



HAL
open science

Optimisation par EF de la cuisson d'une matrice époxy : prise en compte des couplages et approche 3D = FEM optimization for epoxy curing: multiphysics couplings and 3D approach

Njaramalala Rabearison, Christian Jochum, Jean-Claude Grandidier

► To cite this version:

Njaramalala Rabearison, Christian Jochum, Jean-Claude Grandidier. Optimisation par EF de la cuisson d'une matrice époxy : prise en compte des couplages et approche 3D = FEM optimization for epoxy curing: multiphysics couplings and 3D approach. JNC 16, Jun 2009, Toulouse, France. 9 p. hal-00388809

HAL Id: hal-00388809

<https://hal.science/hal-00388809>

Submitted on 11 Jun 2009

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

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

Optimisation par EF de la cuisson d'une matrice époxy : prise en compte des couplages et approche 3D.

FEM optimization for epoxy curing: multiphysics couplings and 3D approach.

Njaramalala Rabearison¹, Christian Jochum¹ et Jean Claude Grandidier²

1 : Laboratoire de Mécanique des Structures Navales -
Ensieta 2, rue François Verny, F-29806 Brest cedex 9
e-mail : rabearnj@ensieta.fr

2 : Laboratoire de Mécanique et de Physique des Matériaux, UMR CNRS 6617
Ensma Téléport 2, 1 av Clément Ader, BP 40109, F-86961 Futuroscope Chasseneuil Cedex
e-mail : grandidier@lmpm.ensma.fr

Résumé

Cette étude porte sur la cuisson d'une matrice époxy de type LY556 couramment utilisée pour l'enroulement filamentaire servant notamment à la fabrication de tubes épais pour exploitation pétrolière offshore. Cette résine est connue pour sa forte exothermicité. Ainsi le couplage de la chimie et de la thermique est pris en compte afin de prédire au mieux les gradients de température et de conversion présents au sein de la matrice. Une proposition de modélisation des propriétés thermomécaniques mécaniques évolutives avec le degré de conversion est présentée. Un soin particulier a été apporté à la modélisation de la cinétique chimique avec la prise en compte des phénomènes diffusifs qui ralentissent la conversion d'origine purement chimique. La qualité du couplage thermo-chimique proposé est validée par une prédiction du champ de température spatial en bon accord avec les mesures par thermocouples faites au cours de la cuisson d'un bloc épais de résine. Il s'en suit une estimation en élasticité des contraintes internes développées par la cuisson. Une première validation du niveau de contraintes obtenues est proposée par la prédiction du phénomène de microflambage d'une fibre de carbone noyée dans la résine LY 556.

Abstract

This research focuses on the curing of the LY556 epoxy resin, well used for filament winding for namely deep water petrol raiser tubes. This resin is strongly exothermal and hence the coupling between the thermal and the chemistry must be finely taken into account. Thus, a special attention was given to the cure kinetics modelling by taking into account diffusion effects that are slowing down the reactivity of the blend. Based on degree of conversion, a modelling for thermal and mechanical parameters of the progressive blend is exposed. The quality of the thermal and chemical coupling was assessed by local temperature predictions that fit well with thermocouple probes data for the curing of a thick epoxy sample. A first validation for internal stress level prediction is provided in elasticity with the prediction of a single fibre microbuckling phenomenon.

Mots Clés : époxy, cuisson, diffusion, couplages, contraintes internes.

Keywords : epoxy, thermosetting, thermal diffusion, coupling, internal stresses.

1. Introduction.

Les contraintes internes et les défauts générés par la cuisson d'une matrice thermodurcissable sont la conséquence d'un processus complexe où se mélangent des phénomènes thermiques, physico-chimiques et mécaniques. Pour les concepteurs, il est stratégique de bien connaître cet état interne du matériau au terme du cycle de cuisson si l'on souhaite par exemple prédire efficacement la durée de vie des structures en appliquant des critères en contrainte. Ce constat est particulièrement vrai dans le cas des composites épais (typiquement plus de 4 à 5 mm).

De nombreux auteurs ont tenté d'estimer ces contraintes générées par le procédé avec des modèles plus ou moins sophistiqués. Dans la majorité des études, les chercheurs ont porté leur attention sur la phase finale de refroidissement. Toutefois les travaux menés dans le cadre d'une collaboration entre l'ENSIETA et

l'ENSMA ont montré que la phase de gélification est aussi une source de création de contraintes internes, car la résine se contracte fortement et son élasticité apparaît dans le même temps. L'effet des contraintes déclenchées par la gélification a pu être observé avec le suivi vidéo de la cuisson d'une éprouvette monofilamentaire [1] (Fig.1). Sous l'effet de la contraction associée au thermdurcissement de la résine, la fibre de carbone microflambe. Ces travaux ont amélioré la compréhension des mécanismes, mais surtout ils ont montré la nécessité d'appréhender tout le processus de cuisson pour quantifier les contraintes internes. Ces contraintes internes et les défauts générés comme les porosités et craquelures (Fig.2) résultent d'un processus complexe où les phénomènes thermiques, la physico-chimie, et la mécanique sont impliqués.

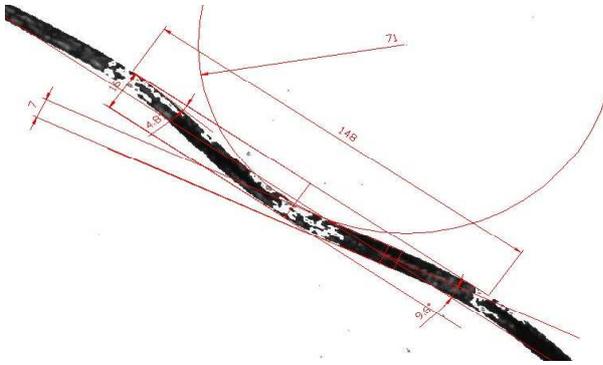


Fig. 1. Microflambage d'une fibre de carbone T300 dans une matrice époxy LY 556 [1].



Fig. 2. Défauts dans un tube d'extraction pétrolière d'épaisseur 80 mm (collaboration avec IFREMER).

Ainsi, l'objectif de cet article est de présenter la mise en œuvre numérique d'un modèle couplant la chimie, la thermique et la mécanique de la formation d'une matrice thermdurcissable dans le code de calcul par éléments finis industriel Abaqus. Les couplages envisagés sont relativement classiques (chaleur de réaction, contraction générée par la cuisson) et sont appréhendés par une loi évolutive avec le degré d'avancement de la cuisson. La première partie de cet article présente les lois d'évolution du problème à résoudre. La qualité du couplage thermo-chimique proposé est validée par une prédiction du champ de température spatial en bon accord avec les mesures par thermocouples faites au cours de la cuisson d'un bloc épais de résine. Il s'en suit une estimation en élasticité des contraintes internes développées par la cuisson. Une première validation du niveau de contraintes obtenues est proposée par la prédiction du phénomène de microflambage d'une fibre de carbone noyée dans la résine LY 556.

2. Lois constitutives du couplage thermo-chimico-mécanique.

Dans le but de construire le modèle, les hypothèses suivantes sont retenues :

- Un comportement mécanique en élasticité est seulement considéré tout au long de la cuisson.
- L'équation de la diffusion des espèces est supposée uniquement contrôlée par la chimie qui est donnée par le modèle de la cinétique chimique non linéaire pour le cas du système époxy.
- Les effets de la diffusion des espèces sur la mécanique et sur les propriétés de matrice sont considérés comme étant des effets de second ordre.

De cette procédure, une équation d'équilibre mécanique est classiquement écrite comme suit :

$$\vec{\text{div}} \{ \lambda (\text{tr} \underline{\underline{\varepsilon}}^e) \underline{\underline{\mathbf{I}}} + 2 \mu \underline{\underline{\varepsilon}}^e \} = \vec{0} \quad (\text{eq. 1})$$

Où λ et μ sont les coefficients de Lamé. La notation $(\underline{\underline{\quad}})$ désigne les tenseurs de second ordre. Le terme $\underline{\underline{\varepsilon}}^e$ est le tenseur de déformation élastique et $\underline{\underline{\mathbf{I}}}$ est le tenseur identité.

Par ailleurs, la réaction chimique de thermdurcissement d'une matrice époxy est une réaction thermo activable et exothermique correspondant au changement de phase irréversible de l'état liquide vers l'état solide vitreux et s'accompagne d'une contraction volumique. La chaleur dégagée par la réaction contribue au développement de celle-ci. La cuisson est alors à considérer comme le siège de la formation d'un matériau aux propriétés évolutives qu'il faut pouvoir décrire au cours de la cuisson. Il y a donc un couplage entre la thermique et la chimie que l'on peut décrire par une équation de la chaleur qui peut être mise sous la forme simplifiée suivante :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \text{div}\{\lambda_T [\text{grad } T]\} + r + \rho \Delta H^r \frac{d\alpha}{dt} - T\{(3\lambda + 2\mu) \alpha_T\} \text{tr } \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^e \quad (\text{eq. 2})$$

Où C_p , λ_T , et r sont respectivement la capacité calorifique, la conductivité thermique et le rayonnement de chaleur imposé par le four. α_T est le coefficient de dilatation thermique (CTE) de la matrice en formation. On note que le flux de chaleur produit par la réaction chimique est défini par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et est donné par le terme $\rho \Delta H^r \frac{d\alpha}{dt}$, où ΔH^r désigne l'enthalpie interne de la réaction et α est le degré de conversion local.

La résolution de l'équation de la chaleur (eq. 2) demande des informations à propos de des paramètres matériaux comme la capacité calorifique, la conductivité thermique, le degré de conversion. De plus, on observe que la résolution de cette équation thermique (eq. 2) associée à un matériau évolutif nécessite de connaître les lois d'évolution des paramètres matériaux correspondants au cours de la cuisson puisque à chaque instant correspond une matrice en formation aux propriétés différentes. Les paragraphes suivants proposent alors une modélisation des lois d'évolution régissant les différents paramètres matériaux associés à la cuisson.

3. Propriétés Physico-chimique.

3.1. Cinétique chimique.

Le degré d'avancement α , ou degré de conversion, de la réaction du système époxy-anhydride LY556/HY917/DY070 est calculé au moyen du modèle de Kamal et Sourour [2]. Ce modèle, défini par l'équation (eq. 3) est le plus commun dans la littérature et présente, a priori, tous les aspects catalytiques et auto catalytiques de la résine époxy. De plus, ce modèle représente les ordres partiels associés à la réaction auto catalytique et à la réaction catalytique qui jouent un rôle très important au cours de polymérisation. Cependant, on constate que le modèle de Kamal et Sourour diverge quand la conversion devient plus important en tenant compte l'effet de la diffusion des espèces chimique quand le taux de réticulation est plus élevé. En effet, ce modèle de base proposé par Kamal et Sourour est progressivement amélioré par d'autres auteurs [3, 4] afin de prendre en compte l'effet de la diffusion. Par conséquent, le modèle proposé par Fournier et al. [3] sera retenu pour le contrôle de la diffusion défini par l'expression $f_d(\alpha)$ (eq. 5) où α_f et b sont respectivement le degré de conversion final et le paramètre de diffusion.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (\text{eq. 3})$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n f_d(\alpha) \quad (\text{eq. 4})$$

$$\text{avec } f_d(\alpha) = \left[\frac{2}{(1 + \exp[(\alpha - \alpha_f)/b])} - 1 \right] \quad (\text{eq. 5})$$

avec $K_1 = A_1 \exp(-e_1/T)$ et $K_2 = A_2 \exp(-e_2/T)$. L'identification des coefficients caractéristiques K_i et $e_i = E_i/R$ faite suite aux mesures DSC est présentée dans le tableau 1 (Tab. 1). E_i et A_i sont respectivement les énergies d'activations et les facteurs pré-exponentiels des constantes de vitesse K_i (loi d'Arrhenius).

A_1 (s ⁻¹)	A_2 (s ⁻¹)	E_1 (J/mol)	E_2 (J/mol)
1339879.175	21042820.689	69141.480	72620.180
m = 1		n = 2	
$\alpha_f = 4.065E-03.T(\text{K}) - 8.243 e^{-01}$		$b = 7.159E-04.T(\text{K}) - 2.282 e^{-01}$	

Tab. 1 : Paramètres cinétique chimique du modèle de Kamal et Sourour pour le système époxy LY556.

3.2. Chaleur spécifique C_p (J/gK).

Suite aux résultats de mesure par DSC modulée (MDSCTM) qui a été faite à l'institut IFREMER Brest, on peut exprimer classiquement la chaleur spécifique massique durant la cuisson selon la loi des mélanges entre la capacité calorifique de la résine à l'état cru (liquide) et la matrice complètement réticulée (solide) via le degré de conversion α . On obtient donc une relation décrivant l'évolution la capacité calorifique du système époxy-anhydride LY556/HY917/DY070 avec le degré de conversion et la température comme suit :

$$C_p(\alpha, T) = (1-\alpha) C_p(0, T) + \alpha C_p(1, T) \quad [\text{J/g}^\circ\text{C}] \quad (\text{eq. 6})$$

où

- T est la température de cuisson.
- $C_p(0,T)$ et $C_p(1,T)$ désignent respectivement la chaleur spécifique massique qui dépend de la température de la résine avant le début de la réaction et la matrice à l'état solide. L'identification de celles-ci conduit aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} C_p(0,T) &= 1.8500 + 0.002625T & [\text{J/g}^\circ\text{C}] \\ C_p(1,T) &= 1.3125 + 0.004437T & [\text{J/g}^\circ\text{C}] \text{ pour } T < T_{g_{\text{infini}}} \\ C_p(1,T) &= 1.8500 + 0.002625T & [\text{J/g}^\circ\text{C}] \text{ pour } T \geq T_{g_{\text{infini}}} \end{aligned} \quad (\text{eq. 7})$$

Comme les montrent ces relations, les capacités calorifiques $C_p(0,T)$ et $C_p(1,T)$ varient approximativement linéairement avec la température entre -50 et 200 °C. Cette même remarque a été déjà constatée par d'autres auteurs [5, 6] durant leurs études.

3.3. Conductivité thermique lambda (W/mK).

De la même manière que précédemment la conductivité thermique peut s'exprimer tout aussi simplement selon la loi des mélanges suivante :

$$\lambda(\alpha,T) = (1-\alpha)\lambda(0) + \alpha\lambda(1,T) \quad [\text{W/m}^\circ\text{C}] \quad (\text{eq. 8})$$

avec $\lambda(1,T) = -2.727 e^{-04} T + 3555.529 e^{-04}$ [W/m°C] et $\lambda(0) = 0.180$ [W/m°C]

Où $\lambda(0)$ désigne la chaleur spécifique en fonction de la température pour la résine liquide et $\lambda(1,T)$ celle pour la matrice cuite. Nous nous sommes inspirés des modèles issus de la littérature [5, 7] pour décrire l'évolution de $\lambda(1,T)$ avec la température de cuisson. Elle varie linéairement avec la température T tandis que la conductivité $\lambda(0) = 0.180$ [W/m°C] de la résine LY556 à l'état cru est supposée constante tout au long de la cuisson.

3.4. Flux de chaleur produit par la réaction de thermodurcissement (W/m3).

Par définition de l'analyse DSC, le flux de chaleur $\phi(t)$ produit par la réaction chimique associée à la cuisson d'une résine thermodurcissable est une fonction linéaire de la vitesse de degré d'avancement dont la pente est la variation d'enthalpie ΔH^r de la réaction :

$$\phi(t) = \rho \Delta H^r d\alpha/dt \quad (\text{eq. 9})$$

$\rho = 1170.6 \text{ Kg/m}^3$ est la densité massique et supposée constante parce que la variation de cette grandeur durant la cuisson est très petite. L'enthalpie massique ΔH^r de la réaction est une fonction de la température à laquelle se produit la réaction chimique :

$$\Delta H^r(T) = \begin{cases} 1.081e^{+06}T - 7.118e^{+07} & [\text{J/g}] \text{ pour } T < 473 \text{ }^\circ\text{K} \\ \approx 1 & \text{pour } T \geq 473 \text{ }^\circ\text{K} \end{cases} \quad (\text{eq. 10})$$

Habituellement cette dépendance à la température est décrite par la loi de Kirchhoff (intégration de la loi sur le C_p) mais ceci est vrai dans la limite où il n'y a pas de changement d'état. Nous admettrons ici en première approximation que l'on peut se satisfaire d'une relation linéaire pour décrire l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température.

4. Propriétés mécaniques.

4.1. Estimation de la dilatation thermique moyenne de la matrice en formation.

La variation de température inhérente à la cuisson se traduit par des dilatations ou des contractions. Ici la difficulté vient du fait que la résine qui cuit est un matériau évolutif. Pour lever ce verrou l'idée est de représenter le système réactionnel comme un mélange de résine et de matrice formée pondéré par le degré d'avancement. Ainsi, à l'instant t, la variation de la déformation volumique thermique due à un incrément ΔT de température peut être appréhendée par une loi linéaire :

$$d\varepsilon_{\text{thermique}}^{\text{Vol}}(t) = \alpha^{\text{CTE}}(t) \Delta T \quad (\text{eq. 11})$$

Où :

- Le coefficient $\alpha^{\text{CTE}}(t)$ est défini par $\alpha^{\text{CTE}}(t) = [1 - \alpha(t)] \alpha^{\text{CTE}}_{\text{epoxy liquide}} + \alpha(t) \alpha^{\text{CTE}}_{\text{epoxy solide}}(t)$.
- Le paramètre $\alpha^{\text{CTE}}_{\text{epoxy liquide}}$ est le coefficient de dilatation thermique de la résine époxy liquide avant la réaction de gélification et $\alpha^{\text{CTE}}_{\text{epoxy solide}}$ est le coefficient de dilatation thermique de la matrice époxy complètement réticulée.

De plus, pour les polymères amorphes, le coefficient de dilatation thermique d'une matrice époxy complètement réticulée, $\alpha^{\text{CTE}}_{\text{epoxy solide}}$ dépend aussi de la température selon que l'on soit en-dessous (état rigide vitreux) ou au-dessus (état caoutchoutique) de la température de transition vitreuse T_g . Ces deux états ne possèdent pas les mêmes propriétés thermomécaniques. L'identification de l'évolution du coefficient de dilatation thermique linéaire en fonction de la température a pu être réalisée par analyse DMA-TMA employée en tant que dilatomètre pour les phases résine liquide et complètement réticulée. Le coefficient de dilatation thermique volumique pour le système réticulé a déjà été déterminé par Jochum [8]. Ainsi, $\alpha_{T \text{ epoxy solide}} = 450^{E-6} C^{-1}$ lorsque la matrice est vitreuse ($T < T_g$) et $\alpha_{T \text{ epoxy solide}} = 450^{E-6} + 4.1^{E-6} (T - T_g)$ lorsque la matrice est caoutchoutique.

Cette modélisation nécessite de connaître à chaque instant la température de transition vitreuse T_g . Cette température a été calculée au moyen de la relation de DiBenedetto selon l'équation [9] suivante :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g \text{ infini}} - T_{g0}} = \frac{k\alpha}{1 - (1-k)\alpha} \quad (\text{eq. 12})$$

où k désigne un paramètre ajustable dépendant de la structure [9] et est généralement compris entre 0,46 et 0,58 pour la plupart des systèmes époxy. T_{g0} et $T_{g \text{ infini}}$ désignent respectivement les températures de transition vitreuse pour une résine n'ayant pas encore réagi et pour une résine ayant été totalement convertie en matrice. Pour le mélange réactionnel à base de résine LY556, les valeurs de T_{g0} et $T_{g \text{ infini}}$ employés sont respectivement -37.22°C et 135.19°C avec un paramètre k pris égal à 0.57.

4.2. Contraction chimique.

La contraction chimique associée à la formation de la matrice époxy n'est pas une donnée courante dans la littérature. Les fournisseurs des résines fournissent quelque fois ces informations à travers les documentations techniques. Récemment Li *et al.* [10] ont décrit la contraction chimique en fonction du degré d'avancement par une relation bilinéaire avec un point d'inflexion au niveau de la gélification. Cette relation bilinéaire, établie à partir d'analyses isothermes, ne semble pas affectée par le niveau de l'isotherme ou encore la vitesse d'avancement de la réaction. Dans la suite de l'étude, nous retiendrons cette loi exposée sur la figure suivante (Fig. 3) [8] et appliquée au cas de la résine époxy LY556.

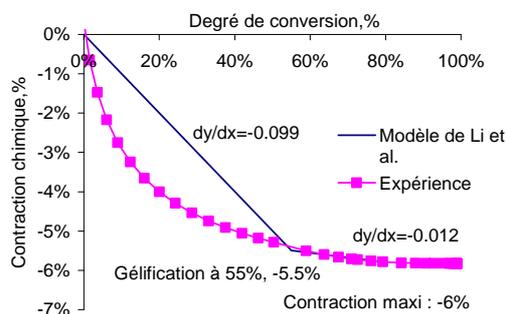


Fig. 3. Evolution de la contraction chimique en fonction du degré d'avancement selon le modèle de Li et al. pour la résine époxy LY556.

4.3. Comportement en élasticité.

Le comportement mécanique de la résine durant la cuisson est déterminé par analyse DMA-TMA. L'évolution du module de compressibilité K a été estimée selon le principe de la loi des mélanges pondéré avec le degré de conversion. Le comportement mécanique de la résine pendant la cuisson a été déterminé

par analyse DMA-TMA. Depuis la résine à l'état liquide, seuls des essais en cisaillement étaient réalisables afin de décrire son comportement pendant la cuisson. Les résultats du test en cisaillement ont été d'abord obtenus comme une fonction de temps pendant la cuisson en mode isotherme de 120°C. Ainsi, ces résultats ont été alors tracés comme une fonction de degré de conversion qui est donné par l'analyse DSC ou avec le modèle cinétique chimique (eq. 4). La description du module de cisaillement comme fonction du degré de conversion uniquement est critiquable puisqu'il est bien connu qu'il dépend aussi de la température [11]. Cependant, le but est ici de vérifier les possibilités de l'approche de modèle de couplage pour une cuisson donnée à simuler. La nouvelle extension de cette approche pour n'importe quelle cuisson doit contenir la dépendance à la température.

Comme les données expérimentales pour le comportement en élastique étaient uniquement accessibles par des essais en cisaillement sur la résine liquide au début de la cuisson, il semble être plus approprié d'exprimer la loi constitutive du comportement en élastique comme une fonction du module de cisaillement G' et le module compressibilité K , avec une dépendance au degré de conversion, où t désigne le temps de cuisson :

$$\sigma_{ij}(t) = [K(\alpha) - \frac{2}{3}G'(\alpha)] \text{tr}(\varepsilon^e(t)) \cdot \delta_{ij} + 2G'(\alpha)\varepsilon_{ij}^e(t) \quad (\text{eq. 13})$$

Ainsi, dans ce contexte, l'évolution de module compressibilité en fonction du degré de conversion $K(\alpha)$ a été évaluée par le degré d'avancement entre les valeurs de 3 GPa pour l'état liquide et 6.3 GPa pour l'état cuit [9] :

$$K(\alpha) = (1-\alpha)K(0) + \alpha K(1) \quad (\text{eq. 14})$$

Où $K(0)$ et $K(1)$ sont respectivement le module de compressibilité de la résine à l'état liquide et la matrice solide.

5. Résolution numérique en élément finis (Abaqus).

Des détails précis de l'évolution du module en fonction du degré de conversion et de la stratégie de la résolution numérique ont été présentés par l'auteur dans un travail précédent [12]. Cette stratégie de résolution a été appliquée à un bloc de résine versé dans un tube en acier cylindrique (diamètre 32 mm, hauteur 30 mm) avec une épaisseur de 6mm. Le chauffage du tube en acier contenant la résine liquide a été reproduit par l'analyse éléments finis.

Un soin particulier a également été appliqué pour la détermination du transfert par convection entre le tube en acier et l'air du four dans le but de reproduire la réalité physique de l'expérience. Le four est chauffé avec une rampe en température de 3°C/min suivie d'un plateau à 100°C. En raison de la symétrie axiale de la structure le maillage a été effectué avec des éléments solides axisymétriques à 8 nœuds, avec couplage thermique, déplacement biquadratique, température bilinéaire (élément CAX8T de la librairie des éléments sous Abaqus®.) Le modèle complet demande 240 éléments et 787 nœuds pour la convergence de résultats. Le temps de calcul prend autour de 25 min sur un Pentium IV HT à 3.20 GHz avec 2Go de Ram.

6. Résultats et discussion.

6.1. Prédiction du gradient de température locale et degré de conversion.

Comme montré dans la figure (Fig. 4), trois investigations de thermocouple ont été mises à l'intérieur de la résine époxy pour enregistrer les évolutions de température locale. Les points 1, 2 et 3 indiquent respectivement la position le bord latéral du bloc au milieu de sa hauteur et au fond du bloc. Les comparaisons entre les mesures expérimentales de la température locale et la prédiction donnée par le modèle pour la cuisson de résine époxy LY556 sont présentées dans la figure 4 (Fig. 4). Cette courbe met en évidence la bonne cohérence entre la prédiction de la température locale (lignes pleines) et les données expérimentales enregistrées pendant la cuisson. En particulier, l'amplitude et l'apparition du comportement exothermique de la cuisson ont été prévues et données de manière satisfaisante par le modèle.

La résolution du modèle de couplage entre la thermique et la chimie permet simultanément la prédiction de la température locale et une prédiction du degré de conversion local donné par l'équation (eq. 4). Comme le degré conversion représente la formation de la matrice, les gradients de cuisson conduiront nécessairement aux gradients d'état de la matrice et par conséquent des gradients de propriétés dans le bloc époxy. C'est un des mécanismes de base pour prédire le développement des contraintes internes dans le matériau pendant sa cuisson. On doit donc considérer les gradients thermiques (Fig. 4) et de cuisson (Fig. 5) comme une nouvelle stratégie d'optimisation de la cuisson :

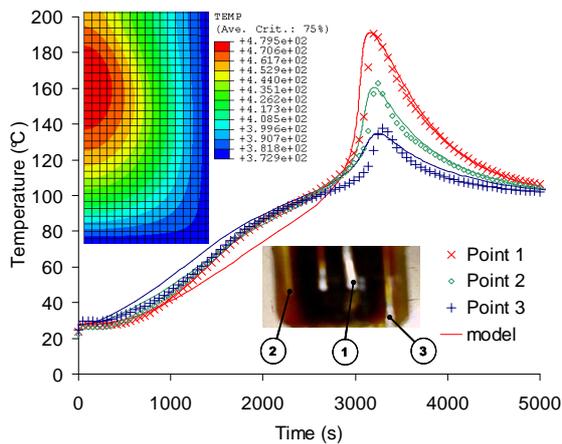


Fig. 4. Comparaison entre les températures prédites par le modèle et celles mesurées par thermocouples au sein d'un bloc époxy de 30mm d'épaisseur (époxy LY556, rampe 3°C/min + plateau à 100°C).

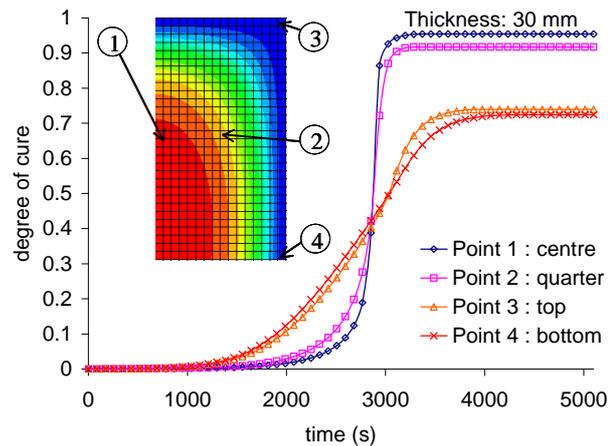


Fig. 5. Gradient de degré de conversion estimé au sein d'un bloc époxy de 30mm d'épaisseur (époxy LY556, rampe 3°C/min + plateau à 100°C).

Discussion

Les résultats fournis par le modèle de cuisson en 3D, couplé avec la chaleur produite par la réaction du thermodurcissable, mènent à des résultats très satisfaisants concernant la prédiction interne de température locale. Il semble raisonnable de considérer ceci comme une première validation du modèle de couplage. Le degré de conversion ou degré de cuisson correspondant a été prévu par la résolution de l'équation de cinétique de cuisson, basé sur l'information locale de la température. Ainsi, en conséquence, la mécanique de la matrice en formation pourrait être calculée parce qu'elle a été présentée dans le modèle comme une fonction du degré de cuisson. Néanmoins, la qualité du modèle de couplage avec la mécanique (en élasticité) a été aussi évaluée avec la simulation du phénomène de microflambage d'une fibre de carbone noyée dans la résine LY 556. Ce point est présenté dans la partie suivante de cet article pour la prédiction de microflambage d'une fibre.

6.2. Prédiction du microflambage d'une fibre monofilamentaire dans une matrice époxy.

La prédiction de l'ondulation de la fibre demande des contraintes en compression induites par la cuisson pour déclencher l'instabilité de microflambage. Pour qu'il y ait microflambage, la matrice qui entoure la fibre ne doit pas être capable d'éviter son instabilité en compression générée par la contraction d'origine chimique associée à la matrice en formation. La charge critique de l'instabilité de la fibre dépendra de la proportion entre le module de la matrice et le module de la fibre. La charge compressive de déstabilisation produite par la cuisson est ainsi en concurrence avec la charge critique.

6.2.1. Cuisson de la fibre monofilamentaire.

Le modèle de cuisson est appliqué sur une seule fibre de carbone T300 entourée d'une résine époxy LY556. Le maillage en deux dimensions (2D) est effectué avec des éléments biquadratiques à 8 nœuds, une température bilinéaire, des éléments en contrainte plane (CPE8T) ont été utilisés pour la simulation sous Abaqus. Une forme rectangulaire de matrice avec 10 mm de longueur et 7mm de largeur et une épaisseur identique au diamètre de la fibre (7 microns) a été maillée. Une fibre de carbone de longueur 8mm a été maillée avec les mêmes éléments et a été placée 1.75mm au-dessous du bord supérieur de la matrice pour correspondre à la condition mise pour la cuisson et de microflambage d'une fibre [13]. La géométrie de cette structure est montrée sur la figure ci-dessous (Fig. 6). Cet échantillon a été chauffé avec la condition limite en température appliquée tout au long de sa largeur sur la face inférieure. Le chauffage représente une rampe en température de 5°C/min suivie d'un plateau à 138°C.

6.2.2. Résultats.

L'ondulation de la fibre a été prédite par la simulation pendant la partie chaude de la cuisson. La longueur d'onde obtenue à la fin du plateau se stabilise autour de 2mm avec une amplitude autour de 7 microns. La figure 7 (Fig. 7) met en évidence cette ondulation.

Les résultats sont très encourageants et sont cohérents avec la physique de la matrice qui entoure la fibre. La matrice est logiquement dans un état de traction induite d'une part par la contraction chimique et d'autre part par la fibre qui se contracte moins que la matrice (coefficient de dilatation axiale de la fibre négatif).

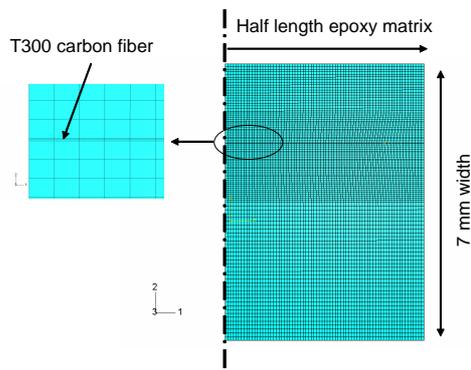


Fig. 6. Maillage de la demi-épreuve monofilamentaire.

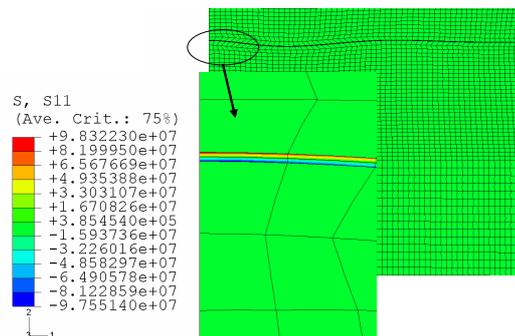


Fig. 7. Prédiction du microflambage de la fibre de carbone T300 (facteur de déformation : 5).

7. Conclusion

La simulation de la cuisson d'une fibre monofilamentaire avec la condition de cuisson du microflambage [13] mène à des résultats encourageants bien qu'elle ait été faite avec un maillage en 2D. Même si les résultats pour la longueur d'ondes de fibre obtenue ici (autour de 2mm) sont loin de celles observées expérimentalement (autour de 115 microns avant le refroidissement pour un bloc de matrice cylindrique de 10 millimètres de diamètre), il est important de faire remarquer que la simulation a été faite ici à par une plaque de matrice mince puisque l'épaisseur était le diamètre de fibre.

On peut comparer les résultats de simulation avec la mesure développée par Paluch [14] sur une plaque mince constituée des fibres de carbone T300 et d'une matrice époxy 914. Il a reconstruit la structure tridimensionnelle en utilisant des coupes à travers la section des fibres et une analyse statistique appropriée de la position de centres de section des fibres.

Paluch a observé une longueur d'onde pour l'ondulation des fibres autour de 1200 à 2400 microns avec une amplitude entre 0.5 et 6 microns. De ce point de vue ces résultats semblent donner satisfaction. Cependant, cette sorte de comparaison peut seulement être qualitative, même si la petite épaisseur de matrice a été étudiée dans les deux cas, on ne peut pas faire de comparaison directe entre les résultats d'une seule fibre et des résultats d'un stratifié, notamment pour cause d'interaction entre fibres dans le stratifié.

De plus, la simulation a été seulement exécutée pendant la cuisson sans prise en compte de l'étape de refroidissement. Ce point doit être amélioré dans le modèle car, en raison de la l'hétérogénéité thermique entre la fibre et la matrice, la longueur d'ondes de la fibre pourrait certainement être diminuée. De toute façon, l'ondulation de la fibre a été prévue en élasticité par la simulation et par conséquent valide le modèle de couplage présenté dans ce papier.

En outre, on devrait fournir une nouvelle description du matériau notamment pour inclure la viscoélasticité, la température de transition vitreuse T_g et l'étape de refroidissement. Cela devrait permettre de quantifier le niveau des contraintes résiduelles et de prédire de manière plus fine le microflambage de la fibre, permettant ainsi de cerner l'état initial non standard d'une pièce composite en vue de son utilisation.

Remerciements

Nous remercions vivement la communauté urbaine de Brest Métropole Océane et le FSE pour le financement de ce travail ainsi que l'ENSIETA et l'Institut IFREMER de Bretagne Plouzané pour l'appui matériel.

Références

- [1] Ch. Jochum, J.C.Grandidier, « Microbuckling elastic modelling approach of a single carbon fibre embedded in an epoxy matrix. ». *Compos Sci Technol*, v 64, no. 16, pp. 2441–9, 2004.
- [2] M.R. Kamal, S. Sourour, « Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics ». *Thermochim acta*, Vol. 14, no.1-2, pp.41-59, 1976.

- [3] J. Fournier, G. Williams, C. Dutch and G. A. Aldridge, « Changes in molecular dynamics during bulk polymerization of an epoxide amine system as studied by dielectric relaxation spectroscopy ». *Macromolecules*, 29(22), pp. 7097 – 7107, 1996.
- [4] F.X. Perrin, T. M. H. Nguyen and J.L. Vernet, « Chimico-diffusion kinetics and TTT cure diagrams of DGEBA-DGEBF/amine resins cured with phenol catalyst ». *European Polymer Journal*, Vol. 43, pp.5107-5120, 2007.
- [5] K. Olofsson, « Temperature predictions in thick composite laminates at low cure temperature ». *Proceeding of ICCM 10*, Whistler B. C., Canada, August 1995.
- [6] B. Van Mele, G. Van Assche and A. Van Hemelrijck, « Modulated Differential Scanning Calorimetry to study reacting polymer system ». *Journal of reinforced plastic and composites*, Vol.18, N°10/1999.
- [7] J. -L. Bailleul, D. Delaunay, and Y. Jarny, « Identifications des propriétés thermiques de composites fibres de verre/résine thermodurcissables: Application à l'optimisation de procédés de moulage ». *Rev Gen Therm.*, Vol. 35, pp. 65-77, 1996.
- [8] Ch. Jochum, « Microflambage des fibres lors de la cuisson des composites stratifiés à fibres longues ». *thèse présentée à l'université de Metz*, 1999.
- [9] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu and R. J. J. Williams, « Thermosetting polymers ». Marcel Decker Inc., New-York, 2002. ISBN : 0-8247-0670-6.
- [10] K. Li C., Potter, M. Wisnom and G. Stringer, « In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method ». *Composites Science and Technology*, Vol. . 64, pp. 55-64, 2004.
- [11] L. Khoun , T. Centea and P. Huber, « Experimental and numerical analysis of the dimensional stability of an rtm carbon epoxy aerospace structure ». *Proceeding of FPCM 9* , Montréal (Québec), Canada, 2008.
- [12] N. Rabearison, Ch. Jochum and J-C Grandidier, « A FEM coupling model for properties prediction during the curing of an epoxy matrix », *Computational Materials Science*, Vol. 45, Issue 3, pp. 715-724, May 2009.
- [13] Ch. Jochum, J.C. Grandidier and M.A. Smaali, « A proposal for long fibre microbuckling scenario during the cure of a thermosetting composites matrix » *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, Issue 1, pp. 19-28, 2008.
- [14] B. Paluch, «Analyse des imperfections géométriques affectant les fibres dans un matériau composite à renfort unidirectionnel ». *La recherche aéronautique*, Vol. 6, pp. 431-448, 1994.