAS pour m'avoir accueilli afin de réaliser des essais de viscosité. Je remercie tout particulièrement Christophe MOUTIEZ et Gilles CALVET pour leur accueil et leurs conseils.

Je remercie Fabien Delplace pour son support lors de mes déplacements au sein de l'entreprise Liebherr à Campsas.

Je remercie aussi l'entreprise DIMEX et particulièrement Celine DARGENT et Virginie MALAZZI pour leur soutien, et leur efficacité dans la transmission d'information et des commandes lors de la réalisation de mon stage.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe pédagogique universitaire et particulièrement Mr David ROZINEAU, Mr Christophe GOURDON et Mr Michel MEYER, enseignants-chercheurs du Master « Conception et Analyse des Procédés Intensifiés » pour leur implication durant l'année universitaire. Je remercie également Mr Carlos VACA GARCIA, enseignant-chercheur pour sa contribution au bon déroulement du stage.

Table des matières

Liste des tableaux 5
Liste des figures 5
Liste des notations 6
1. Contexte du stage 8
1.1. Le Groupe LIEBHERR 8
1.2. LIEBHERR Aerospace Toulouse 8
1.3. Laboratoire de matériaux 9
2. Ingrédients 10
2.1. Définition des ingrédients 10
2.1.1. Peintures 10
2.1.2. Colles 11
2.1.3. Résines 11
2.2. Gestion des ingrédients chez LTS 12
2.2.1. Gestion *dans* la base de données 12
2.2.2. Gestion dans l'atelier 13
2.2.3. Fournisseurs 13
2.3. Problématique 14
3. Synthèse Bibliographique 15
3.1. Date limite d'utilisation - DLU 15
3.1.1. Généralités 15
3.1.2. Estimation de la durée de vie du produit 15
3.1.3. Date limite d'utilisation après ouverture 16
3.1.4. Date limite d'utilisation après reconditionnement 16
3.1.5. Dépassement de la DLU 16
3.1.6. Prolongation de la DLU 17
3.2. Stockage 18
3.3. La détérioration des produits chimiques 18
3.3.1. Risques généraux 18
3.3.2. Risques de dégradation des peintures 19
3.3.3. Risques de dégradation des colles 20
3.3.4. Risques de dégradation des résines 20
4. Traitement documentaire et mise à jour 20
4.1. Fonctionnement de la gestion documentaire interne 20
4.2. Règles établies lors du stage 21

5. Matrice d'essais 22
5.1. Essais selon la catégorie d'ingrédient 22
5.2. Conditions de sollicitations des échantillons 23
5.2.1. Conditions normales – CN 23
5.2.2. Brouillard salin et Vieillissement thermique 23
5.3. Tests de caractérisation 24
5.3.1. Tests génériques 24
5.3.2. Tests spécifiques aux peintures 25
5.3.3. Tests spécifiques aux colles 25
5.3.4. Tests spécifiques aux résines 26
6. Résultats 29
6.1. Peintures 29
6.1.1. Mesures de viscosité 29
6.1.2. Adhérence - Microscope binoculaire 30
6.2. Colles 31
6.2.1. Essais de viscosité 32
6.2.2. Microscope binoculaire 34
6.2.3. Essais de traction 35
6.3. Résines 38
6.3.1. Mesures de viscosité 39
6.3.2. Dureté Shore D 40
6.4. Conclusions des essais 41
6.4.1. Colles 42
6.4.2. Peintures 43
6.4.3. Résines 43
7. Conclusions générales 44
7.1. Principales missions réalisées 44
7.2. Mise en place des règles pendant le stage 44
7.3. Proposition d'ameliorations 46
8. Conclusion et perspectives 48
9. BIBLIOGRAPHIE 50
10. ANNEXE 51
1. Organigramme de l'entreprise Liebherr Toulouse Aerospace SAS 51
2. Paramètres d'essai du BS 51
3. Protocole suivi pour prendre les mesures de viscosité 51

4. Protocole de préparation des éprouvettes pour les essais de traction 54
5. Protocole d'application des colles 55
6. Protocole pour la mesure de la dureté de la résine 57
7. Tableau avec les mesures de viscosité 58
8. Tableau avec les résultats du microscope binoculaire 61
9. Matrice d'essais 64
11. Resume en anglais 65

Liste des tableaux

Tableau 1. Matrice d'essais 29
Tableau 2. Examen visuelle du Damicoat au microscope binoculaire 31
Tableau 3. Examen visuelle du vernis bleu au microscope binoculaire 31
Tableau 4. Résultats des essais de traction des colles 36
Tableau 5. Valeurs des couples de desserrage 38
Tableau 6. Essais à réaliser lors d'une requalification de la DLU selon chaque catégorie de produit .. 45

Liste des figures

Figure 1. Site de Liebherr Aerospace Toulouse 8
Figure 2. Progression de la chiffre d'affaires en M£ 8
Figure 3. Systèmes intégrés d'air 9
Figure 4 : Composants du système de prélèvement d'air (a) vannes ; b) échangeur de chaleur ; c) pack de conditionnement d'air 9
Figure 5.Structure laboratoire de matériaux 9
Figure 6. Exemple des colles utilisées chez LTS 11
Figure 7. Distribution du format de la MFT0239 12
Figure 8. Facteurs externes de dégradation des produits chimiques 19
Figure 9. Comportement de la peinture dans un système élastique 19
Figure 10. Classification des ingrédients testés 22
Figure 11. Brouillard salin au laboratoire matériaux 23
Figure 12. Fours pour utilisés pendant le VT 23
Figure 13. Microscope binoculaire utilisé au laboratoire 24
Figure 14. Machine de traction capteur 5KN 25
Figure 15. Types de rupture 26
Figure 16. Essais de dureté Shore A et D 27
Figure 17. Viscosité du vernis en fonction du temps 29
Figure 18. Viscosité de la colle Loctite AA F246 en fonction du temps 32
Figure 19. Viscosité de la colle Loctite 246 en fonction du temps 32
Figure 20. Viscosité de la silicone en fonction du temps 33
Figure 21. Présentation graphique des résultats 35
Figure 22. Rupture adhésive 35

Figure 23. Viscosité de la résine 4460 en fonction du temps..... 39
Figure 24. Viscosité de la résine Duralco 4540 en fonction du temps 39
Figure 25.Dureté Shore D de la résine Duralco 4460 40
Figure 26. Dureté Shore D de la résine Duralco 4540 41
Figure 27. Résine Duralco 4460 stocké à 25°C et 75%HR. 41
Figure 28. Partie stockage dans TEEXMA 47
Figure 29. Partie stockage proposée dans TEEXMA..... 47

Liste des notations

DUS : date limite d'utilisation seringue.
HR : humidité relative.
BS : Brouillard salin.
VT : Vieillissement thermique.
CoC : certificat de conformité.
LTS : Liebherr Toulouse Aerospace SAS.
DLU : durée de vie.
FDS : fiche de données de sécurité.
COV : Composés organiques volatils.
OAC : Oxydation anodique chromique.
EPI : Equipements de protection individuelle.

Introduction

Ce présent rapport est relatif au stage de fin d'études, d'une durée de 6 mois, réalisé au sein du laboratoire matériaux de l'entreprise LIEBHERR-AEROSPACE TOULOUSE. Ce stage m'a permis de mettre en œuvre les compétences acquises lors du master « Conception et Analyse des Procédés Intensifiés » et de vivre une nouvelle expérience dans le domaine de l'industrie.

Un des objectifs de l'industrie aéronautique est de trouver de nouveaux matériaux pour diminuer le poids de ses équipements tandis que l'efficacité dans leur performance est maintenue. Certains de ces équipements, qui sont utilisés pour le traitement de l'air, sont en alliages d'aluminium puisque ces alliages possèdent de bonnes propriétés mécaniques à moyenne température et ont une densité assez faible. Des métaux inoxydables et superalliages sont utilisés pour des températures plus élevées.
Pour concevoir et produire un équipement dans l'aéronautique des consommables sont utilisés pour faciliter le montage, assembler des pièces ou bien nettoyer des composants. Ces produits sont appelés Ingrédients et font références à : des colles, des peintures, des huiles, des graisses, des solvants, …
Leurs fonctions et utilités peuvent passer de protéger contre la corrosion à assurer un bon collage des pièces. Les ingrédients peuvent aussi être employés comme protection des circuits électriques haute tension, pour permettre au matériaux tenir des plus hautes températures, ou simplement pour apporter de la stabilité aux équipements et pièces utilisés dans les avions dans des conditions extrêmes rencontrées en vol.

La gestion du stockage et des dates limites d'utilisation de ces ingrédients constitue une activité essentielle afin de pouvoir assurer l'efficacité et les bonnes propriétés de ces ingrédients.

Aujourd'hui, les informations par rapport aux matériaux, traitements de surface et ingrédients sont principalement gérées par le laboratoire matériaux dans la base de données TEEXMA, propre à l'entreprise LIEBHERR-AEROSPACE. Ces données sont ensuite utilisées principalement pour la conception des composants au niveau du bureau d'étude et pour la justification du bon comportement des composants en service. TEEXMA est une base de données et non pas un logiciel de traitement des données. La quantité d'information qu'il contient est de plus en plus importante.

Le but de ce stage sera donc d'apporter un support sur la mise à jour des règles de stockage et des dates limites d'utilisation des ingrédients gérés au sein de Liebherr Aerospace Toulouse SAS ainsi que ses sous-traitants. Ces objectifs apportent un côté supplémentaire à mes études de Conception et Intensification de Procédés car ils vont me permettre d'étudier les propriétés des produits chimiques ainsi que suivre leurs utilisations dans les procédés de conception et qualification des pièces dans l'industrie l'aéronautique.

Ce mémoire se décompose en six parties principales. La première détaille le contexte dans lequel se déroule le stage. Cette partie sera suivie par une synthèse bibliographique qui permettra de présenter les risques de dégradation des différents ingrédients utilisés dans l'entreprise. Puis, une partie détaillera le traitement des documents et les contacts avec les fournisseurs réalisés pendant le stage. Ensuite seront décrits les matrices d'essais à réaliser afin d'étudier le changement dans les propriétés des ingrédients selon leur durée de vie et leurs conditions de stockage. La partie suivante sera consacrée à la présentation des résultats obtenus dans les essais. Enfin la dernière partie servira de conclusion sur le sujet mais aussi pour la présentation des perspectives.

1. Contexte du stage

1.1. Le Groupe LIEBHERR

Le groupe LIEBHERR est une entreprise d'origine allemande, entièrement familiale, créée en 1949 par l'allemand Hans LIEBHERR. Cette entreprise intervient dans de nombreux secteurs d'activités : travaux publics, appareils électroménagers, machines à outils, et équipements pour l'aéronautique. Mais connue principalement dans le domaine de la fabrication d'engins de construction. Ce groupe LIEBHERR est international, il est composé de plus de 140 sociétés avec un chiffre d'affaires s'élevant à 11.7 milliards d'euros fin 2019.

1.2. LIEBHERR Aerospace Toulouse

Liebherr-Aerospace Toulouse SAS (LTS), où j'ai réalisé mon stage, est une entreprise de la division aéronautique et ferroviaire du groupe Liebherr qui a été fondée en 1989. LTS possède deux sites (Toulouse et Campsas) sur plus de 140 000 m² et emploie aujourd'hui près de 1400 personnes, son chiffre d'affaire s'élève à 672 millions d'euros fin 2019 [1].

Figure 1. Site de Liebherr Aerospace Toulouse

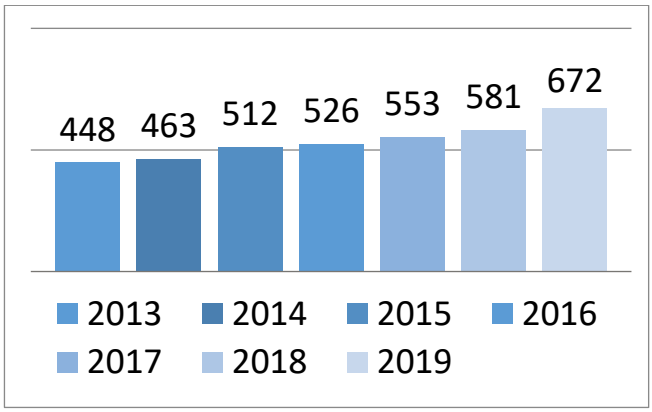


Figure 2. Progression du chiffre d'affaires en M£

LTS accompagne dans leurs projets les clients avionneurs, hélicoptéristes et les compagnies aériennes. Le secteur aéronautique du groupe Liebherr développe, réalise et assure la maintenance des systèmes de conditionnement de l'air.
Le traitement d'air dans l'aéronautique peut se diviser en plusieurs systèmes :

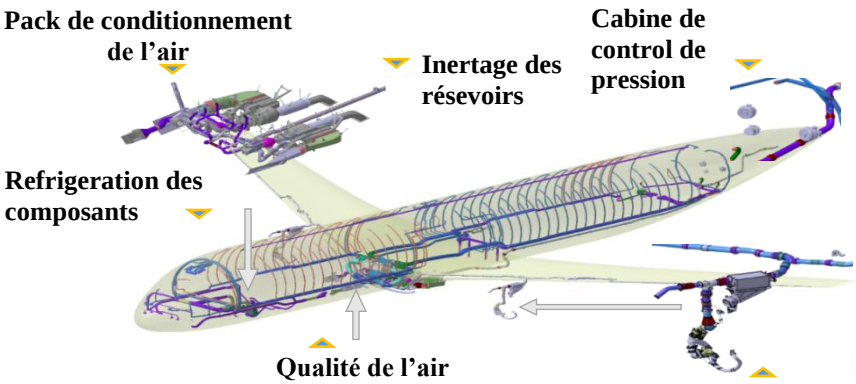


Figure 3. Systèmes intégrés d'air

Le système de prélèvement d'air se situe au niveau des moteurs, son rôle est de prélever l'air au sein des réacteurs puis de le restituer à différents endroits de l'avion après en avoir modifié la température et la pression. Ce système se compose principalement de vannes, de thermostats et d'échangeurs.
Les packs de conditionnement d'air assèchent, refroidissent et abaissent la pression de l'air issue du système de prélèvement d'air avant de l'injecter dans la cabine. Ces packs utilisent un système composé de turbomachines, d'échangeurs, de vannes de régulation et de sondes.

Figure 4 : Composants du système de prélèvement d'air (a) vannes ; b) échangeur de chaleur ; c) pack de conditionnement d'air

1.3. Laboratoire de matériaux

Dans la structure interne de l'entreprise, le laboratoire de matériaux a en charge plusieurs taches :

- ✓ Du côté génie, le laboratoire matériaux conseille et donne support au bureau d'étude, en garantissant le choix des matériaux et procédés spéciaux, ainsi qu'en gérant la base de données matériaux.
- ✓ Du côté des tests, le laboratoire matériaux réalise des tests de qualification et requalification des produits (tests mécaniques, brouillard salin, vieillissement thermique,…), en prenant en compte les possibles dégâts que les conditions extérieures peuvent occasionner aux matériaux (vibrations, changements de pression et température,…).
- ✓ Du côté industriel, la rédaction de procédures dans des fiches techniques internes.
- ✓ Du côté fabrication, gérer les non-conformités, les changements des produits et matériaux,…
- ✓ Gérer les obsolescences des matériaux, traitements de surface ou ingrédients.
- ✓ Recherche continue des nouveaux et plus avantageux matériaux et procédés pour appliquer dans l'aéronautique.

Pour répondre à tous ces missions, le laboratoire de matériaux est divisé selon la structure suivante :

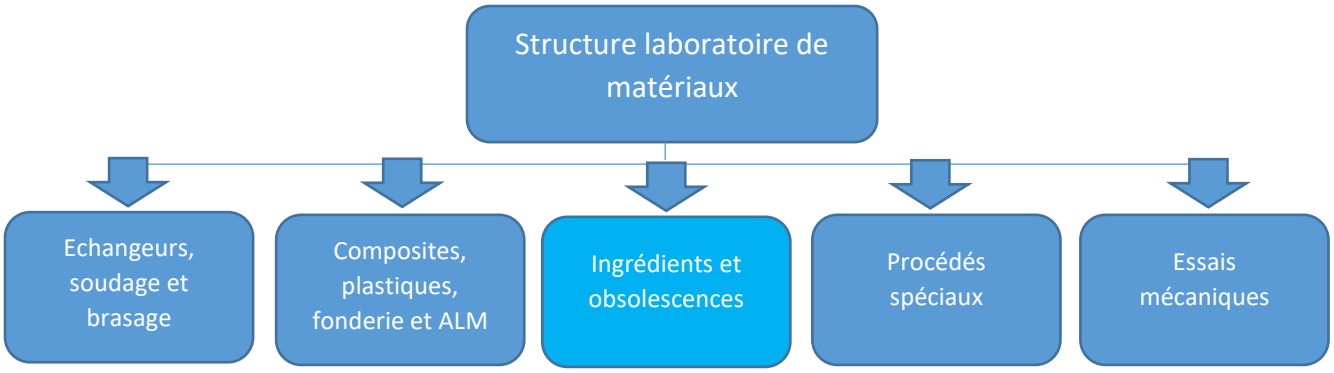


Figure 5.Structure laboratoire de matériaux

Mon stage s'est déroulé dans la partie des ingrédients et obsolescences.

2. Ingrédients

2.1. Définition des ingrédients

On entend par **Ingrédients** les produits chimiques ou métallurgiques utilisés en production dans les procédés spéciaux et qui présentent une date de péremption, ainsi que des conditions particulières de stockage et manipulation pour en conserver l'intégrité ou protéger leur utilisateur.

Les pièces fabriquées chez LTS comme les vannes et les échangeurs de chaleur ont besoin d'être protèges contre la corrosion et les contaminants et de tenir des pressions et températures extrêmes. Des ingrédients sont utilisés dans l'industrie aéronautique pour concevoir ces pièces. Par exemple :

- Dans les échangeurs de chaleur, du vernis est employé pour protéger contre la corrosion.
- Dans les vannes, des colles ou des lubrifiants sont appliqués au tour des vis afin de renforcer leur résistance.
- Dans les solénoïdes, utilisés comme des composants pour actionner les vannes (gérer son ouverture), des silicones sont appliqués au câblage afin de faire l'étanchéité de l'équipement, ou des résines pour niveler les vibrations auxquelles peuvent être exposées les éléments d'un avion ou isoler les composants des contaminations extérieures.

Tous ces éléments précédemment mentionnés constituent la catégorie **ingrédients** chez LTS. Plus de 800 ingrédients sont référencés dans la base LTS, dont les principaux sont :

- Peintures
- Colles
- Résines

2.1.1. Peintures

Les **peintures** peuvent protéger les matériaux de la corrosion. Ses composants sont des pigments qui peuvent apporter coloration, des apprêts, des liants, des diluants ou des additifs.
Le diluant est un liquide volatil qui s'évapore facilement après son application. Les solvants peuvent limiter la durée de vie des peintures et vernis [2].
Le durcisseur confère des propriétés de dureté en formant un film réticulé avec certaines peintures bi-composants ou vernis, après la réaction de polymérisation.
La polymérisation fait référence à la réaction chimique où des molécules réagissent entre elles pour former des molécules d'une masse molaire plus élevée (des monomères → polymères).
Les vernis et peintures peuvent polymériser à température ambiante ou à une température spécifique.

On peut différencier parmi les peintures :

- Les mono composants
- Les bi-composants, constitués d'une base + un durcisseur. Le durcisseur est nécessaire pour que la peinture polymérise. Il est très important de respecter les proportions entre la base et le durcisseur.

Un **vernis** est un liquide plus ou moins visqueux constitué essentiellement à base d'une résine naturelle, d'un solvant ou diluant et d'un adjuvant. On peut définir la viscosité d'un vernis suivant sa vitesse d'écoulement. Simplement, plus la viscosité d'un matériau augmente, plus sa capacité à s'écouler facilement diminue.

L'adjuvant apporte de la souplesse au vernis, ce qui facilite leur application sur tout type de support.

2.1.2. Colles

Les colles sont composées de résines, de solvants, de durcisseurs, et d'additifs [3].
Il existe différents types de colles avec différentes propriétés :

- Colles synthétiques
- Colles cyanoacrylates
- Colles néoprènes
- Colles acriliques
- Colles époxy

Le type de colle à utiliser est déterminée en fonction du matériau à coller. L'adhésion produite par des colles, peut être classifiée comme une adhésion physico-chimique ou une adhésion mécanique :

- L'adhésion mécanique est expliquée par les surfaces de contact.
- L'adhésion physico-chimique est occasionnée par des liaisons covalentes, de Van der Waals, d'hydrogène ou électrostatiques entre l'adhésif et le matériau.

Figure 6. Exemple des colles utilisées chez LTS

2.1.3. Résines

La résine durcit à cœur lors du séchage (lorsque la colle polymérise), et n'a pratiquement pas de retrait. Elle offre une bonne tenue à la température, aux réactions chimiques, aux chocs, aux rayures, à l'abrasion et aux usures.
Dans le cas des certaines résines thermodurcissables (formo-phénoliques, pré polymères polyuréthane notamment), à des températures entre 100 et 400ºC, on peut observer la libération des monomères ou des produits base résiduels (formol, phénol, iso cyanates).
Les résines poly époxydes ont dans sa composition des adjuvants, des diluants, des plastifiants, des solvants :

- Les diluants rendent la résine époxy plus fluide pour qu'elle puisse accrocher plus facilement à la surface de contact.
- Le plastifiant est un polyester qui rendre la résine plus malléable et facile à appliquer.
- Le solvant rendre le polymère époxy, qui est au début une poudre sèche, liquide.

Un durcisseur est aussi souvent ajouté pour permettre sa polymérisation.

Résine époxy : cette résine contient des groupes époxydiques, qu'en réaction avec un durcisseur, vont donner un film très résistant. Une résine époxy est composée par une base et un durcisseur.
Ces types de résines sont utilisées comme des adhésives, des isolants électriques ou des revêtements.

2.2. Gestion des ingrédients chez LTS

2.2.1. Gestion *dans* la base de données

Les informations par rapport aux matériaux, traitements de surface et ingrédients sont principalement gérées dans la base de données TEEXMA, propre à l'entreprise LIEBHERR-AEROSPACE. Cette base contient toutes les informations techniques fournies par les fabricants et fournisseurs et elles sont utilisées pour concevoir et dimensionner les équipements.

TEEXMA

Dans TEEXMA, les produits sont divisés en deux catégories : avionnables et non-avionnables. L'importance est surtout mise sur les avionnables, car ce sont les produits qui sont appliqués en production, dans le montage ou réparation des pièces d'avion dans l'entreprise. Tandis que les produits non-avionnables font références aux produits utilisés hors production.

D'une façon annuelle, un document est extrait de TEEXMA avec les informations suivantes :

- Numéro de référence du produit interne à l'entreprise. Dans l'entreprise, les ingrédients utilisés sont classifiés en tant qu'IDS, suivis par un numéro qui est propre à chaque ingrédient selon sa composition chimique.
- Etat du produit : approuvé pour des nouveaux projets, en révision, ou obsolète.
- La référence commerciale du produit
- Le fabricant et fournisseur
- La fonction
- La fiche de données de sécurité et la fiche technique associées au produit
- Température de stockage du produit
- Durée de vie du produit

Ce document est appelé la MFT0239, il contient les informations les plus essentielles du produit et il est mis à disposition de toute l'entreprise mais il est surtout utilisé dans l'atelier à la réception des produits pour gérer son stockage d'une façon pratique et rapide. Il est également utilisé par les sous-traitants et fournisseurs.
Les fiches MFT sont des documents qui contiennent les spécifications ou exigences Liebherr pour appliquer un produit, un traitement de surface ou approvisionner un matériau.

LIEBHERR	MANAGEMENT OF INGREDIENTS USED IN PRODUCTION PROCESS AND IDS CODES SIGNIFICATION							Réf. : MFT0239 Version : 26	Page : 29/68
IDS N°	Status	Replaced by	Trade name	Productor	Fonction	CMR	MFT	Storage	
								Temperature	Shelf life
IDS0401	APPROVED		EOS NICKEL ALLOY IN718	EOS GmbH	Poudre	X	MFT0543		
			ERASTEEL PEARL MICRO Ni718	ERASTEEL	Poudre	X			
IDS1001	APPROVED		MAGNOBOND 550	MAGNOLIA PLASTICS INC.	Durcisseur pour résine			Ambient	
IDS1002	APPROVED		EPIKOTE 828	HEXION	Résine de moulage			Ambient	36 mois
IDS1003	APPROVED		EPON 828	HEXION	Résine de moulage			Ambient	12 mois
IDS1005	FORBIDDEN FOR NEW DESIGN		LOCTITE STYCAST 2651MM	HENKEL	Résine pour isolation électrique	X	MFT0379	Ambient	12 mois
IDS1006	FORBIDDEN FOR NEW DESIGN		LOCTITE STYCAST 2762	HENKEL	Résine pour isolation électrique	X	MFT0147	Ambient	12 mois

Figure 7. Distribution du format de la MFT0239

2.2.2. Gestion dans l'atelier

Les livraisons des ingrédients chez LTS sont divisées parmi livraisons commande (livraisons hors contrat) ou livraisons kanban (livraisons par contrat).
Les livraisons kanban sont produites en continu. Une livraison du produit est effectuée au moment où l'entreprise a besoin de celui-ci en se basant sur le principe du juste-à-temps (just in time) ; tandis que les livraisons commande ont un caractère plus occasionnel, par demande de l'entreprise (demande one-shot).

2.2.3. Fournisseurs

Les ingrédients sont produits par des entreprises fabricantes. Cependant, la plupart des ingrédients sont fournis par des entreprises fournisseurs.
Les fournisseurs achètent de grosses quantités de produits, ce qui leur permet d'offrir ces produits à prix réduit. Aussi, les fournisseurs offrent aux entreprises des produits fournis par des différents fabricants afin de faciliter leur distribution. De cette façon, les entreprises ne doivent pas contacter séparément chaque fabricant, la commande des produits passe directement par un seul fournisseur en facilitant de cette façon le traitement des commandes, ainsi que les dates de livraison, les conditions de livraison, etc.
Liebherr Aerospace Toulouse SAS travaille avec de nombreux fournisseurs : Gaches Chimie, Colombie Cadet, Sodeco SAS, DIMEX,…
Le principal fournisseur chez LTS est ADDEV DIMEX.

ADDEV DIMEX

ADDEV DIMEX est une société du groupe ADDEV MATERIALS.
Il s'agit d'une entreprise fournisseur et transformateur de matériaux haute performance pour l'aéronautique, le spatial et la défense.
ADDEV DIMEX offre un reconditionnement de produits adapté aux nécessités précisés par l'entreprise, avec une ample offre de possibilités. Ils effectuent le dosage et repackaging sur mesure des produits chimiques (colles, huiles, peintures, vernis, graisses, silicones…). Ils font aussi l'étiquetage des produits avec les instructions des fabricants (risques, EPI, stockage et péremption), ainsi que la livraison des certificats de conformité des produits.
C'est avec cette entreprise que la plupart des contacts ont été établies pendant le stage pour inter échanger des informations et réaliser des commandes de produits.
Les essais pendant le stage vont être réalisés sur des produits fournis par DIMEX. Également les documents des ingrédients fournis par DIMEX vont constituer la principal base d'actualisation de TEEXMA.

2.3. Problématique

La partie de stockage et dates limites d'utilisation des ingrédients sur TEEXMA n'est pas toujours mis à jour. Un fonctionnement fluide n'existe pas pour récupérer ces informations et suivre les évolutions.

La cause est que la plupart de ces informations proviennent des fiches techniques des fabricants des produits. Ces fiches techniques se trouvent dans la page web des fabricants et leurs évolutions ne sont pas suivies. Consulter les sites de fabricant pour chaque produit utilisé dans une entreprise avec une régularité appropriée n'est pas toujours possible. C'est pour cette raison qu'il y a des cas où les informations fabricant des produits utilisés dans l'entreprise ne sont pas toujours actualisées dans sa base de données interne.

Le but du stage sera donc de mettre à jour la base de données TEEXMA en travaillant avec différents fournisseurs et gérer les conditions de stockage des ingrédients dans l'atelier. Pour suivre et mettre à jour ces informations, il faudra établir un fonctionnement parmi les différents secteurs de l'entreprise ainsi qu'avec les fournisseurs et fabricants.

Ce stage a aussi pour but l'étude des durées de vie des ingrédients, et éventuellement la proposition d'une façon d'optimiser leur utilisation. Cela comprend une étude de la gestion dans l'atelier afin de vérifier si le stockage des ingrédients et la façon de les utiliser sont adaptées. Par exemple, aucune règle de gestion des produits ouverts n'est en place chez LTS.

A la fin du stage, on sera en mesure d'établir des règles de péremption pour les produits après ouverture, et de statuer si la dérogation de la durée de vie des ingrédients périmés ou des ingrédients qui ont des non-conformités dans le stockage sera possible et sous quelles conditions.

3. Synthèse Bibliographique

3.1. Date limite d'utilisation - DLU

3.1.1. Généralités

La DLU est souvent fixée comme le temps limite d'utilisation après avoir ouvert le produit tant qu'il soit stocké en respectant les conditions de stockage définies par le fabricant. Le but de cette DLU est d'informer aux utilisateurs de l'effectivité du produit.

La durée de vie des produits préemballés est déterminée par des professionnels. Le professionnel doit être capable de démontrer comment les produits peuvent assurer la sécurité, à laquelle on peut légitimement s'attendre jusqu'à la fin de la durée de vie du produit, dans des conditions normales d'utilisation ou dans d'autres conditions raisonnablement prévisibles par les professionnels [4].
Cette obligation implique que le professionnel puisse justifier comment il a défini la durée de vie, pour respecter cette exigence de sécurité.
Pour déterminer la DLU d'un produit, une variété de caractéristiques sont évaluées. Une des plus importantes est la stabilité chimique de l'ingrédient actif.

3.1.2. Estimation de la durée de vie du produit

D'un point de vue industriel, Les tests de vieillissement accéléré permettent de définir **l'espérance de vie d'un produit.**
Les **tests de vieillissement accéléré** permettent de simuler rapidement l'évolution d'un produit en le conditionnant dans un environnement spécifique et / ou en lui soumettant des contraintes particulières.
Regroupés sous les termes tests de vieillissement accéléré, on citera notamment les tests de conditionnement climatique (brouillard salin, chaleur humide, choc thermique, résistance UV, …), les essais de fatigue mécanique (traction, compression, torsion alternée, flexion, …) et les tests de corrosion (sueur synthétique, thio acétamide, …).

Les tests de vieillissement doivent permettre de démontrer que:

- Les conditions de production respectent bien les mesures définies
- L'historique des résultats correspond à des conditions de production similaires.

Dans les tests conduits pour déterminer les DLU des produits, le conteneur où cette étude est faite doit mimer le récipient du produit (en accord avec son conditionnement) ainsi que ses conditions de stockage [5].
La durée de vie des produits est évaluée et suivie pour chacune des associations de procédés appliqués dans l'entreprise, par exemple, temps d'attente, entreposage intermédiaire, atmosphère modifiée, type de conditionnement, température des produits lors du conditionnement, conditions de refroidissement après conditionnement, etc.
Si l'entreprise modifie ses procédés de fabrication, ou conditions de conservation, elle réévalue la durée de vie des produits. Pour cela, il serait nécessaire de réaliser des essais aux produits afin de déterminer sa date de requalification (nouvelle DLU).
A niveau de chaque entreprise, pour la détermination des essais à réaliser pour déterminer la DLU de chaque ingrédient il y en a plusieurs options envisageables :

- Recherche bibliographique
- Connaissance du produit/ Historique des analyses
- Usage des pratiques des concurrents

Une fois les essais sont déterminés, il faut suivre les pas suivants :

- Prise des échantillons issus d'une fabrication qui s'est déroulée dans les conditions représentatives de fabrication.
- Les analyses doivent être réalisées sur un minimum de 5 échantillons à la durée de vie envisagée.

3.1.3. Date limite d'utilisation après ouverture

L'ouverture d'un produit est soupçonnée à avoir un impact sur les propriétés et la durée de vie des produits, à la suite d'un contact du produit avec l'air. Cependant, dans la recherche bibliographique réalisée aucune règle pour définir la DLU après ouverture a été trouvée.

Un des objectifs su stage va être définir une règle interne à l'entreprise pour établir une DLU après ouverture des produits.
Pour cela, une matrice d'essais va être définie.

3.1.4. Date limite d'utilisation après reconditionnement

Dans certains cas des produits sont reconditionnés si l'emballage que le fabricant offre à l'entreprise n'est pas convenant pour ses activités. Dans ces cas, les produits peuvent passer pour un fournisseur afin de qu'une adaptation de l'emballage du produit soit faite. On appelle cette adaptation, reconditionnement.
On peut donc faire une distinction parmi le format négoce des produits qui fait référence au premier conditionnement dans lequel le produit est envoyé pour le fabricant, et le format reconditionné qui fait référence au produit qui est déjà passé au moins par son deuxième conditionnement.
Un conditionnement à usage unique fait référence à un package qui va être ouvert une seule fois pour utilisation, et après cette ouverture le fabricant ou fournisseur ne vont plus assurer l'efficacité du produit.

La DLU est applicable seulement pour le packaging original, et elle peut changer après le reconditionnement car le produit n'est plus hermétiquement fermé. Quand une entreprise change le packaging d'un produit, des tests de stabilité doivent être conduits pour le produit reconditionné, et la DLU doit être actualisé en accordance avec les résultats de ces nouveaux tests.
En revanche, il n'y a pas des règles existantes qui définissent la DLU après reconditionnement des produits.
À la suite de plusieurs échanges avec le fournisseur DIMEX, il a été conclu que c'est à chaque entreprise de définir ses règles internes par rapport au reconditionnement des produits.
Un autre objectif du stage va être déterminer l'impact que le reconditionnement d'un produit a avoir sur ses propriétés ainsi que sur sa durée de vie.
Pour cela, une matrice d'essais va être définie.

3.1.5. Dépassement de la DLU

Nombreuses études montrent qu'après un dépassement de la DLU, l'efficacité des produits peut diminuer. Tous les produits avec un composant organique sont plus susceptibles à cette dégradation.
Dans le cas des produits pharmaceutiques, des études ont été réalisés sur la stabilité des produits après la DLU, et il a été conclu que pour le 90% des produits utilisés dans l'industrie pharmaceutique l'efficacité est conservée pendant au moins cinq années après le dépassement de la DLU [5].
Cependant, les produits peuvent expirer avant de la DLU si les conditions de stockage ne sont pas respectées.

3.1.6. Prolongation de la DLU

3.1.6.1. Prolongement de la durée de vie sur étagère (re-certification)

Après une rigoureuse recherche bibliographique et des nombreuses prises en contact avec des fournisseurs, il a été conclu qu'une prolongation de la date limite d'utilisation est possible.
Une re-certification peut être envisagée pour prolonger la durée de vie des matériaux qui ont déjà dépassé sa durée de vie sur étagère.
C'est possible d'attribuer une date de requalification en prolongeant la DLU du produit si le produit a été stocké dans les conditions de stockage spécifiés par le fabricant et sans être ouvert.

3.1.6.2. Normes pour la requalification des produits

La norme la plus pareil à celle applicable aux produits aérospatiaux de l'entreprise c'est la norme qui fait référence aux produits spatiaux [11].
'Le document définit les exigences relatives à l'identification, à la manipulation, au stockage et au contrôle des matériaux à durée de vie limitée sur étagère qui sont utilisés dans la fabrication des engins spatiaux et des équipements associés.
Le présent document peut être adapté aux caractéristiques et contraintes spécifiques d'un projet spatial, conformément à l'ECSS-S-ST-00.'

Les propriétés finales des matériaux sont sensibles à la composition exacte de ses réactifs. Ces propriétés varient en fonction de la durée de vie et les conditions de stockage des réactifs.
Dans les spécifications d'approvisionnement et les bons de commande, la date de fabrication, les conditions de stockage et la durée de vie sur étagère des produits doivent être déclarées.
D'égal façon, les matériaux sur les étagères doivent porter une étiquette qui inclue leur durée de vie ainsi que sa date de fabrication ou la date de début de vie.
Dans le cas où des exigences critiques en matière d'assurance produit sont nécessaires pour certaines applications, la durée de vie sur étagère établie à l'origine par le fabricant ou le fournisseur, peut être réduite.
Les matériaux qui composent un lot doivent porter la même date limite d'utilisation et les mêmes spécifications des conditions de stockage que le lot concerné.

Pour arriver à obtenir une re-certification d'un matériau, il faut appliquer les essais appropriés.
Si ces essais sont satisfaisants, une prolongation de la durée de vie du matériau de la moitié de la durée de vie initiale sur étagère peut être réalisée [Norme EN 16602-70-22].
Ensuite, une deuxième re-certification peut être envisagée, et si des résultats satisfaisants sont obtenus, prolonger la durée de vie sur étagère la moitié de sa première prolongation.
Les lots qui sont qui font objet de l'étude d'une re-certification doivent être séparés et identifiés avec une étiquette comme 'suspendu' [6].

3.1.6.3. Exemples de propriétés à mesurer pour valider une re-certification

Propriétés qui sont particulièrement sensibles au vieillissement :

- La distribution du poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel (CPG) ou chromatographie d'exclusion stérique (SEC).
- La structure moléculaire déterminé par spectroscopie infrarouge.

- Le dégrée de cure et la température de transition cristalline déterminés par le scanner différentiel calorimétrique.
- La force d'adhésion déterminée par des tests d'adhésion.
- Pour les peintures et vernis l'adhésion au substrat en faisant des tests qui mesurent la résistance que l'adhésive a à être retiré (regarder ECSS-Q-ST-70-13).
- Pour des revêtements conformes, des essais de dureté ou d'adhésion.
- Pour des composés d'enrobage, il faut mesurer les propriétés électriques, thermiques ou de dureté.
- Matériaux renforcés par des fibres. Mesure des propriétés mécaniques comme la résistance à la traction ou à la flexion.

3.2. Stockage

Les conditions de stockage d'un produit sont les conditions extérieures (température, humidité,...) auxquelles un produit est conservé jusqu'à son utilisation.

Les lieux de stockage des produits chimiques disponibles à l'atelier de l'entreprise sont :

- Armoires anti feu à température et humidité ambiante
- Armoires à température et humidité ambiante
- Réfrigérateur (température parmi 0 et 10°C). Pour les produits qui ont besoin des conditions de stockage dans un réfrigérateur, le transport de ces produits doit être aussi réalisé en conteneurs réfrigères.

Parmi les conditions de stockage à respecter, si un produit entraîne plusieurs risques, ils doivent être ordonnés selon la priorité suivante :

- Comburant
- Inflammable
- Corrosif
- Toxique
- Nocif/ irritant : Par exemple, les acides doivent être forcément stockés séparément des bases.

En ce qui concerne le stockage, sans indication contraire du fabricant ou du fournisseur, les matériaux doivent être stockés à une température (22 ± 3) °C et une humidité relative (HR) de (55 ± 10) %.
La température a été prouvé à avoir un effet dans le taux de dégradation de l'ingrédient actif, ainsi que le taux de dégradation doubles pour chaque incrément de 10°C de la température [7].

3.3. La détérioration des produits chimiques

3.3.1. Risques généraux

Des facteurs extérieurs tels que la température, l'humidité, la lumière, le contact avec l'air ou la présence de contaminations, ainsi que les caractéristiques intrinsèques du produit peuvent entraîner une dégradation du produit [7].
Des chocs mécaniques ou des frictions, surtout en présence des promoteurs ou catalyseurs peuvent également déclencher une décomposition. Des produits peuvent perdre sa stabilité quand ils sont en contact avec des excipients, car ils peuvent agir comme des catalyseurs de surface, en altérant le PH ou en réagissant avec la substance.
L'effet de la chaleur ainsi que de l'humidité ont un effet de dégradation plus fort sur des matériaux adhésifs.

La décomposition entraîne le dégagement de quantités, qui peuvent être très faibles ou importantes, de produits volatils, principalement des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques légers, des composés oxygénés : alcools, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques et parfois des composés particuliers comme l'acide chlorhydrique pour le poly (chlorure de vinyle), des carbures fluorés pour les polyfluoréthènes ou du formaldéhyde pour les urées-formol.

- Pour éviter l'hydrolyse il faut prévenir l'exposition à l'eau des produits.
- Pour éviter la dégradation par lumière, il y a des enveloppes colorées qui protègent les produits du contact avec la lumière.
- Quand la cause de dégradation d'un produit est le contact avec l'oxygène, les entreprises ont intégré des méthodes pour élargir la durée de vie de ces produits comme « induction sealing » ou des oxygène barrières (vacuum/oxygen barrier pouches).

Certains facteurs de dégradation peuvent être contrôlés par un packaging approprié.

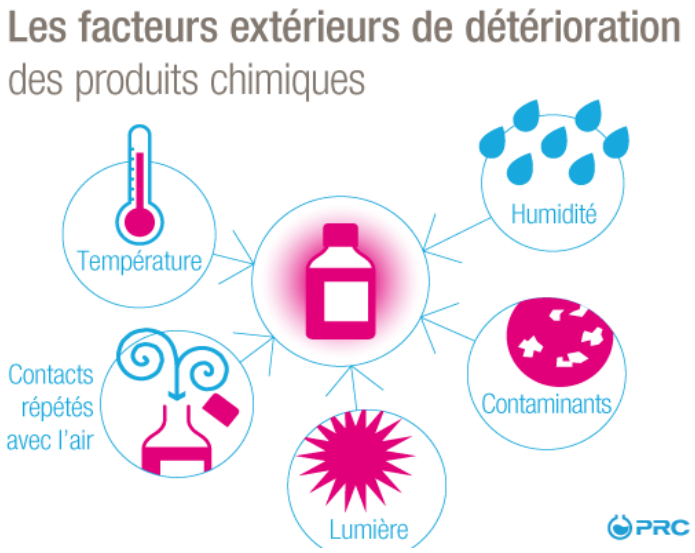


Figure 8. Facteurs externes de dégradation des produits chimiques

3.3.2. Risques de dégradation des peintures

L'environnement climatique a un fort impact sur la dégradation des peintures. L'environnement climatique fait référence aux variations d'humidité et température. Chaque écart d'humidité ou de température a comme conséquence dans les peintures des variations de tension. Ces variations vont contribuer à la dégradation de la peinture par fatigue mécanique.

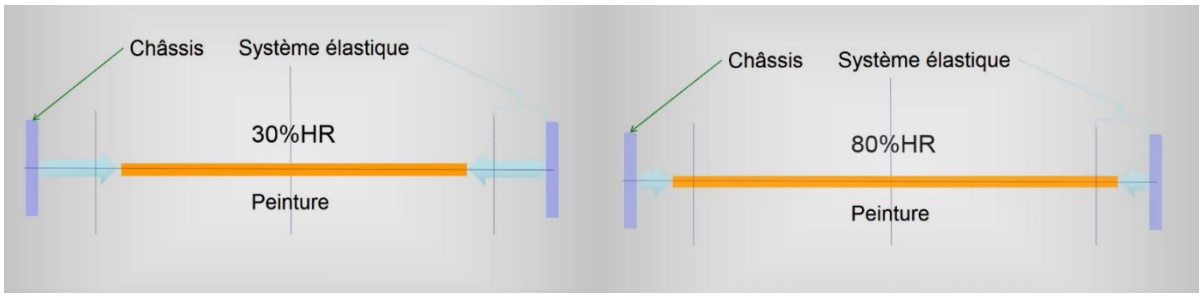


Figure 9. Comportement de la peinture dans un système élastique

Quand l'humidité diminue, la peinture va avoir une tendance à se rétracter. Tandis que si l'humidité augmente, la peinture va se relâcher [figure 9].

3.3.3. Risques de dégradation des colles

Il y a des milieux qui peuvent endommager la liaison des matériaux collées et provoquer sa rupture, comme l'humidité, les températures élevées, les hydrocarbures ou les rayons ultraviolets entre autres. Le risque le plus fort de dégradation auquel sont exposés les colles est une exposition aux hautes températures. Par exemple, pour un adhésif structural époxyde, la dégradation thermique commence dès 180ºC.
La dégradation des colles après application est souvent due à la formation des bulles.

3.3.4. Risques de dégradation des résines

Le principal risque de dégradation des résines sont les hautes températures, qui peuvent conduire à une évaporation des diluants ou solvants de la résine.

4. Traitement documentaire et mise à jour

4.1. Fonctionnement de la gestion documentaire interne

Le fournisseur DIMEX lors du reconditionnement des produits, fourni des propositions techniques.
Les propositions techniques sont des documents qui incluent les informations des produits actualisés si des changements dans leur composition chimique ou leur reconditionnement ont lieu.
Dans les propositions techniques les informations techniques des ingrédients, les matériaux composants ou la DLU des produits son inclus.
Le fournisseur DIMEX offre aussi lors de chaque livraison d'un produit la livraison du certificat de conformité DIMEX. Dans le certificat de conformité l'entreprise peut trouver la date de péremption du produit, ainsi que la date de fabrication, en permettant calculer la durée de vie de la façon suivante :

Durée de vie = date de péremption – date de fabrication

Selon cette distribution, les propositions techniques et les certificats de conformité offerts par les fournisseurs lors de chaque livraison des produits contiennent les informations des produits les plus actualisées.
Les fournisseurs sont également obligés de fournir lors de chaque livraison d'un produit la fiche de données de sécurité (FDS).
Les fichiers de livraison fournis par les fournisseurs à la demande de l'entreprise acheteuse permet de connaître le format le plus utilisé pour chaque produit, ainsi que les produits les plus utilisés par le biais de ses quantités commandés dans un espace de temps.

Les entreprises peuvent établir des contrats avec les fournisseurs avec des exigences et des termes qui vont être propres aux contrats de chaque entreprise. Dans ces termes du contrat, des spécifications peuvent être réalisées par rapport aux documents à fournir lors de la livraison d'un produit, en dehors des exigences requise aux fournisseurs.

Tous ces documents externes à l'entreprise fournis pour chaque produit doivent être utilisés pour extraire des informations qui vont mettre à jour la base de données interne de l'entreprise (TEEXMA).

4.2. Règles établies lors du stage

Lors du stage, de nouvelles implémentations ont été réalisées dans les contrats existants avec les fournisseurs :

- ✓ Mise en place d'une livraison bimensuelle côté fournisseur des certificats de conformité fabricant (CoC) des produits livrés par le fournisseur DIMEX chez LTS.
- ✓ Recensement des CoC fabricant en format digital des ingrédients DIMEX livrés chez LTS pendant les deux dernières années.
- ✓ Recensement des Propositions techniques et fiches de modification fournis par le fournisseur DIMEX pendant les trois dernières années.
- ✓ Identification et différentiation parmi les produits qui ont été reconditionnés chez le fournisseur DIMEX et ceux qui ont été seulement commercialisés (format négoce et format reconditionné).
- ✓ Mise en œuvre d'un accès à la plateforme interne du fournisseur Gaches Chimie en ayant accès aux CoC fabricant et fournisseur de tous les produits livrés chez LTS.
- ✓ Mise à jour de TEEXMA :
  - Obtention d'un fichier Excel avec les noms commerciaux des produits ainsi que leurs références internes de l'entreprise.
  - Recherche de ces produits dans TEEXMA.
  - Identification des produits qui n'ont pas des infos par rapport à leur durée de vie ou leurs conditions de stockage dans TEEXMA.
  - Analyse des fiches techniques, certificats de conformité fabricant, certificats de conformité fournisseur, et propositions techniques (dans le cas des produits reconditionnés)
  - Comparaison et mis à jour des informations par rapport à la durée de vie ou aux conditions de stockage des produits dans TEEXMA et les données sorties des dernières versions des documents analysés. Procédure réalisée dans une matrice d'écart sur un fichier Excel pour une implémentation postérieure des informations actualisées dans TEEXMA.

Une mise à jour de tous ces documents par rapport à la durée de vie et les conditions de stockage a été réalisée pour **200 ingrédients** (160 produits fournis par DIMEX, 40 produits fournis par Gaches Chimie).

5. Matrice d'essais

5.1. Essais selon la catégorie d'ingrédient

La première étape pour réaliser la matrice d'essais a été de réaliser une classification des principaux produits utilisés dans l'entreprise en différentes catégories.
Ces catégories ont été définies en fonction de la composition chimique et leurs propriétés les plus importantes. Les essais nécessaires à réaliser pour chaque catégorie de produits vont être conditionnés par les propriétés des produits les plus importantes dans leur application pratique.
Les trois principales catégories définies des produits sont :

- Colles
- Peintures
- Vernis

Il y a d'autres possibilités de classification des produits : selon la fréquence d'utilisation, selon les conditions de stockage, selon produits mono ou bi-composants, selon son mode de dégradation, la criticité…
La mise en œuvre des tests génériques pour chaque famille d'ingrédients définie, applicables sur la majeure partie des ingrédients, va être réalisée dans le format d'une matrice d'essais.

Ingrédients testés

La recherche bibliographique a fourni de nombreuses possibilités d'essais à réaliser pour chaque catégorie des ingrédients.
Cependant, un choix des essais les plus convenable à réaliser pendant le stage a été effectué en prenant en considération la disponibilité des équipements du laboratoire matériaux ainsi que les références des ingrédients à tester.

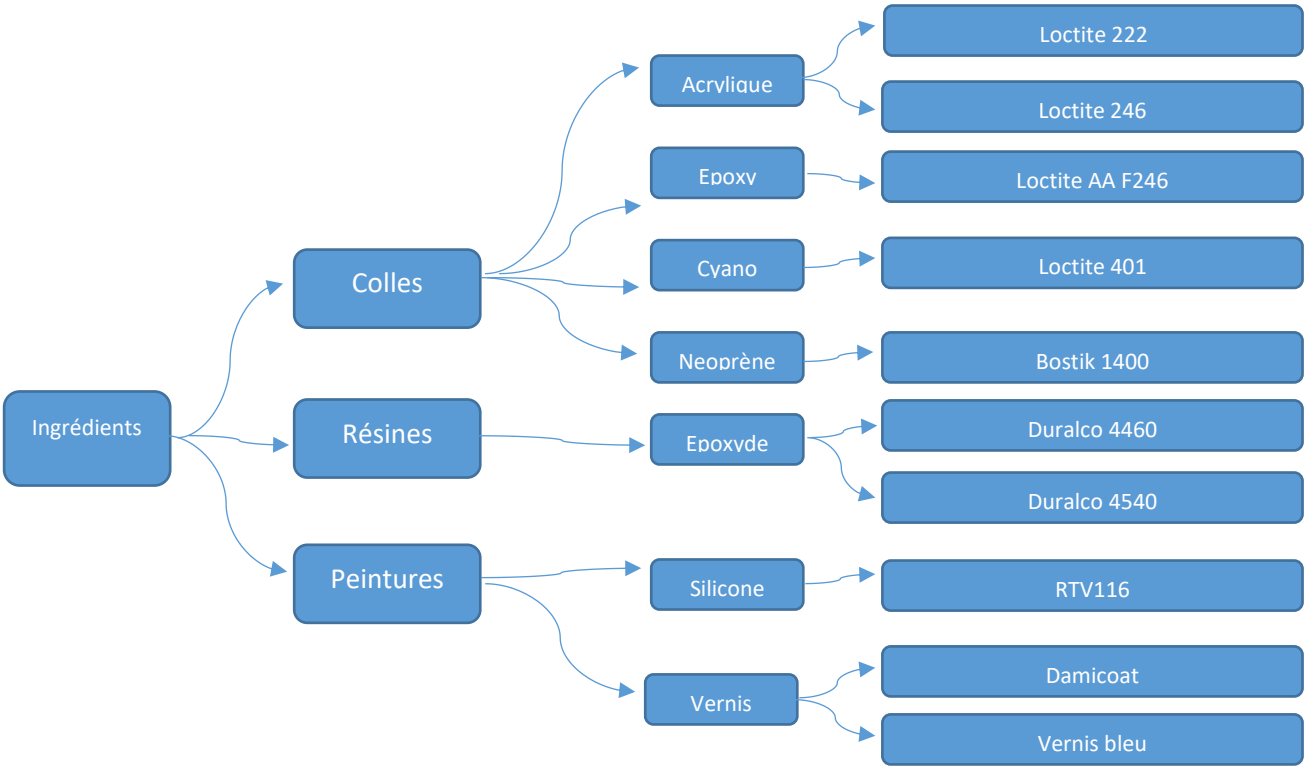


Figure 10. Classification des ingrédients testés

5.2. Conditions de sollicitations des échantillons

5.2.1. Conditions normales – CN

Un produit stocké à 22ºC ± 3 et 55% ± 10 HR est pris comme produit de référence, et ses valeurs de propriétés comme valeurs de référence.

5.2.2. Brouillard salin et Vieillissement thermique

Afin d'étudier les effets que la variation des conditions climatiques a sur les ingrédients des essais dans des conditions de température et d'humidité contrôlées sont proposés.
Il s'agit de réaliser un essai pour chaque condition climatique qu'on veut étudier, et de comparer les résultats de ces essais pour voir l'évolution des propriétés en fonction du changement des conditions de température et d'humidité.
Après une longue exposition de certains ingrédients à l'humidité (BS), des pertes d'adhérence ont été observés. Les peintures peuvent aussi expérimenter l'apparition de fissures ou la dégradation de la couleur du vernis avec une exposition à des hautes températures (1h à 180ºC,1h à 200ªC, 1h à 250ºC, 1h à 300ºC,4h à 250ºC, 74h à 250ªC…) en fonction de la composition chimique de chaque peinture ou vernis.
Fondé sur ces données des essais de vieillissement thermique et brouillard salin sont largement recommandés pour étudier le comportement des ingrédients au fils du temps quand ils sont soumise à des conditions extrêmes comme des températures élevées ou des environnements corrosifs.

Brouillard salin

L'essai au brouillard salin permet de réaliser une évaluation standardisée de la résistance à la corrosion des matériaux métalliques.
Les paramètres d'essai du BS sont inclus dans l'annexe 2.

Vieillissement thermique

L'essai de vieillissement thermique consiste à mettre un produit (ou une pièce avec le produit appliqué), au four à la température maximale en continu que ce produit peut tenir selon les spécifications du fabricant.
Pour les essais réalisés dans le cadre de ce projet, le temps d'exposition de ces produits à sa température maximale en continu a été de 100h.

Figure 11. Brouillard salin au laboratoire matériaux

Figure 12. Fours pour utilisés pendant le VT

5.3. Tests de caractérisation

5.3.1. Tests génériques

5.3.1.1. Essais de viscosité

La viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre afin de déterminer la facilité d'application du produit. Si l'ingrédient devient très visqueux, des problèmes d'application peuvent apparaître.
Il existe différents types de viscosimètres en fonction des matériaux à mesurer.
Le viscosimètre utilisé pour prendre les mesures de viscosité est le *viscosimètre Brookfield DVE.*
La vitesse du viscosimètre est en relation directe avec la grandeur de la mesure de viscosité attendue.

Protocole suivi pour prendre les mesures de viscosité

Le protocole suivi pour prendre les mesures de viscosité est dans l'annexe 3.
La température des produits au moment de prendre la mesure n'a pas été mesurée. Cela pourrait être la source des écarts entre les mesures.

Thixotropie

Un fluide ou un matériau est dit thixotrope si sous vitesse constante, sa viscosité diminue au cours du temps.
Il s'agit d'un phénomène réversible où une déstructuration a lieu suite au cisaillement du fluide.
Dans le contexte industriel, la colle peau utilisée comme liant par les peintres ou certaines encres ou résines sont des matières thixotropes.
Par contre, quand la viscosité d'un fluide diminue avec une augmentation de la contrainte appliquée (vitesse), ce phénomène s'appelle rhéofluidification. Parmi ce phénomène on peut expliquer les données obtenues pour la Loctite 222 quand on a fait augmenter la vitesse.

5.3.1.2. Examen visuelle

Des essais d'adhérence peuvent être aussi réalisés au laboratoire pour déterminer la perte d'adhérence après avoir dépassé la DLU de la peinture ou dans le cas où les conditions de stockage ne sont pas respectées. Aussi, la réalisation des essais d'adhérence est recommandée après l'exposition des peintures ou vernis à l'humidité pendant des essais de brouillard salin.

Microscope binoculaire

Une autre façon de déterminer les propriétés physico-chimiques d'un produit est de le regarder au microscope binoculaire. Cette analyse nous permet de nous concentrer sur une partie de l'image ainsi que la grossir afin de pouvoir nous focaliser sur le côté de l'image qui nous intéresse.

Figure 13. Microscope binoculaire utilisé au laboratoire

5.3.2. Tests spécifiques aux peintures

Essais de quadrillage

Les essais de quadrillage permettent de qualifier l'adhérence des films de peinture.
L'essai de quadrillage consiste à inciser le film de peinture à l'aide d'un outil coupant (2 séries de 6 incisions) et de vérifier si les carrés se décollent après collage d'un ruban adhésif et arrachage de celui-ci.

5.3.3. Tests spécifiques aux colles

Essais de traction

L'essai de traction permet de mesurer la ténacité des matériaux. La ténacité fait référence à la capacité du matériel d'absorber de l'énergie pendant le procédé de déformation et rupture. Cela peut être mesuré par le biais des essais de traction (statique), d'impact (dynamique) ou d'autres [8].

Machine de traction

Deux machines de traction différentes ont été utilisées pour réaliser les essais de traction :

- Machine de traction avec un capteur de 5KN
- Machine de traction avec un capteur de 50KN

La machine de traction a été choisie pour chaque essai selon la résistance particulière de chaque colle.

Figure 14. Machine de traction capteur 5KN

Protocole de préparation des essais de traction pour des colles

Suivant la norme Liebherr MFT0101 [9] pour les colles.
Toutes les colles testées aux essais de traction ont eu le temps de polymérisation indiqué dans leurs fiches techniques.

Préparation des éprouvettes pour des essais de traction

Le protocole de préparation des éprouvettes est dans l'annexe 4.

Protocole d'application des colles

Le protocole d'application suivi pour chaque colle se trouve dans l'annexe 5.

Types de rupture des colles

L'adhésion est le phénomène produit quand deux surfaces sont mises en contact dont le but est de créer une résistance mécanique à la séparation.
La force nécessaire pour réaliser cette séparation s'appelle adhérence.

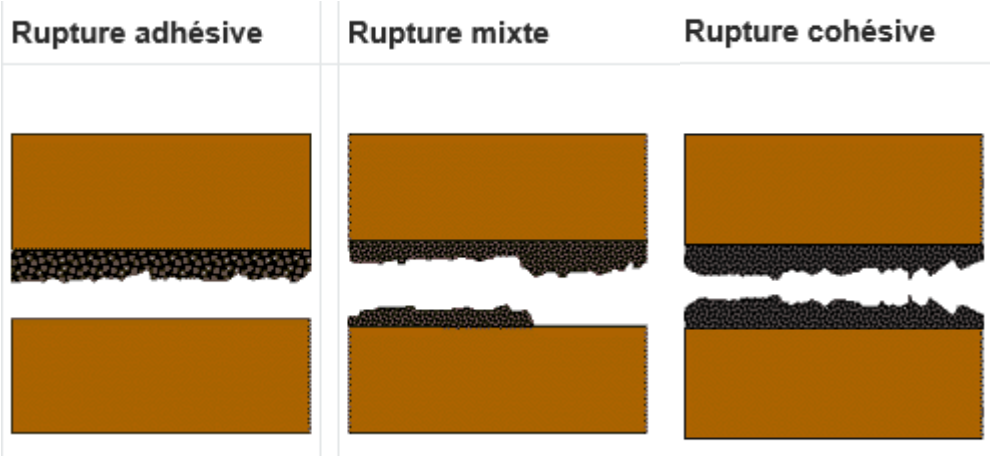


Figure 15. Types de rupture

- Rupture adhésive : rupture produite à l'interface de la colle et du substrat. Ce type de rupture peut être produite par de mauvaises conditions operatoires comme support humide, manque de pression à l'heure de joindre les éprouvettes, ou au contraire, trop de pression qui fait que la colle deborde excessivement.
- Rupture cohésive : elle est produite au corps du matériau.
- Rupture mixte : rupture cohésive par endroits, adhésive par des autres. La rupture se fait là où la resistance à la rupture est plus faible. Dans le cas de collage des bois, cette type de rupture est parmi les plus communs.

Force de desserrage

Dans le cas des colles qui ont besoin d'un procédé anaérobique pour polymériser, la colle est appliquée à l'intérieur des vis. C'est dans ces cas, que la force de desserrage va être mesurée comme outil pour déterminer la résistance de la colle.
La force de desserrage est mesurée à l'aide d'une clé dynamo, et la force nécessaire pour extraire les vis est obtenue en N.m.
Le couple de serrage standard est choisi en prenant en compte le diamètre de la vis et la lubrification au cours de l'application de la colle.
De cette façon, on obtiendra la force approximative qu'il est nécessaire d'appliquer pour desserrer une vis serrée avec une colle. Moins il est nécessaire de force pour réaliser le desserrage, moins bonne est l'adhérence de la colle. On se servira de ce paramètre pour comparer l'adhésion parmi les colles stockées de façon différente.

5.3.4. Tests spécifiques aux résines

Dureté Shore D

Pour les matériaux polymériques (mesure de matière plastique, résine, caoutchouc) on trouve les essais de dureté Shore A et D. La mesure de la dureté est obtenue par lecture directe d'une aiguille en fonction de son degré de pénétration pendant que la charge est encore appliquée [10].
L'essai de dureté Shore A est appliquée pour des polymères mous, et le D pour les polymères durs.

- Pour mesurer la dureté de la gomme, élastomère, matière plastique molle, vinyl, cuir, caoutchouc… l'essai de dureté Shore A est utilisé.
- Pour la mesure des matières plastiques dures, résine, polyproprylène… l'essai de dureté Shore D est employé.
- Pour la mesure des mousses, éponges, matières plastiques microporeuses… l'essai Shore A0 est recommandé.

Le cadran du duromètre est gradué en degrés SHORE, D, A ou A0 de 0 à 100, de mou à dur.

Ces essais sont développés selon les normes suivantes : DIN 53505 - ASTMD2240 - ISO 868.

Figure 16. Essais de dureté Shore A et D

Afin de caractériser les résines, leur dureté peut être mesurée dans une échelle de degrés de dureté Shore D.
Plusieurs échantillons d'une même résine vont être stockés dans différentes conditions (différents % HR, différentes températures, différentes fréquences de contact avec l'oxygène…) et soumises au Brouillard Salin ou à Vieillissement thermique.
La dureté de chaque échantillon de résine va être ensuite mesurée afin de déterminer si le changement des conditions de stockage ou l'exposition à des hautes températures ou des environnements corrosifs ont des effets sur le degré de dureté de la résine.

Protocole pour la mesure de la dureté de la résine

Le protocole de préparation des échantillons dans des moules de téflon afin de mesurer la dureté de la résine se trouve dans l'annexe 6.

Matrice d'essais

Colles				
	Acrylique	Epoxy	Cyanoacrylate	Néoprène
Conditions	***Péremption :*** Dépassement de la durée de vie de 4 mois ***Stockage pendant 1 mois*** ***Effet de l'humidité :***	***Stockage pendant 1 mois*** ***Effet de l'humidité :*** • 25°C, % 30 HR. • 25°C, %75 HR. ***Effet de la température :***	***Stockage pendant 1 mois*** ***Effet de l'humidité :*** • 25°C, % 30 HR. • 25°C, %75 HR. ***Effet de la température :***	***Péremption :*** Dépassement de la durée de vie de 4 mois ***Stockage pendant 1 mois*** ***Effet de l'humidité :***

	• 25°C, % 30 HR. • 25°C, %75 HR. ***Effet de la température :*** • 30°C, %10 HR. ***Effet des ouvertures :*** • Une ouverture/ jour • Une ouverture/ semaine	• 30°C, %10 HR. ***Effet des ouvertures :*** • Une ouverture/ jour • Une ouverture/ semaine	• 30°C, %10 HR. ***Effet des ouvertures :*** • Une ouverture/ jour • Une ouverture/ semaine	• 25°C, % 30 HR. • 25°C, %75 HR. ***Effet de la température :*** • 30°C, %10 HR. ***Effet des ouvertures :*** • Une ouverture/ jour • Une ouverture/ semaine
Essais	• Viscosité • Propriétés mécaniques - Traction - Force de desserrage • BS • VT	• Viscosité • Propriétés mécaniques - Traction - Force de desserrage • BS • VT	• Viscosité • Propriétés mécaniques - Traction - Force de desserrage • BS • VT	• Viscosité • Propriétés mécaniques - Traction - Force de desserrage • BS • VT
	Silicones	**Peintures**	**Résines**	
Conditions	**Silicones**	**Vernis**	**Epoxyde**	
	Stockage pendant 1 mois ***Effet de l'humidité :*** • 25°C, % 30 HR. • 25°C, %75 HR. ***Effet de la température :*** • 30°C, %10 HR. ***Effet des ouvertures :*** • Une ouverture/ jour • Une ouverture/ semaine	***Péremption :*** Dépassement de la durée de vie de 1 mois ***Stockage pendant 1 mois*** ***Effet de l'humidité :*** • 25°C, % 30 HR. • 25°C, %75 HR. ***Effet de la température :*** • 30°C, %10 HR. ***Effet des ouvertures :*** • Une ouverture/ jour • Une ouverture/ semaine	***Péremption :*** Dépassement de la durée de vie de 4 mois ***Stockage pendant 1 mois*** ***Effet de l'humidité :*** • 25°C, % 30 HR. • 25°C, %75 HR. ***Effet des ouvertures :*** • Une ouverture/ jour • Une ouverture/ semaine	

Essais et caractérisations	• Viscosité • Adhérence - Examen visuelle au microscope binoculaire • BS • VT	• Viscosité • Adhérence - Examen visuelle au microscope binoculaire • BS • VT	• Viscosité • Taux de porosité • Dureté Shore D • BS • VT

Tableau 1. Matrice d'essais

Afin d'organiser les dates de réalisation des essais en prenant en compte, la durée de chaque essai, la disponibilité des machines des essais, la disponibilité des équipements sur lesquels tester les ingrédients pour simuler sa réelle application, et la durée du stage, un 'timeline' des essais par ingrédient a été réalisée sur une fichier Excel.

6. Résultats

6.1. Peintures

6.1.1. Mesures de viscosité

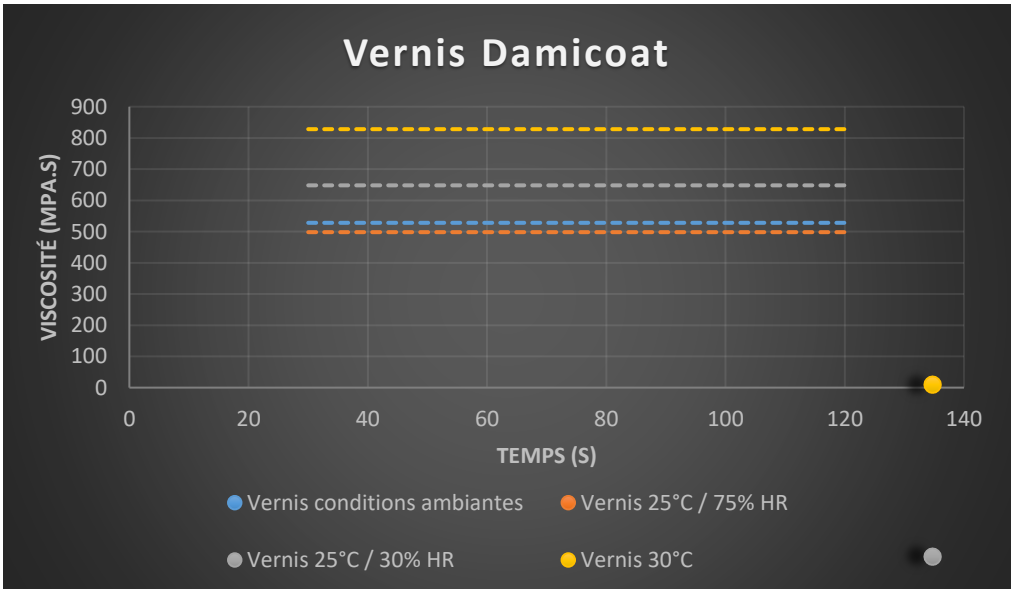


Figure 17. Viscosité du vernis en fonction du temps

Damicoat

Dans le cas du vernis Damicoat, des comparaisons ont été réalisées parmi le produit stocké à 25°C et à 30% HR, le produit stocké à 25°C et à 75% HR et le produit stocké à 30°C au four.
Si on compare les mesures de viscosité obtenues pour chaque échantillon de produit, on constate facilement que le produit le plus visqueux est le vernis stocké au four, suivi de celui stocké à 30%HR. Le produit le moins visqueux est le vernis stocké à 75% HR.
Viscosité silicone stocké à 30°C et 20%HR > Viscosité silicone stocké à 25°C et 30%HR > Viscosité silicone stocké à température ambiante et humidité ambiante (environ 45% HR) > Viscosité silicone stocké à 25°C et 75% HR

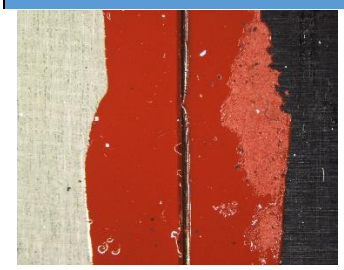
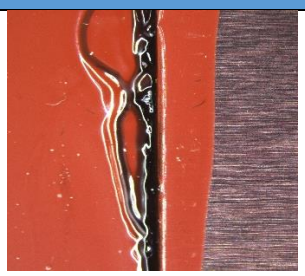
Conclusion

Dans le cas des vernis, plus l'ambiant est sec, plus le vernis sera visqueux. Si le vernis est stocké dans une humidité ambiante, la viscosité du vernis diminuera de façon inversement proportionnelle au pourcentage d'humidité (plus grand soit le pourcentage d'humidité relative dans l'ambiant où le vernis est stocké, moins élevée sera la viscosité du vernis).
L'augmentation de la viscosité du vernis quand il est stocké à des températures supérieures à 25°C, peut rendre difficile l'application et la répartition homogène du vernis sur la pièce.
La diminution de la viscosité du vernis quand il est stocké à des pourcentages élevés d'humidité relative peut rendre difficile aussi l'application du vernis, en le faisant couler par la pièce.
Également, un dépassement dans la durée de vie des vernis spécifiée par le fabricant peut conduire à une augmentation dans sa viscosité, qui peut être due à l'évaporation de certains composants.
Un stockage des vernis dans des armoires climatisées à une humidité relative environ 30 et 40% et une température jusqu'à 25°C est conseillée afin de conserver la viscosité initiale du produit spécifié par le fabricant.

Hypothèse : Quand le vernis est stocké dans un environnement sec ou à de hautes températures, cela peut produire l'évaporation d'un solvant ou diluant qui entraîne une augmentation de la viscosité. Par contre, si le vernis est stocké dans un environnement humide, de l'eau résiduel entre dans le produit, en diminuant la viscosité du vernis.

6.1.2. Adhérence - Microscope binoculaire

La peinture choisit pour conduire les tests est le Damicoat. Cette peinture est utilisée sur des plaques d'aluminium traités OAC comme revêtement, et aussi au bord des plaquettes d'identité pour assurer son collage aux plaques d'aluminium traités OAC.
Chaque modalité d'application a été simulée sur des plaques d'aluminium traités au OAC pour différentes conditions de stockage de la peinture.
Pour le Damicoat appliqué directement sur la plaque, des tests de quadrillage vont être effectués.
Pour le Damicoat appliqué au bord des plaques, un examen au microscope binoculaire va être réalisé afin de déterminer si un décollage s'est produit.
Le produit a été appliqué directement après avoir pris sa mesure de viscosité.
Tous les tests ont été effectués sur 3 plaques par condition, mais seulement les résultats d'une plaque vont être inclus.

	CN	96h au BS	100h à 180°C
Stockage à 30°C et 10%HR			

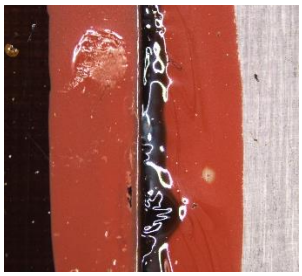
Stockage à 25°C et 30%HR			
Stockage à 25°C et 75%HR			

Tableau 2. Examen visuelle du Damicoat au microscope binoculaire

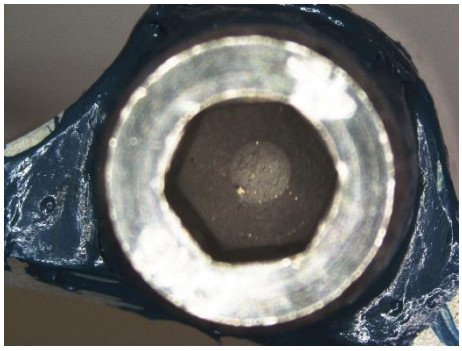
	96h BS	100h VT
Vernis bleu	Procédure standard	Température en continu : 200°C
		

Tableau 3. Examen visuelle du vernis bleu au microscope binoculaire

Selon ces résultats, on peut déterminer que les peintures peuvent souffrir d'une dégradation de leurs propriétés adhésives et anticorrosives quand elles sont exposées pendant de longues périodes de temps (1 mois ou plus) à de hauts taux d'humidité relative.
Par contre, le stockage des peintures à de hautes températures (30°C) n'a pas démontré avoir un effet négatif sur les propriétés des peintures.
De part ces constatations, le stockage des peintures est conseillé d'être réalisé dans une armoire climatisée avec un taux d'humidité relative inférieur à 30%.

6.2. Colles

6.2.1. Essais de viscosité

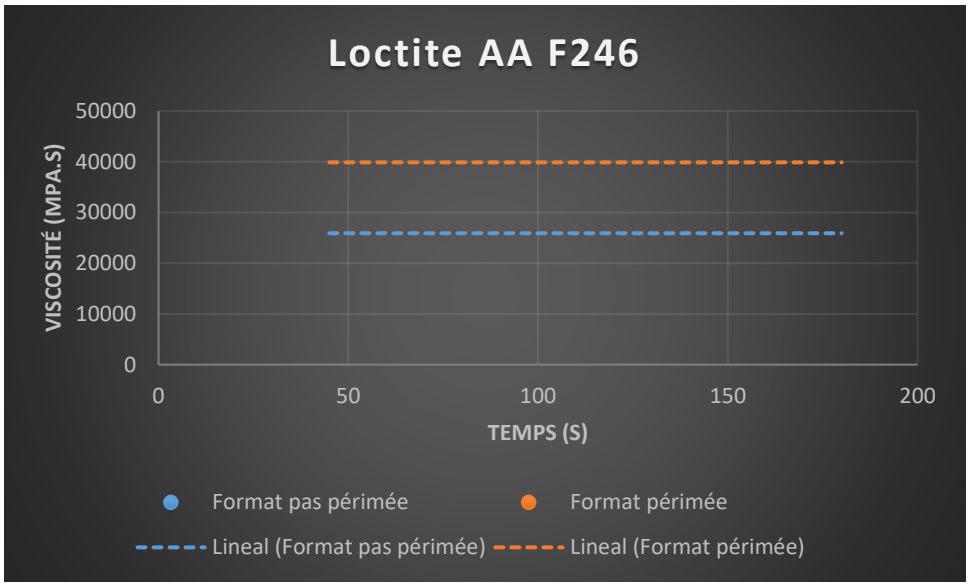


Figure 18. Viscosité de la colle Loctite AA F246 en fonction du temps

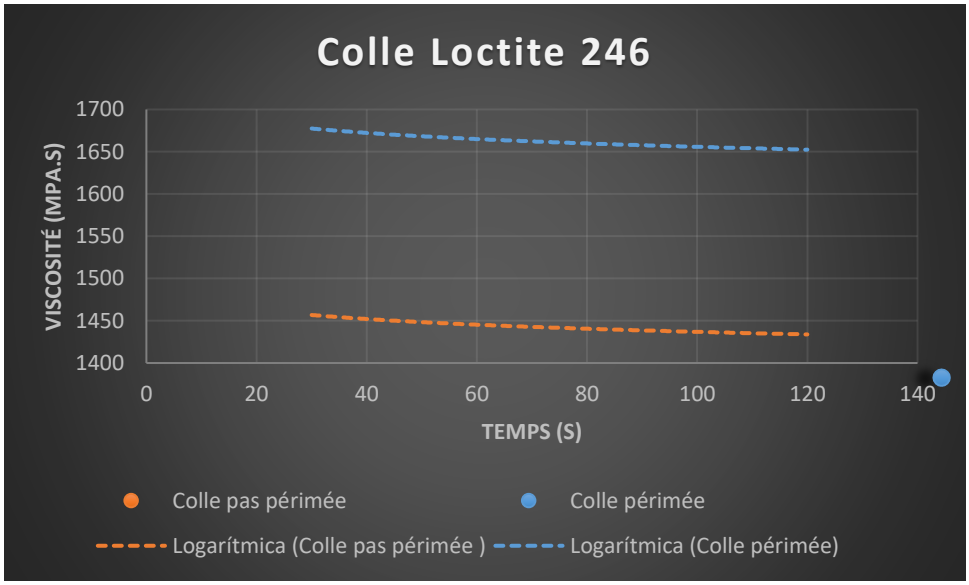


Figure 19. Viscosité de la colle Loctite 246 en fonction du temps

Colle Loctite AA F246

La viscosité de la colle Loctite a été mesurée pour un échantillon de dans les limites de la durée de vie imposée par le fabricant, et une autre périmée il y a quatre mois.
La viscosité de l'échantillon périmée est plus élevée que celle de l'échantillon qui n'est pas périmée.

Colle Loctite 246

Pour la valeur de la viscosité de cette colle, on n'obtient pas une valeur fixe, car il s'agit d'un produit thixotrope, qui voit sa valeur de viscosité diminuer au cours du temps.
Quand on établit la comparaison entre la valeur de la viscosité de la colle périmée et de la colle qui n'est pas périmée, on peut affirmer que la colle périmée est devenue plus épaisse.

Conclusion

Le dépassement dans la durée de vie des colles, fait augmenter sa viscosité d'une façon proportionnelle à la durée de vie dépassée après sa date de péremption.
Pour garder la viscosité initiale du produit proposée par le fabricant, il ne faut pas excéder la durée de vie du produit.

Hypothèse : La raison de l'augmentation de la viscosité peut être l'évaporation d'un solvant.

Silicones

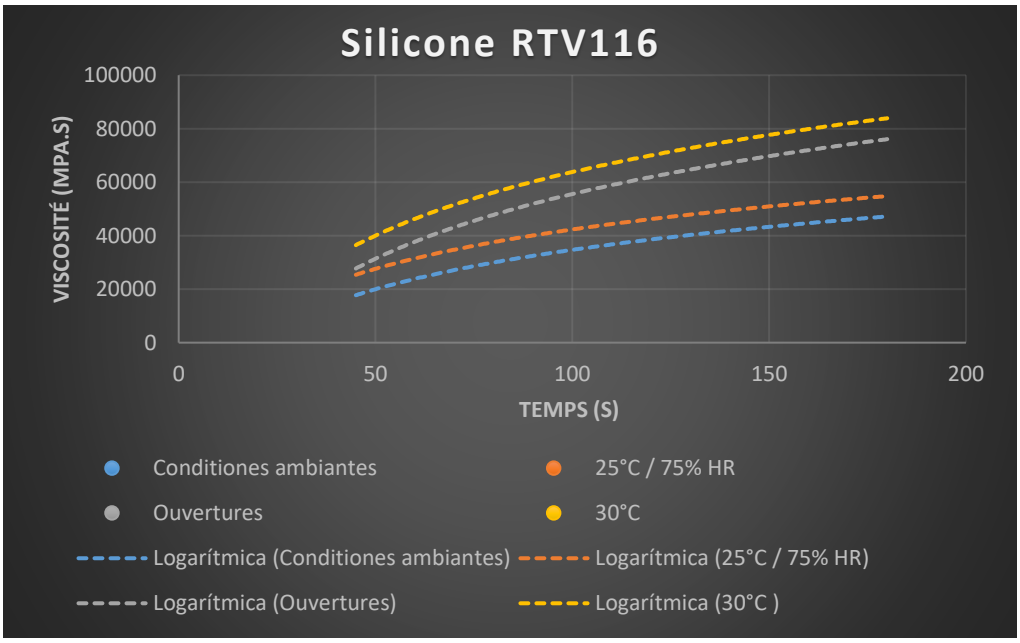


Figure 20. Viscosité de la silicone en fonction du temps

RTV116
Dans le cas du silicone RTV116, on peut observer une augmentation de la viscosité quand le silicone a été ouvert, et en conséquence, exposé à l'air.
De ces résultats on peut déduire, que le contact avec l'air rend le silicone plus visqueux.
Une analyse ATG avec infrarouges pourrait déterminer si cela est due à l'évaporation d'un de ses composants.
Si on compare maintenant la valeur du RTV116 stocké dans des conditions d'humidité relative ambiante avec celui stocké à 75% HR, on peut observer aussi une augmentation de la viscosité du silicone.

Stocker le silicone avec un pourcentage d'humidité relative plus élevé que celui à l'ambiant peut le rendre plus épais.
L'augmentation de la viscosité du silicone quand il est stocké à des températures élevées (30°C) est remarquable même visuellement (l'application du silicone est plus difficile, application moins uniforme). Ces écarts dans l'application peuvent diminuer l'efficacité du produit, car des trous ou des grumeaux peuvent être formés.

Conclusion
De ces résultats, on peut déduire que pour le cas des silicones, plus humide est l'environnement où elles sont stockées, plus leur viscosité va diminuer.
Une augmentation de la viscosité du silicone quand il est stocké à des températures supérieures à 25°C, peut occasionner des problèmes pendant son application.
Il est conseillé de stocker les silicones dans une ambiance sous-contrôle (avec des pourcentages d'humidité relatives jusqu'à 50% et qui ne dépassent pas la température de 25°C) afin de conserver intacts la viscosité du produit spécifié par le fabricant. Son stockage dans une armoire climatisée serait conseillé afin de préserver les propriétés de base du produit.

6.2.2. Microscope binoculaire

Silicones

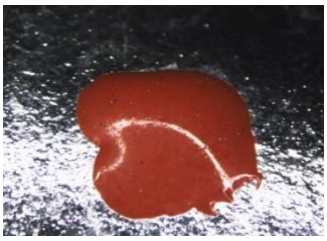
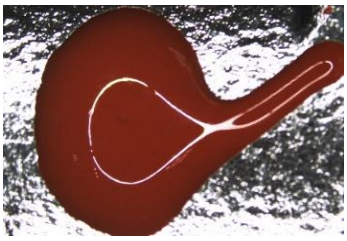
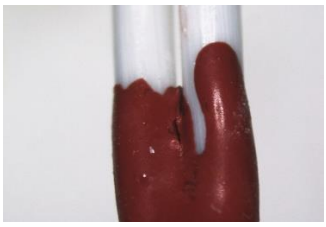
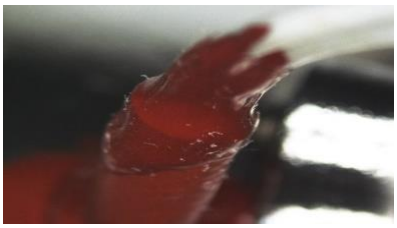
	CN	Stockage à 25°C et 75%HR	Stockage à 30°C
RTV116	Procédure standard	Température en continu : 260°C	
			
			

Tableau 4. Résultats de l'échantillon 1

Les tableaux avec les résultats des échantillons restants sont dans l'annexe 8.

Pour le vernis bleu (IDS5104B), le produit appliqué autour des vis dans des équipements d'aluminium traités au OAC a craqué quand il a été exposé à une température de 200°C pendant 100h.

Le vernis bleu avec une durée de vie de 6 mois se rendre plus difficile à appliquer vu qu'il devient considérablement plus épais, et visuellement moins brillant, même si l'application continue possible à être faite.
Après un traitement de 3 échantillons du produit périmé le 07/20 (dépassement de sa durée de vie d'un mois) et 3 échantillons du produit pas périmé pendant 96h au BS et un traitement de 3 échantillons du produit périmé et 3 échantillons du produit pas périmé pendant 100h au VT, on peut constater que des différences visuelles au microscope binoculaire du produit appliqué dans des solénoïdes n'ont pas été trouvés.
Le vernis bleu périmé et le vernis bleu pas périmé souffrent une détérioration visuelle, avec l'apparition des trous blancs de sel. Mais aucun des produits craque.
Des différences dans son application et traitement au VT et au BS n'ont non plus été trouvés quand le produit est stocké à un pourcentage de 75%HR.
Pour la caractérisation des vernis, le vernis bleu ne va pas être considéré vu que le produit n'est pas conforme.
Pour le silicone RTV116 après les résultats obtenus au microscope binoculaire, une comparaison est établie parmi le produit stocké à une température ambiante, le produit stocké à une température de 30°C, le produit stocké à une %HR de 75, et le produit périmé stocké dans des conditions ambiantes. Pas de différences sont constatés après application du silicone dans les solénoïdes pour les différentes conditions de stockage.

6.2.3. Essais de traction

Example format presentation résultats

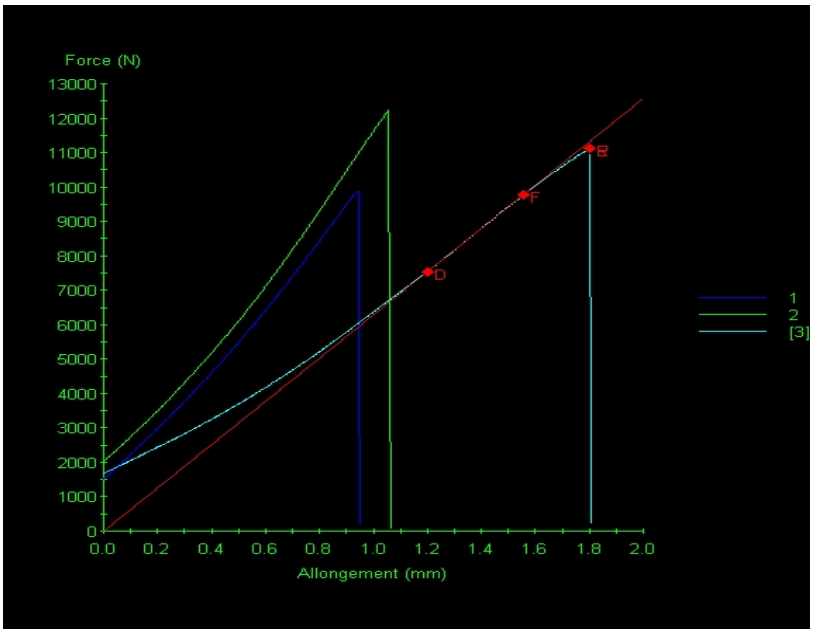


Figure 21. Présentation graphique des résultats

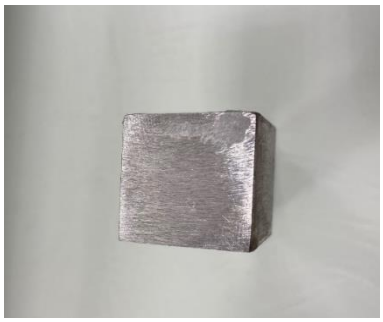


Figure 22. Rupture adhésive

Résultats

Tous les essais ont été réalisés sur 3 éprouvettes. Dans les cas où des résultats des éprouvettes ont été écartés, c'est parce que ces essais ont failli à cause de l'application de la colle, des erreurs pendant la réalisation de l'essai,… Ce qui a mené à ne pas prendre en compte ces résultats.

	Colle Loctite 401		Colle Neoprène Bostik 1400			Colle Loctite EA 3455	Colle Loctite AA F246		Colle Loctite AA F246 périmée			
	A pot fermé	Ouverte	Stockée à 30°C	Stockée à 25°C et 75%HR	Stockée dans des conditions ambiantes	Ouverte	A pot fermé	Ouverte	A pot fermé	Ouverte	Ouverte après BS	Ouverte après VT
Valeur de force maximal E1	5300	2900	12000	11000	12500	3600	13500	13500	12000	9000	8000	12500
Valeur de force maximal E2	5100	1600	10600	7600	12500	2500	11500	12500	11000	10000	9000	11000
Valeur de force maximal E3	5500	1700	7600	×	11600	1900	×	9000	×	×	9500	10000
Moyenne des valeurs	5300	2066	10066	9300	12200	2666	12500	11666	11500	9500	8833	9500

Tableau 4. Résultats des essais de traction des colles

Commentaires

Colle Loctite AA F246 périmée

Après les essais de traction, la plupart des éprouvettes expérimentent une rupture cohésive.
Par contre, pour le résultat avec une résistance faible, les éprouvettes ont expérimenté une rupture adhésive, où l'application de la colle n'a pas été correcte et cela a occasionné une faible liaison entre le substrat et la colle.

Si on compare les résultats entre la colle Loctite AA F246 à pot fermé et ouvert pendant 1 mois, on peut déterminer que les ouvertures de la colle et son contact prolongé avec l'air n'ont pas de conséquences considérables sur la force de résistance à la traction de la colle.

Colle Loctite AA F246 périmée

Un format de Loctite AA F246 avec une date de péremption de 03/2020 (dépassement de sa durée de vie de 4 mois) est testé avec la machine de traction.
Pour le format de colle périmée qui a été ouvert, on constate une force de résistance à la traction inferieure que pour la colle ouverte qui n'est pas périmée. On peut statuer, que pour une colle ouverte, une fois que sa DLU est dépassé la force de résistance à la traction diminue.
Une rupture adhésive-cohésive de la colle dans la plupart des éprouvettes testés est aussi appréciée.
Par contre, si on établit la comparaison entre la colle périmée et pas périmée à pot fermé, des résultats similaires de résistance à la traction sont obtenues. On peut constater, que le dépassement de la DLU d'une colle qui n'a pas été ouverte, n'a pas un effet direct sur la force de résistance à la traction.

Colle Loctite AA F246 périmée après 100h d'exposition au VT

Pour confirmer que les propriétés de la colle ne sont pas détériorées après un dépassement de sa DLU à pot fermé, on effectue une exposition de cette colle au BS et au VT.
Pour la colle Loctite AA F246 on apprécie une rupture adhésive cohésive avec une certaine dégradation de la couleur de la colle après être soumise 100h au four à 200°C.
On obtient des résultats conformes pour la colle AA F246 avec un dépassement de sa durée de vie de 4 mois à pot fermé, après une exposition au VT de 100h.

Colle Loctite AA F246 périmée après 96h d'exposition au BS

On obtient des résultats conformes pour la colle AA F246 avec un dépassement de sa durée de vie de 4 mois à pot ferme après une exposition au BS de 96h.

Colle Loctite EA 3455

Pour la plupart des éprouvettes on peut décrire après les essais de traction une rupture adhésive, où c'est la colle qui casse, tandis que la liaison parmi le substrat et la colle tient.
Dans le cas du faible résultat obtenu (avec une résistance à la traction de 300N), une rupture adhésive a été produite, où est la liaison colle-surface qui ne tient pas.

Colle Loctite 401

Dans le cas de la colle Loctite 401 pot fermé, des valeurs d'au moins 5100N sont attendues.
Pour cette colle ouverte on obtient des valeurs entre 1700N et 2800N. La variation de ces valeurs peut être due aux variations dans l'application, à la géométrie des éprouvettes, à l'épaisseur de colle appliquée, à l'uniformité de distribution de la colle, etc… Il y a plusieurs facteurs qui peuvent avoir une influence sur les résultats de résistance des colles à la traction.
Dans le cas de la colle Loctite 401, on peut constater des différences considérables dans la force de résistance à la traction, qui diminue quand le pot de la colle a été ouverte suivant l'utilisation. La raison est que la colle Loctite 401 doit être stockée réfrigérée, et quand elle est ouverte pour utilisation, le pot est laissé à température ambiante. Ce procédé répété dans le temps a des conséquences négatives sur la résistance à la traction de la colle.

Colle Neoprène Bostik 1400

Une résistance à la traction d'environ 12000N est obtenue par la colle Neoprène Bostik 1400 après un stockage dans des conditions ambiantes.
Une résistance à la traction d'environ 10000N est obtenue par la colle Neoprène Bostik 1400 après un stockage pendant 1 mois à 30°C au four.
Une résistance à la traction d'environ 9000N est obtenue par cette colle après un stockage pendant 1 mois à 25°C et 75%HR.
Selon ces résultats, on peut observer une légère diminution dans la force de résistance à la traction de la colle quand elle est stockée à des températures élevées (30°C) ainsi que quand la colle est stockée dans des pourcentages d'humidité élevées, mais cette diminution n'est pas significative.

Observations des essais de traction

Une correcte application est d'impérative importance car cela peut faire potentiellement varier les valeurs de résistance à la force en traction de la colle.

De la même façon, la correcte colocation des éprouvettes dans la machine des essais (bien serrer les extrêmes des éprouvettes à la machine pour éviter qu'ils glissent pendant l'essai) peut aussi provoquer des grosses variations dans la force de résistance à la traction que la colle peut tenir (cela peut aller dès que la machine ne détecte pas l'éprouvette, et du coup la valeur de la force soit nulle, jusqu'à que l'éprouvette tient sa résistance maximale.

Force de desserrage

La colle est appliquée sur 3 vis et est la valeur moyenne de la force de desserrage des 3 vis qui est prise en compte :

	Couple de desserrage (N.m)	Valeur de la force causée par la colle (N.m)
Vis M3 sans colle	1.34	
Loctite 222	1.7	0.36
Loctite 222 stocké à 30°C	1.76	0.42
Vis M5 sans colle	2.63	
Loctite 246 périmée	1.63	0.27
Loctite 256	2	-0.63

Tableau 5. Valeurs des couples de desserrage

Pour calculer la force de desserrage induite par la colle on fait la différence entre la valeur de la force nécessaire pour desserrer la vis sans colle et la valeur de la force nécessaire pour desserrer la vis avec la colle appliquée.
Le signe négatif dans la force veut dire que dans le cas d'exposition au BS de la colle Loctite 246, la colle a eu l'effet contraire. Au lieu d'apporter plus de résistance au desserrage de la vis, la colle a eu un effet lubrifiant, en facilitant le desserrage de la vis. La colle n'est donc conforme pour application.

6.3. Résines

6.3.1. Mesures de viscosité

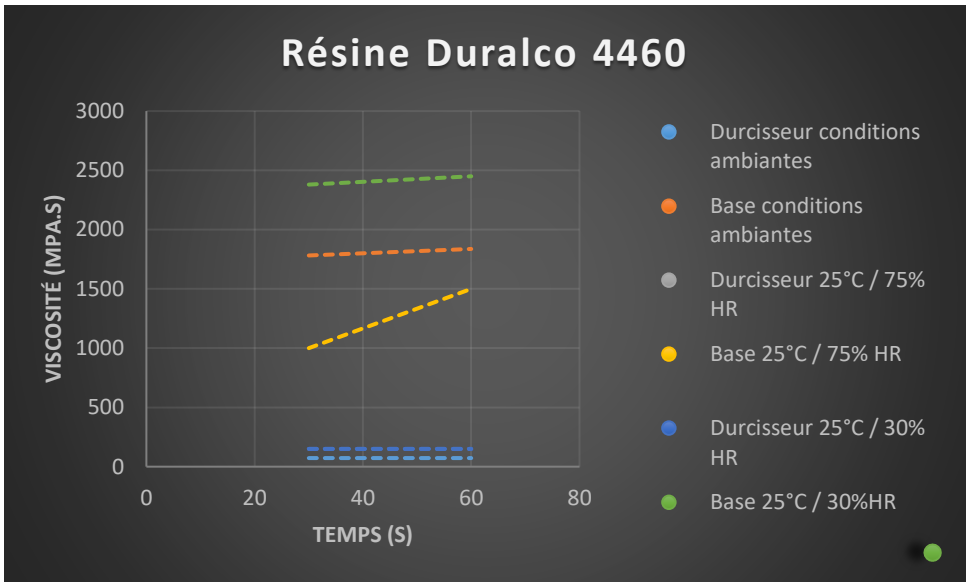


Figure 23. Viscosité de la résine 4460 en fonction du temps

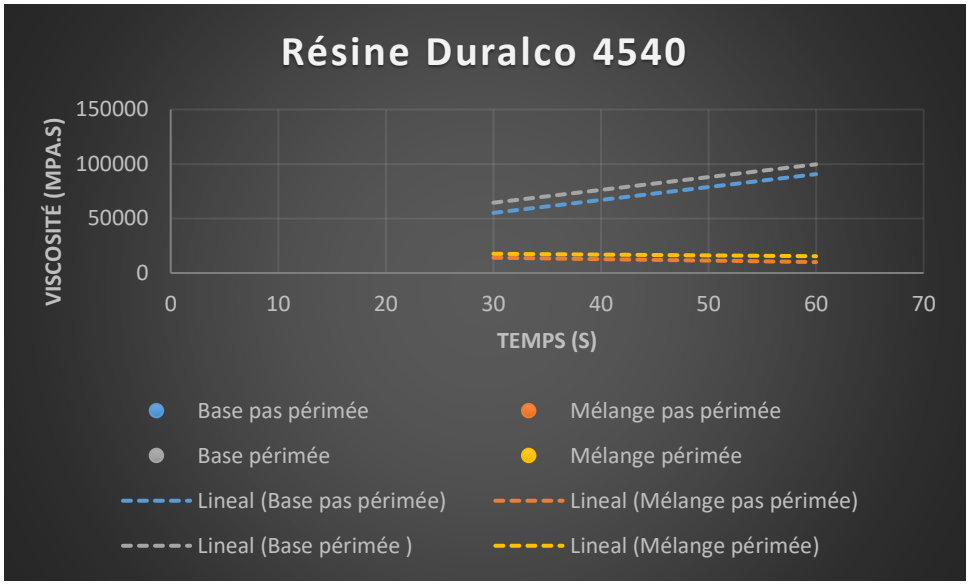


Figure 24. Viscosité de la résine Duralco 4540 en fonction du temps

Duralco 4460

Si on compare les valeurs de la viscosité mesurées dans le cas du durcisseur, on peut voir que plus l'ambiance est sèche, plus visqueux est le durcisseur. La valeur de la viscosité du durcisseur stocké à 75% pendant 1 mois étant la plus basse, et celui stocké à 30% HR, la plus élevée.
Pour la base, on voit la même tendance, avec une valeur de viscosité inférieure pour celle stockée à 30% HR, et supérieure pour celle stockée à 75% HR.

Duralco 4540

La viscosité de cette résine varie au cours du temps. Quand l'agitation du fluide est maintenue, sa viscosité descend. On peut donc la caractériser comme un ingrédient thixotrope.
Pour la base et le mélange (base + durcisseur) de la résine Duralco 4540 périmée et pas périmée, on observe une augmentation des valeurs de viscosité pour la résine périmée.
Cela veut dire que pour la résine, un dépassement de sa durée de vie, la rend plus épaisse.
Une analyse ATG avec infrarouges pourrait aider à déterminer les raisons de ce changement, afin de connaître s'il est dû à la perte d'un composant et si cette perte est critique pour son application.

Conclusion
Les résines suivent une progression linéaire de ses valeurs de viscosité au cours du temps.
Afin de préserver la viscosité des résines, un stockage dans une armoire climatisée avec des taux d'humidité relative de 30% ou inferieurs est recommandé. Si les résines sont stockées pendant de longues périodes de temps (1 mois ou plus) dans des conditions ambiantes humides, leur viscosité peut augmenter, et cela peut rendre leur application plus difficile et en conséquence, moins homogène.

6.3.2. Dureté Shore D

Résultats

Résine époxy Duralco 4460

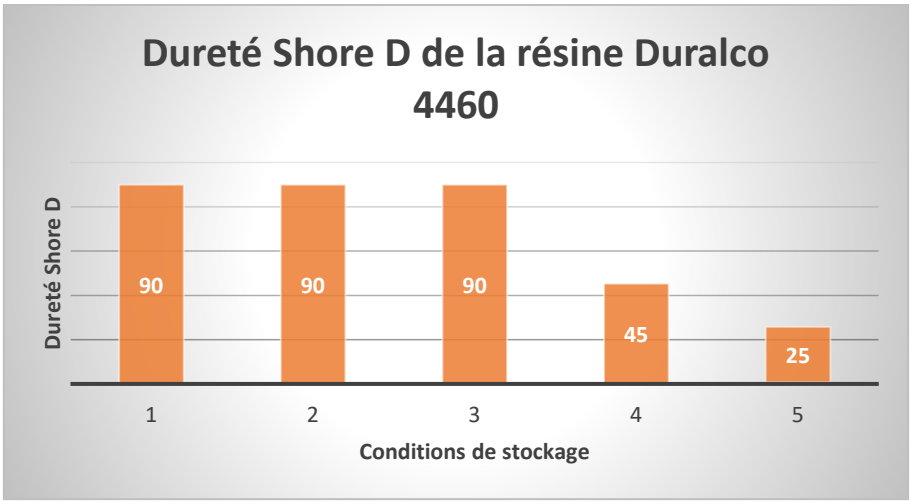


Figure 25.Dureté Shore D de la résine Duralco 4460

***1.**CN **2.** Après 96h au BS **3.** Après 100h à 200°C au VT **4.** Stockage à 25°C et 30% HR **5.** Stocké à 25°C et 75% HR*

Résine époxyde Duralco 4540

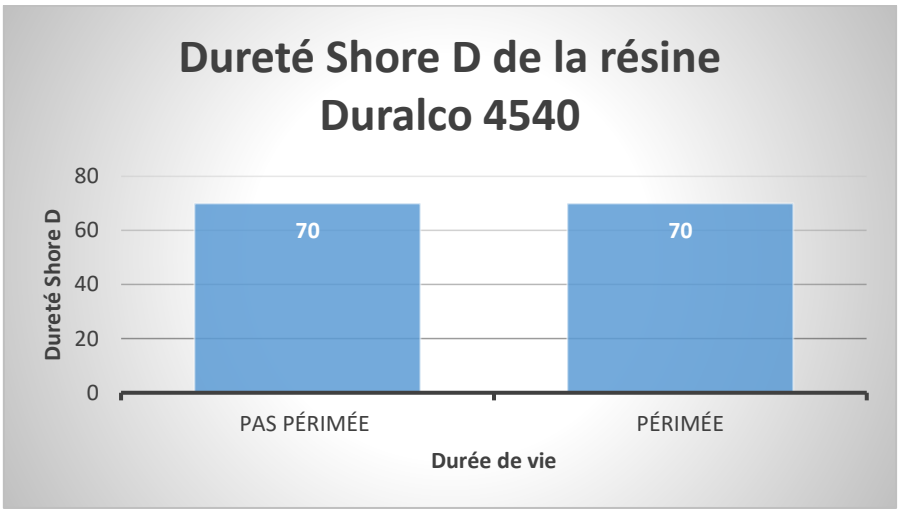


Figure 26. Dureté Shore D de la résine Duralco 4540

DLU : 03/20 → dépassement de la durée de vie de 4 mois

Conclusion

Dans le cas de cette résine, la péremption n'a pas montré avoir un effet direct sur sa dureté.
Par contre, un pourcentage d'humidité relative élevée dans l'ambiant fait descendre considérablement la dureté de la résine. Il est donc conseillé de stocker la résine dans une armoire climatisée qui puisse permettre de maintenir le taux d'humidité égal ou inférieur à 30% (stocker dans des endroits secs).
La diminution de la dureté de la résine quand elle est stockée dans des ambiances humides a comme conséquence une variation dans la température de polymérisation.
La dureté de la résine ne varie pas, mais par contre, la résine ne polymérise pas d'une façon uniforme. Il y a des parties dans à la base du moule de la résine qui n'arrivent pas à polymériser à température ambiante (figure 27).
Une possible hypothèse est que de l'eau résiduelle reste dans la résine et que cela soit la source des problèmes de polymérisation.
Il est donc conseillé de stocker la résine dans des endroits secs.

Figure 27. Résine Duralco 4460 stocké à 25°C et 75%HR.

6.4. Conclusions des essais

6.4.1. Colles

Effet des ouvertures :

- **Colles stockés à température ambiante**

Les ouvertures et le contact avec l'air n'ont pas un effet direct sur la résistance à la traction de la colle.

- **Colles stockés au réfrigérateur**

Les ouvertures et le contact avec l'air ont un impact sur les propriétés d'une colle stocké au frigo.
Cela peut être facilement expliqué car quand le produit est ouvert et utilisé, il se trouve à une température ambiante. La répétition de ce procédé avec une fréquence 1 fois par jour pendant 1 mois au plus peut diminuer l'efficacité de la colle.
Il est donc conseillé de limiter le nombre d'ouvertures des colles stockés au frigo, en demandant des formats reconditionnes les plus adaptés possibles à son utilisation. Il est aussi important de remettre la colle au frigo immédiatement après son utilisation.

Effet de la DLU

Un dépassement de 4 mois des colles de sa durée de vie n'a pas un effet remarquable tandis que le produit soit fermé.
Une fois que le produit a été ouverte, la colle périmée expérimente une diminution dans sa force de résistance à la traction.
Par conséquent, des colles qui ont dépassé sa durée de vie dans un 33% (4 mois sur 12 mois) peuvent continuer à être utilisés tandis que le pot soit fermé et n'aie pas été ouvert.
Le dépassement dans la durée de vie des colles, fait augmenter sa viscosité d'une façon proportionnelle à la durée de vie dépassée après sa date de péremption.
Pour garder la viscosité initiale du produit proposée par le fabricant, il ne faut pas excéder la durée de vie du produit.

Effet de la température

Une légère diminution dans la force de résistance à la traction est observée quand la colle est stockée à 30°C pendant 40 jours, mais cette diminution n'arrive pas à être représentative.

Effet de l'humidité

On peut observer une légère diminution dans la force de résistance à la traction de la colle quand elle est stockée à des pourcentages d'humidité élevées (75%HR), mais cette diminution n'arrive pas à être représentative.

Silicones

Effet de la température

Pas des différences remarquables sont constatés au microscope binoculaire parmi le produit stocké à 30°C pendant 40 jours et le produit stocké à 25°C.
L'augmentation de la viscosité de la silicone produite quand elle est stockée à des températures supérieures à 25°C, peut occasionner problèmes pendant son application.
Il est conseillé de stocker les silicones dans une ambiance sous-contrôle (avec des pourcentages d'humidité relatives de jusqu'à 50% et qui ne dépassent pas la température de 25°C) afin de conserver intacts la viscosité du produit spécifié par le fabricant). Son stockage dans une armoire climatisée serait conseillé afin de préserver les propriétés de base du produit.

Effet de l'humidité

Pour le cas des silicones, plus humide est l'ambiance où elles sont stockées, plus sa viscosité va diminuer.
Mais pas des différences remarquables sont constatés au microscope binoculaire parmi le produit stocké à 25°C et 75%HR et le produit à 25°C et 30%HR.

6.4.2. Peintures

- **Vernis**

Effet de la DLU
Un dépassement dans la durée de vie des vernis spécifié par le fabricant peut conduire à une augmentation dans la viscosité du vernis, qui peut être due à l'évaporation des certains composants (COV).
La péremption des vernis leur rendre plus épaisse pour application, mais pas des différences dans son comportement son constatés (seulement un dépassement de la durée de vie d'un mois a été étudié).

Effet de la température
Le stockage des peintures à des hautes températures (30°C) n'a pas été prouvé à avoir un effet négatif sur les propriétés des peintures.
Une augmentation de la viscosité du vernis est produite quand il est stocké à des températures supérieures à 25°C, qui peut difficulté l'application et la répartition homogène du vernis dans la pièce.
Un stockage des vernis dans des armoires climatisées à une humidité relative environ 30 et 40% et une température jusqu'à 25°C est conseillée afin de conserver la viscosité initiale du produit spécifié par le fabricant.

Effet de l'humidité
Des hauts taux d'humidité (75%) peuvent occasionner une perte d'adhésion de la peinture, qui craque plus facilement quand exposé à des hautes températures (180°C en continu) ou à des environnements corrosifs (BS).
Le stockage des peintures dans des armoires climatisées afin de réguler le taux d'humidité (inférieure à 30%) est conseillé.
Plus l'ambiante soit sèche, plus le vernis sera visqueux. Si le vernis est stocké dans une ambiante humide, la viscosité du vernis diminuera de façon inversement proportionnelle au pourcentage d'humidité (plus grande soit le pourcentage d'humidité relative dans l'ambiance où le vernis est stocké, moins élevée sera la viscosité du vernis).

6.4.3. Résines

Effet de la DLU
Un dépassement de la durée de vie de 4 mois a été étudié.
La péremption de la résine n'a pas un effet direct sur sa dureté, tandis que la résine soit stockée à pot fermé sans être ouverte.

Effet de la température
L'effet de la variation de la température sur la résine n'a pas été étudiée, car la résine qui a fait objet des études est stocké au réfrigérateur, et cela assure un stockage continu de la résine entre 8 et 10°C.

Effet de l'humidité
Un pourcentage d'humidité relative élevée dans l'ambiante fait descendre considérablement la dureté de la résine. Il est donc conseillé de stocker la résine dans une armoire climatisée qui puisse permettre de maintenir le taux d'humidité égal ou inférieur à 30% (stocker dans des endroits secs).
La diminution de la dureté de la résine quand elle est stockée dans des ambiances humides a comme conséquence une variation dans la température de polymérisation.
La dureté de la résine ne varie pas, mais par contre, la résine ne polymérise pas d'une façon uniforme. Il y a des parties dans à la base du moule de la résine qui n'arrivent pas à polymériser à température ambiante.
Il est donc conseillé de stocker la résine dans des endroits secs.

7. Conclusions générales

7.1. Principales missions réalisées

✓ Mise en œuvre d'une **matrice d'essais** pour évaluer l'impact :

- Du stockage (température, humidité…)
- Péremption (date limite d'utilisation)
- Ouverture d'un produit
- Conditionnement

sur les propriétés des principaux ingrédients classés en **trois catégories : peintures, colles, résines**.

✓ Détermination des **risques de dégradation** de chaque famille de produits.

✓ Un changement dans les propriétés de certains ingrédients est constaté après son ouverture et/ou reconditionnement (dureté, adhérence, viscosité, résistance à la traction…)

➔ Réduction de la durée limite d'utilisation pour ces produits – Mise en place d'une règle interne

✓ Le non-respect des conditions de stockage des ingrédients a un effet sur sa durée de vie.

➔ Proposition de mettre en place des **armoires climatisés** dans l'atelier afin de préserver les conditions de stockage des certains ingrédients.

➔ Etablissement d'un protocole pour gérer les non-conformités de stockage.

✓ Mise en œuvre d'une livraison bimensuelle côté fournisseur des certificats de conformité fabricant (CoC) des produits livrés chez LTS.

7.2. Mise en place des règles pendant le stage

7.2.1. Produits ouverts

Produits stockés à température ambiante : pas besoin d'établir une nouvelle DLU.

Produits stockés au réfrigérateur : Réalisation des essais suivantes

Colles	Peintures	Résines
1. • Viscosité • Adhérence	1. • Viscosité • Adhérence	1. • Viscosité • Taux de porosité • Dureté Shore D

Essais	• Polymérisation anaérobique : Force de desserrage • Polymérisation aérobique : Essais de traction ou de cisaillement 2. • BS • VT 3. • Viscosité • Adhérence	• Microscope binoculaire • Essais de quadrillage 2. • BS • VT 3. • Viscosité • Adhérence	2. • BS • VT 3. • Viscosité • Taux de porosité • Dureté Shore D

Tableau 6. Essais à réaliser lors d'une requalification de la DLU selon chaque catégorie de produit

- Résultats satisfaisants → si des valeurs similaires à celles du produit pot fermé sont obtenues, une requalification de la DLU n'est pas nécessaire.
- Résultats pas satisfaisants → étude des valeurs obtenues.
  Si les valeurs obtenues s'éloignent beaucoup des valeurs initiales du produit, le produit n'est plus conforme.

7.2.2. Produits périmés

✓ Sans ouverture
✓ Stocké en respectant les conditions de stockage

Réalisation des essais suivantes mentionnés précédemment :

➢ **Satisfaisants** → Prolongation de la durée de vie de la moitié de la durée de vie initiale
➢ **Pas satisfaisants** → Produit non-conforme

7.2.3. Produits mal stockés

Colles

Stockage dans des conditions ambiantes jusqu'à 30°C et 75%HR possible sans avoir des effets importants.

Peintures

Stockage dans des conditions ambiantes jusqu'à 30°C → pas nécessaire de réaliser une requalification de la DLU

Stockage dans des conditions d'humidité ambiante relative de 75% ou plus élevée → Réalisation des essais [Tableau 6].

Si les résultats des essais donnent les valeurs du produit brut données par le fabricant (ou les valeurs des essais obtenus pour le produit brut à pot fermé réalisés au labo), le produit est conforme pour utilisation.

Résines

Stockage dans des conditions d'humidité ambiante relative de 75% ou plus élevée → Réalisation des essais [Tableau 6].

Si les résultats des essais donnent les valeurs du produit brut donnés par le fabricant (ou les valeurs des essais obtenus pour le produit brut à pot fermé réalisés au labo), le produit est conforme pour utilisation.

7.3. Proposition d'ameliorations

7.3.1. Projets proposés pendant le stage

Intégration de l'adaptateur SSE avec mobile SC4 -31

Des ingrédients chez LTS sont fournis dans des conditionnements dans de petites quantités (seringues avec 25gr, 52ml…).
Par contre, les mobiles du viscosimètre Brookfield DVE chez LTS permettent seulement mesurer des quantités à partir de 100ml.
Afin de pouvoir prendre des mesures des faibles quantités de produits, pendant le stage un renseignement sur le sujet a été réalisée, en faisant une comparaison parmi les différentes possibilités de prendre ces mesures.

Prise des mesures de viscosité dans un labo extérieur ou chez un sous-traitant

Données
21mins/échantillon
1:15h= 135mins stabilisation et réglage appareil
85 euros/=1.4166666 euros/min
350euros/demi journée= 350euros/4=1.4583333 euros/min

Jours	Damicoat	Vernis bleu	RTV116	Résine Duralco 4460	Total échantillons	Mins/jour	Euros/jour
22/06/2020	1	1	1	1	4	159	225.25
08/07/2020	5	5	5	3	18	453	641.75
						612	**867**
							892.499

Avantages: moins cher.

Désavantages: seule utilisation. Si les résultats montrent que c'est important de mesurer la viscosité des ingrédients afin de déterminer son changement de propriétés, il ne serait encore pas possible de prendre ces mesures pour des faibles quantités des ingrédients chez LTS. Il ne permet pas de mesurer les colles à prise rapide

Acquisition de l'adaptateur SSE

Données
Prix adaptateur SSA: 1581 euros
Avantages: Il permet de mesurer tous les ingrédients.
Désavantages: option la plus chère

Finalement, un adaptateur SSE avec mobile SC4-31 a été acheté par LTS.
Cette acquisition donne une valeur ajoutée à l'entreprise car ce complément du viscosimètre va permettre de prendre des mesures de viscosité des quantités entre 9 et 16 ml de produit, en agrandissant la plage des produits pour lesquels la viscosité peut être mesurée, ainsi qu'en permettant de ne pas dépenser de grandes quantités de produits quand ces mesures de viscosité sont prises.

Proposition de mise en œuvre d'une armoire climatisée

- Approche du problème :
  En été → T>25ºC
- Analyse de la situation interne dans l'entreprise :
  65 ingrédients ne peuvent pas dépasser cette température de stockage
- Plage de température admissible pour tous les ingrédients: 18-20ºC.
- Action : mise en œuvre d'une armoire climatisée à une température définie entre 18°C et 20°C.
- Base scientifique derrière :
  Des **essais** proposés pour étudier l'impact de dépasser cette température dans certains ingrédients.

Mise à jour de TEEXMA

Suite à plusieurs échanges avec le fournisseur DIMEX, une livraison des CoC's de tous les ingrédients livrés pendant les deux dernières années, ainsi que des propositions techniques et fiches de modification a permis de mettre à jour TEEXMA. Ainsi, une livraison bimensuelle des CoCs des ingrédients fournis à l'entreprise a été mis en place, en permettant de cette façon de maintenir actualisée la base de données TEEXMA.

Propositions des possibles améliorations dans TEEXMA

Disposition actuelle de la partie Storage

- « Temperature »
- « Temperature for MFT0239 »
- « Life Time »

Storage

Temperature :	25 °C
Temperature for MFT 0239 :	Ambient under control
Life Time :	12 mois

Figure 28. Partie stockage dans TEEXMA

Disposition proposée de la partie Storage :

Storage

Temperature:	25°C
Temperature for MFT0239:	Ambient under control
Document associated:	CoC IDS9320.pdf
Life time:	12 mois
Life time after opening:	10 mois
Document associated:	Proposition technique n°189A-03.pdf

Figure 29. Partie stockage proposée dans TEEXMA

Ajouter une section pour joindre le document qui est la source des informations (dernier CoC de l'ingrédient ou proposition technique si l'ingrédient a été reconditionné.), ainsi que la possibilité de mettre une date limite d'utilisation après ouverture.

Conclusion et perspectives

Les ingrédients constituent une partie essentielle dans l'assemblage, fabrication et réparation des pièces et équipements dans l'industrie aéronautique. Son correct fonctionnement joue une position indispensable à l'heure d'assurer la bonne performance des équipements et pièces des avions industrielles, des hélicoptères,.. Par conséquent, la problématique liée à la gestion des ingrédients doit être prise en compte de manière quasi-systématique. C'est pour cela que la maitrise des dates limites d'utilisation et conditions de stockage la tenue des ingrédients représente une étape obligatoire dans la conception des pièces et systèmes produit par l'industrie du transport aériens.

Cette étude a été consacrée à la définition d'une matrice d'essais qui a permis de donner des résultats sur les ingrédients de l'entreprise, ainsi que donner une future réponse aux futurs sujets des ingrédients de l'entreprise, tout en travaillant sur le traitement des documents avec des informations techniques des ingrédients. Un soin particulier a été apporté à ce choix pour que le modèle des essais soit répétable et surtout applicable à une grande variété des ingrédients.

Ce stage a consisté d'abord à faire une étude bibliographique afin de décrire les différentes catégories d'ingrédients ainsi que les risques de dégradation propres à chacun. Elle a permis une classification des principaux ingrédients de l'entreprise en vue de déterminer le modèle de la matrice d'essais la plus judicieuse à utiliser en fonction du nombre d'essais pouvant être réalisé, et des propriétés qu'on souhaite étudier. Cette analyse bibliographique a mis en avant, les règles et spécifications déjà existantes pour la caractérisation de la DLU ou des conditions de stockage des ingrédients.

Un des objectifs du stage était, la mise en œuvre d'une méthodologie d'essais. Cette dernière a été élaborée en prenant en compte un certain nombre de contraintes industrielles dont celle du coût des essais.

Le traitement des fiches techniques, CoCs et propositions techniques a permis de faire jusqu'à présent le traitement des données des ingrédients et de régler les écarts existants dans la base de données de l'entreprise (TEEXMA) principalement. Cependant, la matrice d'essais définie a donné aux ingrédients utilisés chez LTS des résultats par rapport à la variation de ses propriétés, ce qui a mené à LTS à considérer une autre approche autant dans les conditions de stockage de ces ingrédients comme dans la gestion de ses durées de vie. L'étude bibliographique, des normes existantes et des thèses récentes réalisées dans le domaine de l'analyse et du traitement des ingrédients dans l'aéronautique ont conduit Liebherr Aerospace Toulouse à considérer la possibilité de réaliser une re-certification de ses ingrédients. Celui-ci peut constituer un avantage dans la gestion économique des ingrédients dans un futur proche.

Pour ceci, il a été choisi de différencier les principaux ingrédients utilisés chez LTS dans différentes familles selon leur composition chimique. Ces méthodologies ont fait l'objet d'un processus d'essais qui a été mis en application sur plusieurs campagnes d'éprouvettes en aluminium, et différents équipements comme des solénoïdes ou les plaquettes d'identité et des plaques traités au OAC afin d'étudier l'influence des conditions de stockage et des durées de vie des ingrédients.

Durant la fin du stage, plusieurs actions restent à effectuer :

- Mettre à jour une collaboration avec le reste des principaux fournisseurs (Colombie Cadet principalement) afin d'avoir un échange continu des informations actualisés des conditions de stockage et durées de vie des ingrédients.
- Intégrer les résultats au sein de la base de données TEEXMA, de la matrice Excel élaboré pendant le stage et les CoC des ingrédients livrés chez LTS pendant les deux dernières années reçus et envoyés par le fournisseur DIMEX.
- Gérer avec le fournisseur Gaches Chimie la manque d'information par rapport aux durées de vie et conditions de stockage des ingrédients dans les documents fournis par eux (CoC's fabricant et fournisseur).

Dans les perspectives futures, pour continuer ce qui a été fait pendant le stage, des améliorations pourraient être incorporées :

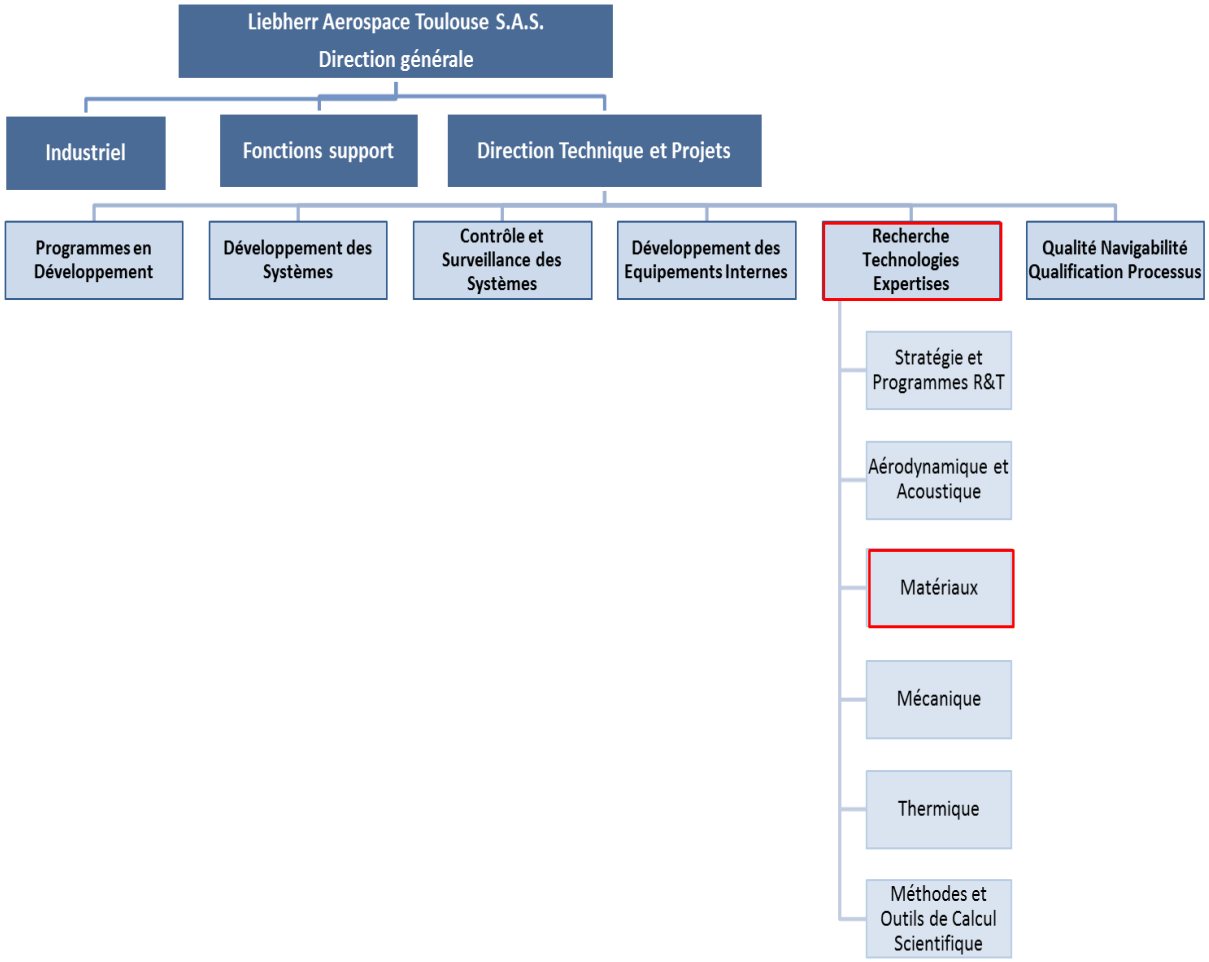
- Étudier d'autres conditions d'ingrédients qui n'ont pas été pris en compte (un nombre plus élevé ou inferieur d'ouvertures,...), tester plus d'ingrédients (plus des références) dans chaque famille, agrandir la division des ingrédients en familles en faisant plus spécifique la classification de chaque catégorie des ingrédients,…
- Etablir une comparaison entre les propriétés des ingrédients en format négoce et en format reconditionné
- Intégrer de nouveaux essais (analyses ATG, mesure de la taux de porosité,…)
- La température des produits pendant les mesures de viscosité pourrait être mesuré avec un thermomètre adapté.
- Utiliser un instrument de mesure plus exact pour le mélange de basse et durcisseur des résines.

BIBLIOGRAPHIE

1. LIEBHERR AEROSPACE , «LIEBHERR AEROSPACE TOULOUSE SAS 2019,» Toulouse, 2019.
2. J.F. Montagne, R. Szkudlarek, G.Toulemonde, *Peintures et Revêtements*, Paris, Casteilla, coll. « Mémotech », juin 2007, 400 p. (ISBN 978-2-7135-2927-6), (ISSN 0986-4024)[
3. Officiel prévention « Santé et sécurité au travail », La prévention des risques professionnels des colles, 2014.
4. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Volume 166, 20 March 2019, Pages 222-235
5. A GLIMPSE ON EXPIRY DATE OF PHARMACEUTICAL DOSAGE FORMS A. PREM SWAROOP1* and D.VARUNE Department of Pharmaceutics, M.E.S College of Pharmacy, Bangalore, Karnataka, INDIA Department of Pharmaceutics, Hindu College of Pharmacy, Guntur, AP, INDIA
6. NF EN 16602-70-22, «Assurance produit des projets spatiaux» - Contrôle des équipements à durée de vie limitée sur étagère, 2016
7. Guide des bonnes pratiques d'hygiène et d'application de l'HACCP, 2014.
8. Officiel prévention « Santé et sécurité au travail », La prévention des risques professionnels des colles, 2014.
9. LIEBHERR AEROSPACE , «LIEBHERR AEROSPACE TOULOUSE SAS 2019 », Assemblage par collage, MFT0101 Issue 08, 2019.
10. Chevalier, « Cleret el Tec Tout savoir sur la dureté caoutchouc/ des élastomères », 2013.

ANNEXE

1. Organigramme de l'entreprise Liebherr Toulouse Aerospace SAS



2. Paramètres d'essai du BS

- Nom de l'équipement : Enceinte brouillard salin Voestch VCS 1000 – SCQF : 4707
- Capacité : 1000 L
- Température ambiante (°C) : 35
- Pluviométrie (mL/80cm2/h) : 1,50
- PH saumure : 6,52
- Densité (g/L) : 1030
- Normes de référence: ISO 9227 / ASTM B117 / DO 160 S14
- Type d'essai: Neutre

3. Protocole suivi pour prendre les mesures de viscosité

Le viscosimètre Brookfield LVDVE est livré avec 4 mobiles :

- LV1
- LV2 et LV3 (même forme mais dimensions différentes)
- LV4

Les mobiles doivent être immergés dans le produit jusqu'à au trait de jauge et compter raisonnablement 1 cm de distance au fond du bécher.
Pour le mobile LV1, le trait de jauge se situe à un peu plus de 8cm du bas, le diamètre du mobile est de 2 cm environ.

- Pour le LV2 : 5 cm et 2 cm diamètre environ
- Pour le LV3 : 5 cm et 1,3 cm de diamètre environ
- Pour le LV4 : 35 mm et 3 mm

- Pour le mobile le plus petit (LV4), le volume minimum de produit serait de l'ordre de 50ml.
- Pour le LV2 et le LV3 on serait plutôt de l'ordre de 100 ml.
- Pour le LV4 on serait de l'ordre de parmi 150 et 200ml.

Le bécher utilisé selon la norme c'est de 600ml de taille basse. Il faut toujours spécifier la taille du bécher qu'on utilise.

Pour définir chaque méthode d'essai, il faut définir sept paramètres :

- ✓ Type d'appareil (LV, RV, HA ou HB)
- ✓ Mobile
- ✓ Vitesse
- ✓ Température de l'échantillon
- ✓ Temps de mesure (la viscosité des produits dépend souvent du temps d'agitation donc de mesure)
- ✓ Bécher utilisé & présence de l'étrier (normalement vous devriez utiliser le bécher 600 ml taille basse et l'étrier, si ce n'est pas possible, préciser que vous n'avez pas mis l'étrier et utilisé telle référence de bécher)
- ✓ Historique du produit (un produit qui vient d'être agité n'aura pas nécessairement la même viscosité qu'un produit qui est au repos depuis plusieurs minutes ou heures…

Le viscosimètre Brookfield est un viscosimètre rotatif.

<u>Normative française</u>
ISO2884 pour prendre les mesures de viscosité
ISO1513 pour la préparation des échantillons pour essais.

Après chaque essai un nettoyage immédiat est réalisé avec un solvant approprié pour chaque produit mesuré.

<u>Mode opératoire</u>
L'essai a été effectué à (23 ± 0.5) °C
Avant l'emploi, on vérifie que l'instrument est convenablement nettoyé et exempte de tout dépôt.

S'assurer qu'il ne reste aucune trace de matériau d'essai sur l'appareillage.
Après avoir relevé la viscosité, laisser l'échantillon reposer environ 5 minutes avant de répéter à nouveau l'essai pour confirmer la lecture.
La valeur initiale relevée sur certains échantillons peut ne pas être stable mais osciller lentement autour de la stabilité. Cela peut signifier que le matériau a des propriétés thixotropiques. Quand ce cas arrive, on enregistre la valeur initiale et la valeur finale. La valeur initiale sera fortement influencée par les antécédents rhéologiques du fluide.
Avant tout mesurage, les peintures thixotropiques peuvent être remuées à une vitesse donnée pendant une durée spécifiée.
La façon standard d'exprimer les résultats c'est en Pa.s.
1 Pa.s = 10 poises

Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit inclure les informations suivantes

a.) Tous les détails nécessaires à l'identification complète du produit soumis à l'essai : Colle Loctite 222. Colle acrylique anaérobie mono composant.
b.) Une référence à la présente partie de l'ISO 2884, avec sa date de publication : ISO2884-2:2003.
c.) Le type d'appareillage utilisé avec mention du fabricant, du modèle et du type d'agitateur : Viscosimètre Brookfield LVDVE avec l'adaptateur SSA (mobile SC4 31 et chambre SC4 13R) fabricant LABOMAT.
d.) Date du dernier étalonnage de l'instrument : 30/12/2019
e.) Taille et dimensions du récipient : Chambre SC4 13R, volume entre 9 et 16 ml.
f.) Température à laquelle la détermination a été effectuée, si elle diffère de celle indiquée de celle indiquée à l'article 6 : 23 ± 0.5°C
g.) Température à laquelle l'étalonnage a été effectuée :
h.) Les résultats d'essai en Pa.s (résultats associés à chaque produit présentes dans le tableau).
i.) Le type de thermomètre utilisé (ou sonde de température) et la date du dernier étalonnage.
j.) Propriétés thixotropiques éventuellement relevées.
k.) La date de l'essai : 23/06/2020 → premier essai
25/06/2020 → deuxième essai
06/07/2020 → troisième essai

l.) L'identité de la personne qui a procédé à l'essai : Ruth Sanchez

Adaptateur SSE avec mobile SC4 -31

Adaptateur aux faibles quantités :
Le volume d'échantillon avec le SSA (mobile SC4 31 et chambre SC4 13R) est de 9 ml. Il permet un volume maximum de 16 ml.
Avec un SC4 31, le taux de cisaillement est égal à 0,34 x la vitesse, donc par exemple à 10 tour par minute le cisaillement est égal à 3,4 s-1.
L'intérêt d'exprimer la viscosité en fonction du taux de cisaillement, c'est que la valeur mesurée ne dépend pas du type d'équipement utilisé. Si quelqu'un est équipé d'un viscosimètre ou rhéomètre à cylindre coaxiaux de cisaillement, à la même température et mesure pendant le même temps il aura les mêmes résultats.

Les 18 vitesses du LVDVE sont 0.3 / 0.6 / 1.5 / 3 / 6 / 12 / 30 / 60 et 0.5 / 1 / 2 / 2,5 / 5 / 10 / 20 / 50 / 100 rpm.

Par rapport aux vitesses de l'adaptateur :

- A 100 rpm, il permet de mesurer des valeurs de viscosité entre 30 et 300 cp avec une précision de ± 3 cp.
- A 30 rpm, c'est possible de mesurer des valeurs de viscosité entre 100 et 1000 cp avec une précision de ±10 cp.
- A la vitesse de 1 rpm, il permet de mesurer entre 3000 et 30000 cp avec une précision de ± 300 cp.

La viscosité est mesurée sur les produits bruts, c'est-à-dire, la valeur obtenue est la valeur de viscosité du produit avant application.

Plusieurs échantillons d'un même ingrédient sont pris pour analyse. Chaque échantillon va être soumis à des différents conditions de stockage afin de comparer si ça a des influences sur la valeur de viscosité d'un ingrédient.

Les différentes conditions de stockage choisies pour chaque ingrédient sont spécifiées dans le tableau.

4. Protocole de préparation des éprouvettes pour les essais de traction

Le matériau des éprouvettes est l'aluminium. Ces éprouvettes vont être utilisés pour réaliser des essais de traction avec des colles et regarder la rupture provoquée dans le collage (d'adhésion/ cohésion).

Le premier pas à réaliser pour la préparation des éprouvettes va être un polissage.

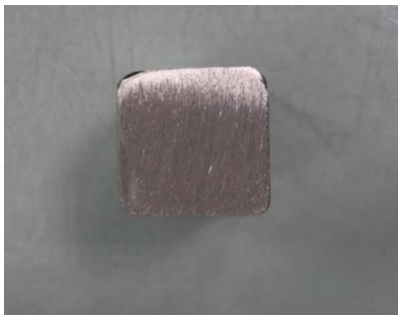
Le type de papier choisit pour réaliser le polissage est ceci avec le nombre le plus bas. Dans le cas de laboratoire matériaux LTS il s'agit du papier de type 80, car les colles font l'objet de cette étude, et ce type de papier va permettre de favoriser l'adhésion. Le papier employé pour réaliser le polissage va apporter une certaine rugosité à la surface des éprouvettes, en augmentant sa surface de contact avec la colle, et par conséquence, en assurant une bonne adhésion.

Ensuite, une vitesse de rotation pour le polissage de 150 tr/min va être définie (cela peut varier en fonction du confort de l'opérateur parmi des rangs entre 150 et 200 tr/min pour des éprouvettes d'aluminium). L'éprouvette va être polie pendant 10s environ, au même temps qu'on ajoute de l'eau comme lubrifiant. Pendant le temps de polissage, il faut vérifier toujours que la surface de l'éprouvette devient désoxydée et dégraissée, au même temps qu'elle acquit

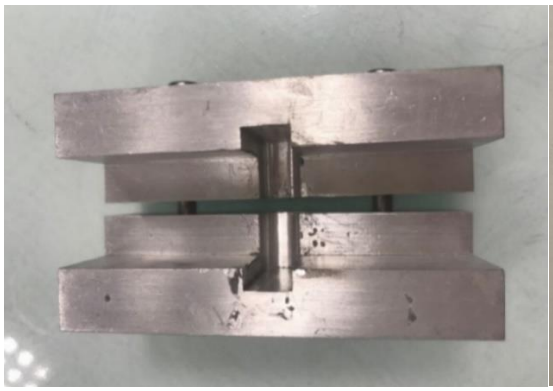
de la rugosité. Si la surface de l'éprouvette est sale, il sera nécessaire de réaliser un pre-polissage à une vitesse parmi 150 et 300 tr/min jusqu'à que la surface soit propre.

Après réaliser le polissage, pour assurer que la surface à coller est dépoussiérée, un nettoyage avec de l'acétone est requis.

Finalement, on sèche la surface.



Ensuite, la colle va être appliqué suivant le protocole d'application pour chaque type de colle défini dans sa fiche technique. Après son application, les deux éprouvettes vont être ressemblés à l'aide d'un instrument qui permet d'assurer un ongle rectum d'adhésion entre les éprouvettes. Une pression va être appliqué parmi eux, avec une duration dépendant des spécifications donnés dans la fiche technique du produit, pour assurer un collage correct.



5. Protocole d'application des colles

i. Protocole d'application du LOCTITE 222

Assemblage

1. Pour obtenir les meilleurs résultats, les surfaces doivent être propres et exemptes de graisse (surface interne et externe), utiliser un solvant de dégraissage Loctite, puis sécher parfaitement.

2. Dans le cas où le substrat est un métal peu actif, ou si la vitesse de polymérisation est trop lente, vaporiser l'activateur 7471 (T) ou l'activateur 7649 (N) sur tous les filetages, et laisser sécher.

3. Agiter le produit vigoureusement avant utilisation.

4. Afin d'éviter la polymérisation du produit dans la buse du flacon, ne pas toucher de surface métallique avec l'extrémité du flacon pendant l'application de l'adhésif.

5. **Pour les assemblages boulonnés,** appliquer plusieurs gouttes de produit sur le filet de la partie mâle du boulon au niveau de la zone d'engagement de l'écrou.

6. **Pour les filetages borgnes**, appliquer plusieurs gouttes de produit sur les filets à l'intérieur du taraudage jusqu'au fond de celui-ci.

7. Assembler et serrer.

8. **Pour les applications d'étanchéité**, appliquer un cordon de produit à 360° sur le filetage mâle, en évitant le premier filet. Le déposer en fond de filet pour bien remplir les jeux. Dans le cas de filetage grossier ou, de gros diamètre, mettre suffisamment de produit pour remplir les jeux, et appliquer en plus un cordon de produit à 360° sur le filetage de la pièce femelle.

Polymérisation après 10h à 22°C

ii. Protocole d'application de la résine OMEGABOND 200 epoxy

Elle durcit à température élevée. La durée de durcissement est de 8 heures à 125°C, et de 2 heures à 205°C.

Pour mettre en œuvre la colle, il suffit de retirer le séparateur, de mélanger les deux composants en malaxant la pochette, puis de couper un coin pour appliquer la colle. Chaque «Twin Pak» est livré avec une note d'instructions enfermée dans une enveloppe plastique transparente scellée à chaud.

iii. Protocole d'application du LOCTITE EA 3455

Traitement préliminaire des surfaces

Las surfaces à coller doivent être complétement dégraissés. Les aires doivent être nettoyés avec solvants. Pour obtenir des meilleurs résultats dans le collage, il est recommandé de réaliser un traitement préliminaire dans toutes les surfaces avant collage.

Attention: Ne pas appliquer au-dessous de 5°C.

Les parties et les outils peuvent être nettoyés avec méthylène chlorite, huile solvants, solvants aromatiques, esters ou acétone.

Les parties peuvent être utilisés entre 2 et 4h après application.

Les résultats optimaux vont être obtenus entre 48/72h après application à température ambiante.

iv. Protocole d'application du LOCTITE 401

Dans les conditions normales, l'humidité atmosphérique initie le processus de polymérisation. Bien que la résistance fonctionnelle soit atteinte dans un temps relativement court, il faudra attendre 24 heures minimum avant que la résistance chimique soit complètement atteinte.

Recommandations de mise en œuvre

1. Les zones de collage devront être propres et exemptes de graisse. Nettoyer les surfaces à l'aide d'un dégraissant Loctite® approprié laissant une surface propre et sèche.

2. Pour améliorer le collage sur les plastiques à faible énergie de surface, appliquer le primaire Loctite® sur la surface au niveau de la zone de collage. Ne pas appliquer le primaire en excès. Laisser le primaire sécher avant collage.

3. Dans le cas de polymérisation lente ou difficile, utiliser l'activateur LOCTITE® si nécessaire. Appliquer l'activateur avant collage sur l'une des surfaces à coller (ne pas appliquer l'activateur sur une surface sur laquelle du primaire a été déposé), Laisser sécher l'activateur avant collage.

4. Appliquer l'adhésif sur l'une des surfaces à coller (ne pas déposer l'adhésif sur la surface activée). Ne pas déposer ou étaler l'adhésif à l'aide un pinceau ou papier tissé. Assembler immédiatement les pièces. Les pièces doivent être accostées avec précision, il est recommandé de ne pas ajuster les pièces après assemblage.

5. L'activateur LOCTITE® peut être utilisé pour geler les débordements d'adhésif autour de l'assemblage.

Pulvériser ou déposer une goutte d'activateur sur les débordements.

6. Maintenir les pièces assemblées jusqu'à l'obtention d'une résistance suffisante pour la manipulation des pièces.

7. Attendre que le produit développe toutes ses performances avant de le solliciter (généralement 24 à 72 heures après assemblage, en fonction du jeu, les matériaux et les conditions ambiantes).

v. Protocole d'application de la colle NEOPRENE BOSTIK 1400

Application à l'aide d'un pistolet pneumatique. Sa température doit se situer entre + 15°C et + 30°C. Pulvériser par passes successives croisées, régulièrement sans surépaisseur les deux faces à assembler. Laisser évaporer les solvants 5 à 10 minutes. Mettre en contact les surfaces encollées en exerçant une forte pression pendant quelques secondes (15 à 20).

Après mise en contact la prise est immédiate et ne permet pas de réajustement. La résistance optimale est obtenue après 48 heures environ. Au moment de l'utilisation, la température de la colle, des matériaux et de l'atelier ne doit pas être inférieure à + 15°C. L'air comprimé utilisé pour la pulvérisation doit être exempt d'humidité.

6. Protocole pour la mesure de la dureté de la résine

La base et le durcisseur qui composent le kit de la résine sont mélangés selon les quantités proportionnelles spécifiés dans la fiche technique. La seringue qui contient le durcisseur est versé dans le pot qui contient la base et mélangés avec une spatule.
Après, le mélange est versé dans un moule de téflon de 32 mm de diamètre d'une façon uniforme, en laissant une surface plane.
Pour enlever les bulles d'air qui puissent avoir été formés pendant le mélange, nous procédons à faire le vide.
Le moule avec le mélange est mis dans une cloche sous vide pendant environ 5 minutes (regarder les spécifications spécifiques à chaque résine dans sa MFT, cela peut varier.)
Quand la cloche revient à pression atmosphérique, cela fait craquer les bulles d'air.
Ce cycle peut être répété deux ou trois fois
Après sortir la résine de la cloche, si la résine polymérise à température ambiante, on met le moule dans une cloche sous pression afin d'accélérer la réaction chimique. Par contre, si la résine a besoin de température pour durcir on la met au four, pendant le temps de durcissement précisé dans sa fiche technique.

Après ce temps, on sort le moule avec la résine et on peut déjà réaliser les mesures de dureté.
On calibre le duromètre Shore D avec des blocs de vérification.

Une fois le duromètre est étalonné, on peut procéder à prendre les mesures de dureté.
On appuie l'aiguille du duromètre pendant 3 secondes environ contre la surface du matériau qu'on veut mesurer (la résine, dans ce cas). L'abaissement du levier libère le poids de contrôle, qui enfonce alors par son poids la pointe de mesure dans l'objet à contrôler. On refait cette mesure trois fois au milieu de la surface, et on prendre la moyenne de ces trois valeurs pour définir la dureté du matériau.

7. Tableau avec les mesures de viscosité

	Temps de prise de la mesure (s)	Viscosité (Mpa.s)	Vitesse (rpm)
Silicone RTV116	45	18200	0.5
	120	37000	
	180	48300	
Silicone RTV116 Stockage à 25°C et 75%HR	45	24800	0.5
	120	48180	
	180	53390	
Silicone RTV116	45	28250	0.3
1 ouverture par jour pendant 1 mois	120	60090	
	180	77400	
Silicone RTV116	45	36390	0.3
Stockage à 30°C	120	70200	
	180	83780	
Colle Loctite 222	Constante au cours du temps	450	6

Colle Loctite AA F246	Constante au cours du temps	25910	0.5
Colle Loctite AA F246 DLU (30/03/2020)	Constante au cours du temps	39890	0.5
Duralco 4460 Durcisseur	Constante au cours du temps	72.5	70
Duralco 4460	30	1782	12
Base	60	1837	
Duralco 4460	30	1143	20
Mélange (base + durcisseur prop 1/10)	60	1158	
Duralco 4460 base	30	1000	5
Stockage à 25°C et 75%HR	60	1500	
Duralco 4460 durcisseur Stockage à 25°C et 75%HR	Constante au cours du temps	180	50
Duralco 4460	30	2380	5
Base	60	2450	
Stockage à 25°C et 30%HR			
Duralco 4460 Durcisseur	Constante au cours du temps	150	50

Stockage à 25°C et 30%HR			
Duralco 4540	30	55140	0.3
Base	60	90680	
Duralco 4540	30	14000	0.3
Mélange (base + durcisseur)	60	10000	
Duralco 4540	30	64490	0.3
Base	60	99680	
DLU (03/03/2020)			
Duralco 4540	30	17600	0.3
	60	15400	
Mélange (base + durcisseur)			
DLU (03/03/2020)			
Colle Loctite 246	30	1458	12
	60	1443	
	120	1435	
Colle Loctite 246	30	1680	12
DLU (19/06/2020)	60	1660	
	120	1655	
Colle Neoprène Bostik 1400	Constante au cours du temps	4000	5
Stockage à 25°C et 75%HR			
Damicoat	Constante au cours du temp	528	5

Stockage dans des conditions ambiantes			
Damicoat Stockage à 25°C et 75%HR	Constante au cours du temp	498	5
Damicoat Stockage à 25°C et 30%HR	Constante au cours du temp	648	5
Damicoat Stockage à 30°C	Constante au cours du temp	828	5

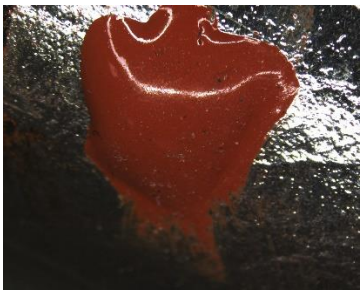
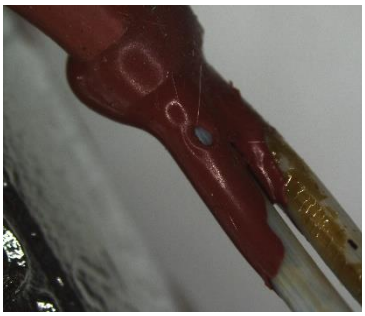
8. Tableau avec les résultats du microscope binoculaire

Echantillon 1 pas périmé

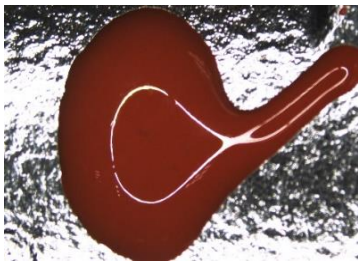
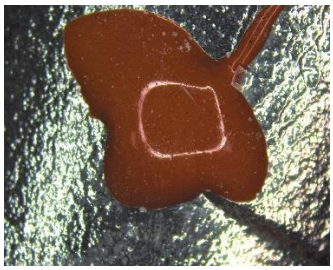
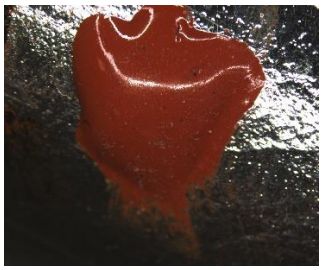
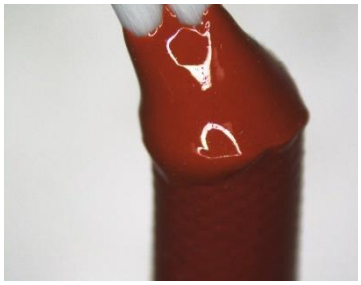
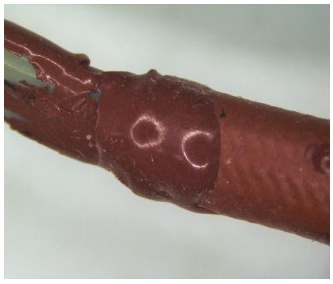
	96h BS	100 h VT
RTV116	 	

	96h BS	100 h VT
Vernis bleu	Procédure standard	Température en continu : 200ºC

<u>RTV116 stocké à 75%HR</u>

	Avant d'être traité	96h BS	100h VT (à 260°C)
Echantillon 1			
			

RTV stocké à 30°C

	Avant d'être traité	96h BS	100h VT
Echantillon 1			
			

Tous les résultats ont été prises sur 3 échantillons après la détermination de sa répétabilité, mais seulement les résultats d'un échantillon pour chaque condition sont inclus dans le rapport à cause de la limitation du nombre de pages établie. Tous les produits testés sont stockés dans la salle de stockage de l'entreprise.

9. Matrice d'essais

	Colles	Peintures	Résines

Essais	1.
	• Viscosité
	• Propriétés mécaniques
	  • Polymérisation anaérobique : Force de desserrage
	  • Polymérisation aérobique : Essais de traction ou de cisaillement
	2.
	• BS
	• VT
	3.
	• Propriétés mécaniques
		1.
		• Viscosité
		• Adhérence
		  • Microscope binoculaire
		  • Essais de quadrillage
		2.
		• BS
		• VT
		3.
		• Adhérence
			1.
			• Viscosité
			• Taux de porosité
			• Dureté Shore D
			2.
			• BS
			• VT
			3.
			• Taux de porosité
			• Dureté Shore D

	Colles	Peintures	Résines

Essais	1.
	• Viscosité
	• Propriétés mécaniques
	  • Polymérisation anaérobique : Force de desserrage
	  • Polymérisation aérobique : Essais de traction ou de cisaillement
	2.
	• BS
	• VT
	3.
	• Propriétés mécaniques
		1.
		• Viscosité
		• Adhérence
		  • Microscope binoculaire
		  • Essais de quadrillage
		2.
		• BS
		• VT
		3.
		• Adhérence
			1.
			• Viscosité
			• Taux de porosité
			• Dureté Shore D
			2.
			• BS
			• VT
			3.
			• Taux de porosité
			• Dureté Shore D

Resume en anglais

The management of chemical compounds in an enterprise constitutes an essential activity.

A study of the product shelf life and stocking conditions of chemical compounds used both in the enterprise and its subcontractors was proposed to be carried out in order to review and improve its management.

Some of the objectives of this study are the following :

- Study of the impact of the products properties when opened or reconditioned.
- Re-certification of some products following the existing European Standards (ISO).
- Assessment of the degradation risks for each product family and assignment of the convenient tests to conduct.

A methodology (specific focus and tools) in order to determine the way of operating this study was also established :

Literature research focused on the definition of the product shelf life of different compounds.

Identification of all the products stored in the internal data base of the enterprise.

Update of the enterprise's internal database managed from the materials laboratory department (TEEXMA).

Establishing contact between the production area, the purchasing department, the quality department, and the materials laboratory in order to implement a correct interaction between every department regarding the communication of both the internal sector of the enterprise and its providers. This interaction along with the update of the internal database of the enterprise will lead to a way of correctly receiving the technical information of the products, and correctly treating and stocking them.

Conduction of several tests in order to determine the product's properties variation when submitted to different conditions.

Some representative products of each product family were selected for testing.

For each product, the stocking conditions were varied :

Percentage of relative humidity during the stocking conditions.

The ambient humidity percentage goes between 30% at its lower and 75% at its higher (to be considered as ambient).

Following this data, the percentages set in order to conduct the test are going to be the values from the extremes of the range, to demonstrate if any changes in the product properties are observed when the products are stocked at 30% HR or at 75%.

For some products, a critical temperature is defined between 21-25°C that when it's exceeded makes it no longer suitable to be considered as ambient temperature. On the contrary, when products are stocked in lockers at room temperature ; in summer, this temperature can easily go higher than 25°C (depending also on the country were the stockage is handled, being France, and in concrete, the city of Toulouse, the objtective of this study). In order to ensure that the properties of these products are still maintained, some tests are going to be conducted to these products.

The products will be stocked in fours to assure the continuity of the temperature at 30°C during a month. After that, the defined tests to ensure that the product's properties are still conserved, will be carried out.

The opening of the initial container of a product can also have consequences in the products properties, as the contact with the air and the oxygen, can make some volatile compounds vaporize, changing in this way the properties of the final product.

In order to study these phenomena, some products will be selected, and a regular opening (simulating the usual opening that takes places in the industry during the use of a product) will be conducted each day during a month.

After that, the defined tests to ensure the product's properties will be conducted in order to study the effect the opening of a product has over its properties.

On the other hand, a shelf life is defined for each product commercialized within an industry.

A possible prolongation of this shelf life can take place, and it's called re-certification. It is realized by the fabricant of the product at demand of the client enterprise and only certain fabricants do it nowadays.

For this re-certification to be possible, some rules are defined for the products used in the spatial industry, in the pharmaceutical industry…, but there are not defined rules for the aerospace industry. Each fabricant follows its own procedure from which the specifications can be accorded with the buyer enterprise. The products which are desired to follow a re-certification, the specifications or normative of the enterprise following the application result expected, and the technical datasheets of the concerned products.

With the objective of studying the possibility of a re-certification for some products, some tests were conducted to a same product with different shelf lives. The properties of these products were after compared to the original product properties in order to determine if after exceeding its expiration date, the product is still suitable for use.

Establishment of a well-defined test matrix for all the products divided between families based on their chemical composition. Definition of the most important properties of each product family and consequently, of the tests to conduct in order to keep constant the values of the essential properties of each product family.

The three principal defined categories are :

- <u>Glues :</u>

Glues are made of resins, solvents, hardeners and additives.
It exists different glue categories such as synthetics or cyanoacrylates.
There are different tests suitable for glues such as peel tests, tensile tests or shear tests which allow to measure the glues endorsement.
Humidity, high temperatures, hydrocarbons or ultraviolet rays within other factors can influence and deteriorate the glue and the surface union and facilitate its rupture.
High temperatures can form bubbles in the glue, triggering its degradation.
Tests can be conducted to glues before or after its polymerization.
Viscosity tests (with a viscosimeter for example), adherence tests and thermal aging or salt spray can be tested for the glues.

- Paints and varnish :

Its principal function is to protect from the corrosion and the humidity to which surfaces may be exposed.
Varnish can be formed of a natural resin, of a solvent and of an adjuvant. Other components like ceramic charges can also be added.
The environmental climate has an important impact regarding the paint's degradation. The environmental climate refers to the humidity and temperature variations. These variations lead to a tension variation within paints and varnish that leads itself to a degradation by mechanical fatigue.
Paints or varnish could suffer a loss of adherence when exposed to corrosive environments or to high rates of humidity. To study this event, products will be put in a salt spray, where it will be exposed to both humidity and salt, so that the effect of this factors in the product's properties can be studied.
This effect can also be observed when they are exposed to high temperatures, which can also carry out a degradation of the colour. In order to expose the products to the desired temperatures, they will be kept in an oven at a chosen temperature.
The adherence of this group will also be taken into account by conducting adherence tests such as grid, before and after the product's exposure at high temperatures or at corrosive environments.
Viscosity can also be measured with a viscosity coupe that allows to determine the viscosity of the paints by measuring the flow time.

- Resins :

Resins offer a good resistance to high temperatures, chemical reactions, stripes, abrasion and wears.
The biggest degradation risk for the resins are high temperatures as they can lead to a solvent evaporation.
For this product family, viscosity is thereby the most important factor to be taken into account, as it can experience big changes when exposed to the air or too high temperatures.
An ATG test could be proposed to be conducted if a change in the viscosity of the resin were to be observed.

Results and conclusions

Glues :

Opening effects :

For the glues stored at environmental conditions, the opening of glues and its contact with the air don't have a direct effect over the traction resistance of the glue.

Meanwhile, for the glues stored refrigerated, the opening of the glue does have a direct impact over its properties. This is caused because while the product is being opened and used, it is kept at environmental conditions and not at the refrigerator.
Long expositions of the product to environmental conditions have a negative impact over the glue's properties, reducing its traction resistance.

Shelf life :

The exceed of the shelf life of glues does not have a relevant effect over its resistance properties if the product has been kept without opening. However, if the product has been opened and its shelf life exceeded, the product properties can no longer be assured.

Storage temperature :
A reduction in the glue resistance has been observed when the product is stored at 30°C, but the value of this reduction does not arrive to being representative or to describe a tendency.

Effet de l'humidité :
No important differences have been observed when binocular microscope exams where conducted for the product stored at 25ºC and 75% HR and the product stored at 25ºC and 30%HR.
However, a little decrease in the traction force resistance was observed for the glues stored at high humidity rates.

Silicones :

Temperature :
Non-significant differences are observed at the binocular microscope between the product stored a 30°C for 40 days and the product stored at 25°C.
However, the viscosity increases of the silicone when it is stored at higher temperatures than 25°C can trigger difficulties in its application.
It is then recommended to store the silicones in climate-controlled cabinets in order to preserve the viscosity value specified by the manufacturer or supplier.

Humidity :
The viscosity of the silicones decreases as the humidity in the environment increases.
Even so, no significant differences in the product application are observed at the binocular microscope between the product stored at a relative humidity percentage of 75% and the product stored at a relative humidity percentage of 30%.

Paints :

Varnish :

Shelf life :
An exceed of the product shelf life triggers a viscosity increase of the glue. Meanwhile, no representative differences in the glue's behaving (resistance properties) are observed.

Temperature :
The storage of paints at high temperatures (around 30°C) has not been demonstrated to have a negative effect over varnish properties. Nevertheless, vernish viscosity increases when it is stocked at temperatures over 25°C, and this increment can difficult varnish application.
It is recommended to keep the varnish in places with controlled environmental conditions (climate-controlled cabinets with humidity rates equal or minor to 30% and temperatures of approximately 25°C) if the initial viscosity of the product wants to be maintained.

Humidity :

High humidity rates of 75% or more can cause an adhesion loss of the varnish, which can produce that the product cracks easier when exposed to high temperatures (180°C or more) or corrosive environments.
In addition, varnish storage in humid environments, makes more viscous the varnish. The more humid the environment is, the more gooier the varnish will be.

Resins :

Shelf life :
The exceed of resins shelf life does not have a direct impact over its hardness, while the resin is stored unopened.

Temperature :
The temperature variation of the resin has not been studied as the resin which was object of the study was stored in the refrigerator, and it was going to experience no changes in its storage temperature.

Humidity :
High humidity rates make decrease the resin hardness, as it makes increase its viscosity.
This hardness reduction of the resin has a side effect over its polymerization, as it does not enable the homogeneous polymerization of all the resin when it polymerizes at room temperature.
It is then advised to store the resins in controlled environments which allow to keep the humidity rate constant and under 30%.

Prolongation of the products shelf life :

	Glues	Paints	Resins
Tests to conduct	• Viscosity • Adherence • Traction • Salt fog and humidity cabinets • Thermal aging in ovens	• Viscosity • Adherence • Salt fog and humidity cabinets • Thermal aging in ovens	• Viscosity • Porosity rate • Hardness Shore D • Traction • Salt fog and humidity cabinets • Thermal aging in ovens

If the tests give as results the values for the product unopened given by the manufacturer or supplier, the product is suitable for use.

Regarding the outlooks of this project, the addition of new tests to conduct or of new storage conditions could be considered.