



HAL
open science

Simulation par éléments finis de la cuisson d'une matrice époxy en vue de la prédiction des contraintes internes dans les composites

Njaramalala Rabearison, Christian Jochum, Jean-Claude Grandidier

► **To cite this version:**

Njaramalala Rabearison, Christian Jochum, Jean-Claude Grandidier. Simulation par éléments finis de la cuisson d'une matrice époxy en vue de la prédiction des contraintes internes dans les composites. CFM 2007 - 18ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2007, Grenoble, France. hal-03362093

HAL Id: hal-03362093

<https://hal.science/hal-03362093>

Submitted on 1 Oct 2021

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

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

Simulation par éléments finis de la cuisson d'une matrice époxy en vue de la prédiction des contraintes internes dans les composites

Njaramalala Rabearison ^a, Christian Jochum ^a & Jean-Claude Grandidier ^b

^a Laboratoire de Mécanique des Structures Navales - Ensietra
2, rue François Verny, F-29806 Brest, France

^b 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, France
rabearnj@ensietra.fr

Résumé :

La cuisson d'un composite thermodurcissable est un processus complexe dont il est délicat de prédire les propriétés obtenues à l'usage des concepteurs de structures composites. Cela est crucial pour les composites épais puisque le couplage thermochimique devient significatif pour les matrices thermodurcissables dont la réaction chimique de durcissement est exothermique. L'objectif de ce travail est de présenter un outil numérique couplant la thermique, la chimie et ses conséquences sur la formation de la matrice. Dans une première étape, les lois constitutives du problème de couplage à résoudre pour la description de la matrice en formation sont présentées. La prise en compte de ces lois dans le code de calcul par éléments finis Abaqus est exposée dans une deuxième étape. Les résultats obtenus ont été confrontés avec succès aux mesures expérimentales pour deux systèmes thermodurcissables différents. Ce travail ouvre la voie vers la prédiction des contraintes résiduelles en fin de cuisson.

Abstract :

Thermosets curing is a complex process and properties prediction for designers and users is delicate. This is crucial for thick composites since thermo chemical coupling becomes significant due to the exothermal aspect of the crosslinking reaction. The objective of this work is to present a numerical tool coupling the thermal, the chemistry and its effects on the formation of the matrix. Two stages are presented. In the first, evolution laws of the coupling problem, to be solved for the description of the matrix in formation, are presented. The taking into account of these laws in the Abaqus finite elements software is exposed in the second stage. Results are compared successfully with experimental measurements for two different thermosetting systems. This work opens the way to the residual stress state prediction at the end of the cure.

Mots-clefs :

couplages ; cuisson ; éléments finis

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 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 par vidéo dans une éprouvette monofilamentaire (Jochum, 2006). Sous l'effet de la contraction, 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. 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 thermodurcissable 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 résolution numérique avec un sous programme utilisateur du code de calcul Abaqus est ensuite présentée dans la deuxième partie de ce travail. Une confrontation du couplage entre la thermique et la chimie avec les résultats expérimentaux est présentée.

2 Lois constitutives du couplage thermo-chimico-mécanique

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 et s'accompagne d'une contraction volumique. La cuisson est alors à considérer comme le siège du développement d'un matériau aux propriétés évolutives qu'il faut pouvoir décrire au cours de la cuisson. Ce paragraphe présente les différentes équations régissant la cinétique chimique, les déformations chimiques et thermiques correspondantes ainsi que les propriétés thermiques associées.

2.1 Cinétique chimique

Le degré d'avancement α , ou degré de conversion, de la réaction est calculé au moyen du modèle de Sourour et Kamal (1976). Ce modèle, défini par l'équation (1) est le plus commun dans la littérature et convient bien pour les cinétiques autocatalytiques telles que celles des résines époxy ou les résines polyesters

$$d\alpha/dt = (K_1 + K_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (1)$$

où $K_1 = a_1 \exp(-e_1/T)$ et $K_2 = a_2 \exp(-e_2/T)$. L'identification des coefficients caractéristiques K_i et e_i de l'équation (1) a été réalisée par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

2.2 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.* (2003) 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 Fig. 1 et appliquée au cas de la résine époxy LY556.

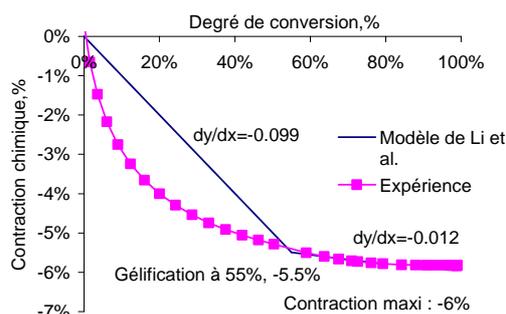


FIG. 1– Evolution de la contraction chimique en fonction du degré d’avancement selon le modèle de Li *et al.* pour la résine époxy LY556.

2.3 Estimation de la dilatation thermique moyenne de la matrice en formation au cours de la réaction

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 :

$$d\varepsilon^{\text{Vol}}_{\text{thermique}}(t) = \alpha^{\text{CTE}}(t) \Delta T \quad (2)$$

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.

2.4 Chaleur spécifique C_p (J/gK)

Les travaux de Bailleul (1997) ont rappelé que la chaleur spécifique associée à une matrice époxy en formation pouvait aussi s'exprimer selon une loi des mélanges liquide (résine) et solide (matrice) selon une variation linéaire en fonction du degré d'avancement :

$$C_p(\alpha, T) = (1 - \alpha) C_p(0, T) + \alpha C_p(1, T) \quad (3)$$

où $C_p(0, T)$ désigne la chaleur spécifique fonction de la température pour la résine liquide et $C_p(1, T)$ celle pour la matrice cuite.

2.5 Conductivité thermique λ (W/mK)

De la même manière que précédemment toujours selon les travaux de Bailleul (1997), la conductivité thermique λ peut s'exprimer tout aussi simplement selon la loi des mélanges suivante :

$$\lambda(\alpha, T) = (1-\alpha)\lambda(0, T) + \alpha\lambda(1, T) \quad (4)$$

où $\lambda(0, T)$ désigne la chaleur spécifique fonction de la température pour la résine liquide et $\lambda(1, T)$ celle pour la matrice cuite.

2.6 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^f de la réaction :

$$\phi(t) = \rho \Delta H^f d\alpha/dt \quad (5)$$

L'enthalpie massique ΔH^f de la réaction est une fonction de la température à laquelle se produit la réaction chimique. Habituellement cette dépendance à la température est décrite par la loi de Kirchhoff (intégration de la loi sur le C_p). Nous admettons 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.

3 Résolution numérique en élément finis (Abaqus)

L'objectif de cette résolution est de mettre en évidence les couplages entre la thermique et la chimie et ses conséquences sur les mécanismes de déformation chimiques et thermiques correspondants. Les lois constitutives du couplage ont fait apparaître la dépendance à trois variables : la température, le degré d'avancement et la vitesse de degré d'avancement. Le couplage des propriétés thermiques chaleur massique et conductivité thermique avec ces variables a été introduit sous forme de table de propriétés dans le code de calcul Abaqus. La résolution de l'équation de la chaleur faisant intervenir le couplage entre la thermique, la cinétique chimique (équation (1)) et la production de Flux associé (équation (5)) a été traitée par la création d'un sous programme utilisateur d'ABAQUS (UMAT) où les équations de la cinétiques ont été résolues. La résolution par la méthode d'Euler explicite est réalisée dans l'intervalle de temps piloté par le solveur du code et dont la valeur maximale a été bornée. Dans le même temps les calculs d'incrément de déformation chimique et thermique sont réalisés.

4 Résultats obtenus

Deux types de matériaux ont été testés et les résultats ont été confrontés avec les données expérimentales. Le premier matériau est un composite verre E résine polyester étudié par Bailleul *et al.* (1996). Leurs travaux ont permis l'optimisation des procédés de moulage des matériaux composites à matrice thermodurcissable par la prise en compte du couplage thermo-chimique. La résolution de l'équation de la chaleur y a cependant été traitée de manière monodimensionnelle sans être intégrée à un code de calcul. Le second matériau testé est la matrice époxy thermodurcissable LY556 dont les différentes propriétés thermiques, chimiques et mécaniques ont été déterminées par Jochum (1999).

4.1 Composite verre polyester

La géométrie du composite verre polyester étudié par Bailleul est celle d'un massif épais ayant une section axisymétrique rectangulaire de 60 mm par 12 mm. La convergence du maillage réalisée avec des éléments CAX8T a été obtenue rapidement et montre qu'un maillage de 45 éléments donne déjà de très bons résultats pour l'évolution de la température au centre de la pièce (Fig. 3).

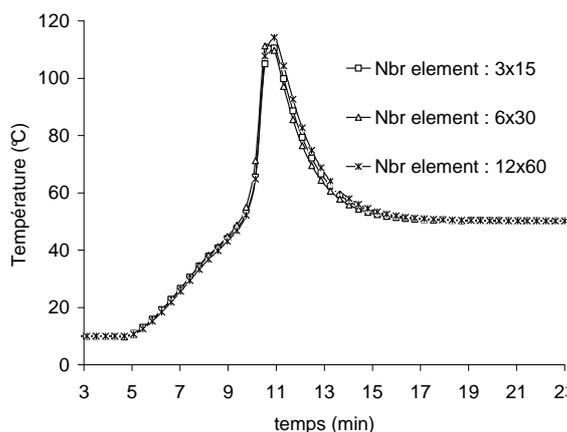


FIG. 3 – Convergence du maillage avec des éléments CAX8T.

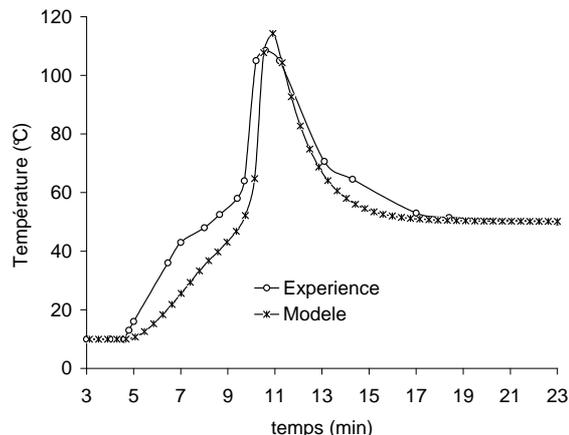


FIG. 4 – Evolution de la température au centre du composite verre polyester.

On note une bonne corrélation entre la simulation et l'expérience, excepté lors du démarrage de la phase de montée en température. Cette phase est en effet fortement influencée par les conditions initiales du chauffage réalisé par des plateaux chauffants stabilisé à 50°C et qui a été estimée au vu des données de Bailleul *et al.* de l'ordre de 15°C/min.

4.2 Application a la cuisson d'une matrice époxy

Le second modèle aborde la prédiction de la cuisson de la résine époxy LY556 qui a été réalisée par l'ENSIETA en collaboration avec IFREMER. Un tube à essai en pyrex de diamètre 20 mm contenant 25 mm de hauteur de résine a été placé dans un four chauffé avec une rampe de 3°C/min suivie d'une isotherme à 120°C. La température au centre du bloc de résine a été enregistrée tout au long de la cuisson. Une forte exothermie a été constatée avec un pic de l'ordre de 250°C. La reproduction de cette cuisson a été effectuée au moyen de la méthodologie présentée dans ce papier et les résultats concernant l'évolution de la température sont très satisfaisants comme le montre la figure 5.

De forts gradients de déformations sont observés et devront être pris en compte pour la modélisation du mécanisme de contraintes internes générées par la cuisson.

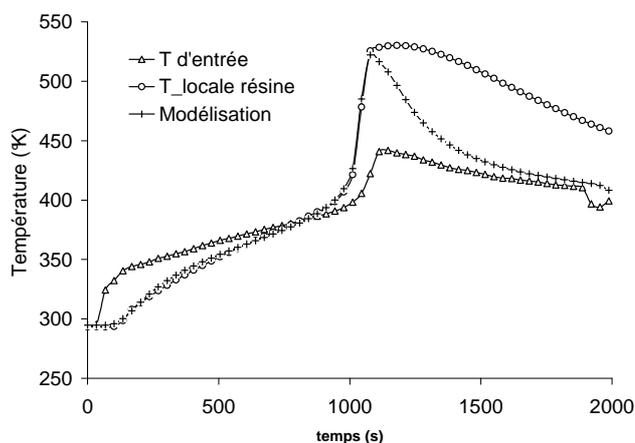
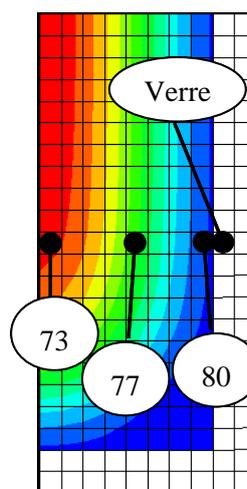


FIG. 5 – Evolution de la température au centre de la matrice époxy LY556 pour une cuisson isotherme à 120°C (élément 73).



La résolution de la cinétique chimique associée à l'information locale permet de tracer les évolutions des déformations chimiques et thermiques à travers l'épaisseur (figures 6 et 7)

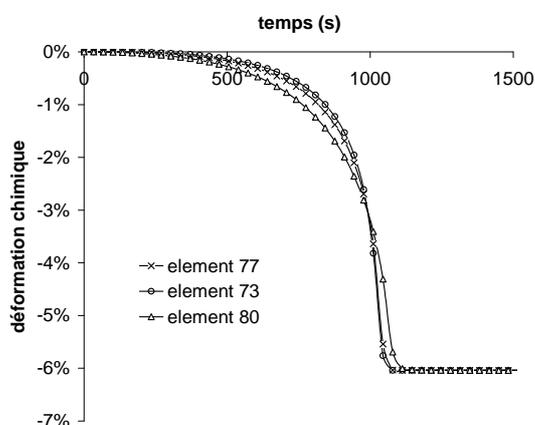


FIG. 6 – Gradients de déformations chimiques présents dans la matrice époxy.

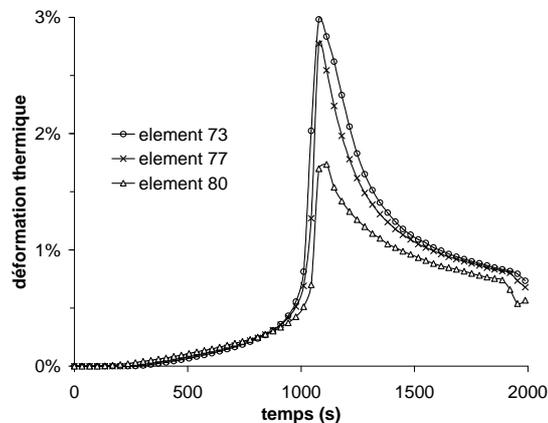


FIG. 7 – Gradients de déformations thermiques présents dans la matrice époxy.

4 Conclusions

Ce travail a permis de démontrer le potentiel d'un code de calcul industriel pour résoudre le problème des couplages multi physiques intervenant au cours de la cuisson d'un composite à matrice therm durcissable. Les calculs sont réalisés dans un temps très raisonnable de l'ordre d'une demi-heure (sur un PC). La modélisation peut être faite en 3D sur une géométrie réelle, elle ouvre des perspectives aux concepteurs vis-à-vis de la cuisson des composites épais, source de gradients thermiques importants induisant des réactions chimiques différentes au sein du matériau. Ce travail ouvre la voie vers la prédiction des contraintes résiduelles en fin de cuisson issues des déformations chimiques et thermiques différentielles.

Références

- Bailleul *et al.*, 1996 Identifications des propriétés thermiques de composites fibres de verre/résine therm durcissables: Application à l'optimisation de procédés de moulage. *Rev Gen Therm.* **35**, 65-77.
- Jochum Ch, Grandidier JC., 2004 Microbuckling elastic modelling approach of a single carbon fibre embedded in an epoxy matrix. *Compos Sci Technol.* **64**(16), 2441-9.
- Kamal, M.R., Sourour, S., 1976 Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics *Thermochim acta*, **14**(1-2), 41-59.
- Li, C., Potter, K., Wisnom, M., Stringer, G. 2004 In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method. *Composites Science and Technology.* **64**, 55-64.
- Jochum, Ch., 1999 Microflambage des fibres dans les composites stratifiés à fibres longues. Thèse de l'université de Metz.