



### Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>  
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/6961>

#### To cite this version :

Emna GHAZALI, Xavier BERTRAN, Dominique DENUX, Chan XU, Mathieu PEDROS, Eric LACOSTE, Nicolas PERRY - Elaboration de composites par cuisson rapide : simulation numérique du couplage thermo-chimique - In: 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), France, 2011-06-15 - Comptes-rendus des 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17) - 2011

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : [scienceouverte@ensam.eu](mailto:scienceouverte@ensam.eu)



# Elaboration de composites par cuisson rapide : simulation numérique du couplage thermo-chimique

## *Thermoset matrix composite processing by speedy polymerisation : numerical modelling of thermo-kinetic coupling*

Emna Ghazali<sup>1</sup>, Xavier Bertran<sup>1</sup>, Dominique Denux<sup>2</sup>, Chan Xu<sup>1</sup>,  
Mathieu Pedros<sup>1</sup>, Eric Lacoste<sup>1</sup> et Nicolas Perry<sup>1</sup>

1 : Université Bordeaux 1  
Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M)  
IUT Bordeaux 1 - 15, rue Naudet - CS 10207 - 33175 - Gradignan Cedex - FRANCE  
e-mail : chan.xu@u-bordeaux1.fr, eric.lacoste@u-bordeaux1.fr, nicolas.perry@u-bordeaux1.fr

2 : Université Bordeaux 1  
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS)  
87 av. du Dr Albert Schweitzer - 33608 Pessac Cedex - FRANCE  
e-mail : denux@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

### Résumé

Les pièces structurales élaborées à partir de matériaux composites prennent une importance accrue dans les structures aéronautiques. Les procédés classiques (cuisson en autoclave de pré-imprégnés ou procédé RTM) exigent des cycles de polymérisation longs. Devant la multiplication du nombre de pièces élémentaires à réaliser pour les futurs avions, le développement et la qualification de procédés « hors autoclave » et de procédés rapides deviennent un enjeu majeur pour les industriels. Notre objectif est d'étudier la faisabilité d'un procédé hors autoclave permettant de diminuer le temps de cycle de polymérisation pour des composites stratifiés minces tout en garantissant les propriétés mécaniques des matériaux. Pour cela, nous avons développé un modèle de simulation numérique de la cuisson de pré imprégné.

### Abstract

The usual processes to manufacture composites materials (autoclave or RTM) require length cycles of polymerisation. The development and the qualification of an alternative process "out of autoclave" become very important for the manufacturers. Our objective is to study the feasibility of a process "out of autoclave" which allows to decrease the cure cycle for stratified thin composites. The process must to guarantee the mechanical properties of materials. We have developed a numerical model to simulate the process of composite curing which takes into account thermo-kinetic and thermo-mechanical couplings.

**Mots Clés :** cuisson de pré imprégnés, modèle cinétique, simulation numérique.

**Keywords :** curing of prepregs, cure kinetics, numerical simulation

## 1. Introduction

Les pièces structurales élaborées à partir de matériaux composites prennent une importance accrue dans les structures aéronautiques. Les procédés classiques (cuisson en autoclave de pré-imprégnés ou procédé RTM) exigent des cycles de polymérisation longs. Devant la multiplication du nombre de pièces élémentaires à réaliser pour les futurs avions, le développement et la qualification de procédés « hors autoclave » et de procédés rapides deviennent un enjeu majeur pour les industriels.

Notre objectif est d'étudier la faisabilité d'un procédé hors autoclave permettant de diminuer le temps de cycle de polymérisation pour des composites stratifiés minces (<10mm) tout en garantissant les propriétés mécaniques des matériaux. Les cycles de polymérisation actuels ont été définis pour être compatibles avec les moyens de chauffe en autoclave et les résines ont de ce fait essentiellement été caractérisées par rapport à ces cinétiques de chauffe. Notre but est donc d'étudier les évolutions des systèmes de résine (transformations thermo-physicochimiques et thermo-mécaniques) dans une perspective d'accélération de la polymérisation. La réaction de la

résine étant exothermique, il faudra par ailleurs être capable de contrôler la cinétique de polymérisation après une montée rapide en température destinée à accélérer la réaction, une cuisson trop rapide pouvant causer des défauts inacceptables pour des pièces aéronautiques (sur-cuisson, contraintes résiduelles, déformations). Ceci montre l'intérêt d'une simulation numérique du procédé, simulation qui doit prendre en compte la réaction exothermique et le comportement thermique de l'outillage et qui permettra de prédire les contraintes résiduelles et les déformées des pièces en sortie de cuisson. Dans ce travail, nous proposons un modèle de simulation numérique de la cuisson de pré imprégnés s'appuyant sur le code de calcul Abaqus.

## 2. Modélisation des couplages thermochimiques

### 2.1 Modèle cinétique

Le matériau qui a servi de base à notre étude est un pré-imprégné constitué d'une résine époxy Cycom 977-2 renforcée par des fibres de carbone unidirectionnelles. Les propriétés finales d'un matériau composite sont fortement influencées par les conditions du processus de réticulation de la résine. Différents modèles [1-3] existent pour décrire à l'aide d'une loi simple l'évolution du degré de conversion de la résine en fonction du temps et de la température. Une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC 8000 de Perkin Elmer) nous a permis de tester chacun de ces modèles et de démontrer que le modèle de Piloyan (équation 1) était le plus adapté à la résine Cycom 977-2.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m \cdot (1-\alpha)^n \quad (\text{Eq. 1})$$

où  $k$  est une constante d'Arrhenius pouvant s'exprimer par  $K = Ae^{(-E_a/RT)}$ ;  $A$  est un facteur pré-exponentiel correspondant à la fréquence de réaction,  $E$  est l'énergie d'activation du système (J/mol) et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$ ). Les valeurs des paramètres  $m$ ,  $n$ ,  $E_a$  et  $A$  ont été déterminées expérimentalement à l'aide d'une analyse DSC isotherme.

En s'appuyant sur la relation (Eq. 2) (modèle d'ordre  $n$  où  $m=0$ ), on détermine la valeur du paramètre  $n$  qui est la valeur du coefficient directeur de la partie linéaire des courbes (Fig. 1).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n \ln(1-\alpha) \quad (\text{Eq. 2})$$

Les résultats montrent que, pour notre système d'étude, le paramètre  $n$  évolue linéairement jusqu'à une valeur limite atteinte pour une température voisine de 513K, qui est la température où la résine est totalement réticulée (Fig. 2).

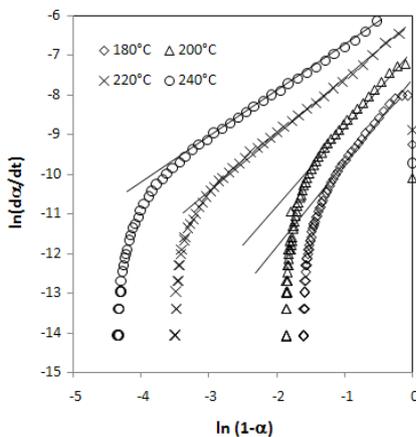


Fig. 1. Détermination du paramètre  $n$  du modèle de Piloyan.

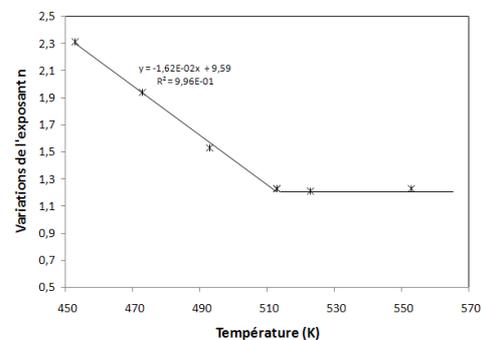


Fig. 2. Détermination du paramètre  $n$  en fonction de la température.

A partir de ces résultats, on en déduit la relation 3 suivante :

$$n(T) = \begin{cases} -1,62 \cdot 10^{-2} T + 9,59 & \text{pour } T < 513K \\ 1,28 & \text{pour } T \geq 513K \end{cases} \quad (\text{Eq. 3})$$

A partir de la relation (1), on peut écrire que :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} / (1-\alpha)^n\right) = m \ln \alpha \quad (\text{Eq. 4})$$

Le paramètre n étant connu, une méthode analogue à celle employée pour le déterminer est utilisée pour estimer le paramètre m (Fig. 3 et Fig. 4).

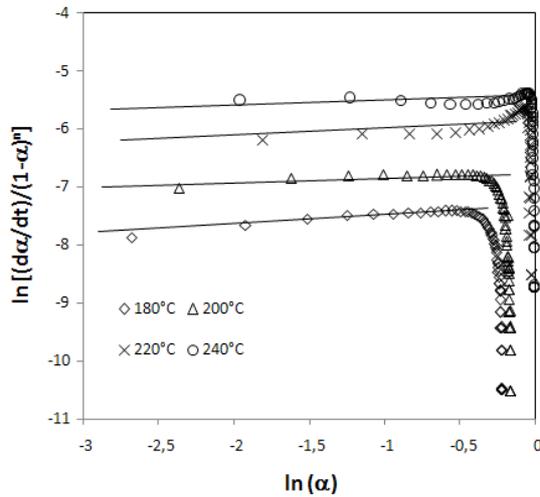


Fig. 3. Détermination du paramètre m.

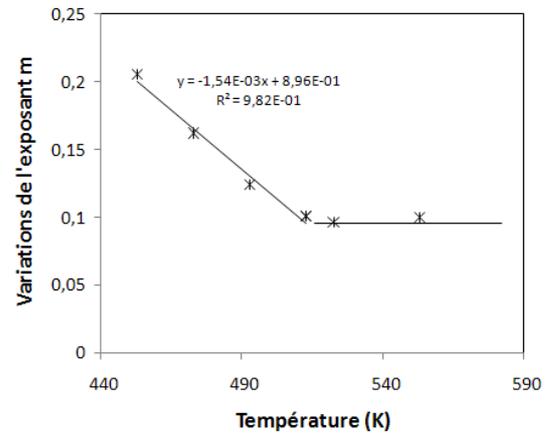


Fig. 4. Détermination du paramètre m en fonction de la température.

Finalement, on obtient la relation (Eq. 5) :

$$m(T) = \begin{cases} -1,54 \cdot 10^{-3} T + 0,896 & \text{pour } T < 513K \\ 0,11 & \text{pour } T \geq 513K \end{cases} \quad (\text{Eq. 5})$$

Les valeurs des paramètres k (Fig. 5),  $E_a$  et A (Fig. 6) se déduisent alors très simplement :  $E_a = 57375 \text{ J/mol}$  et  $A = 3087 \text{ s}^{-1}$

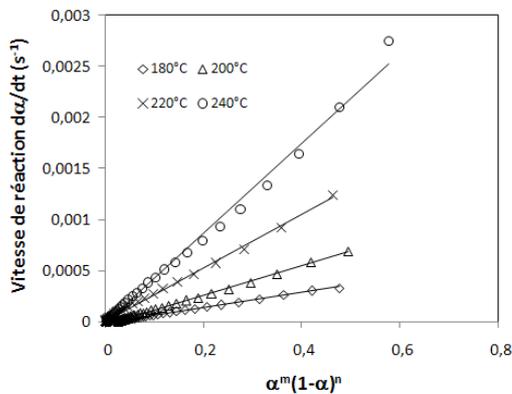


Fig. 5. Détermination du paramètre k.

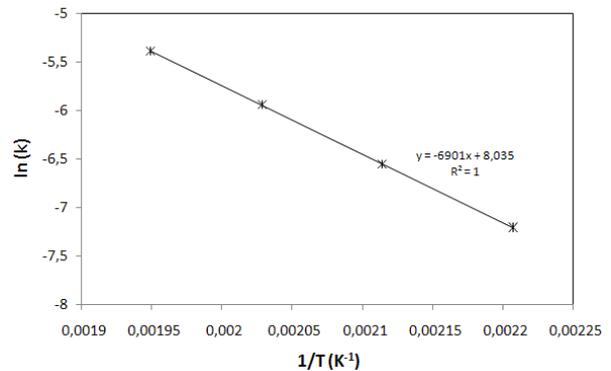


Fig. 6. Détermination du facteur pré exponentiel et de l'énergie d'activation.

On constate sur la figure 7 que le modèle de Piloyan que nous venons de déterminer permet de retrouver les résultats expérimentaux obtenus avec la résine Cycom 977-2.

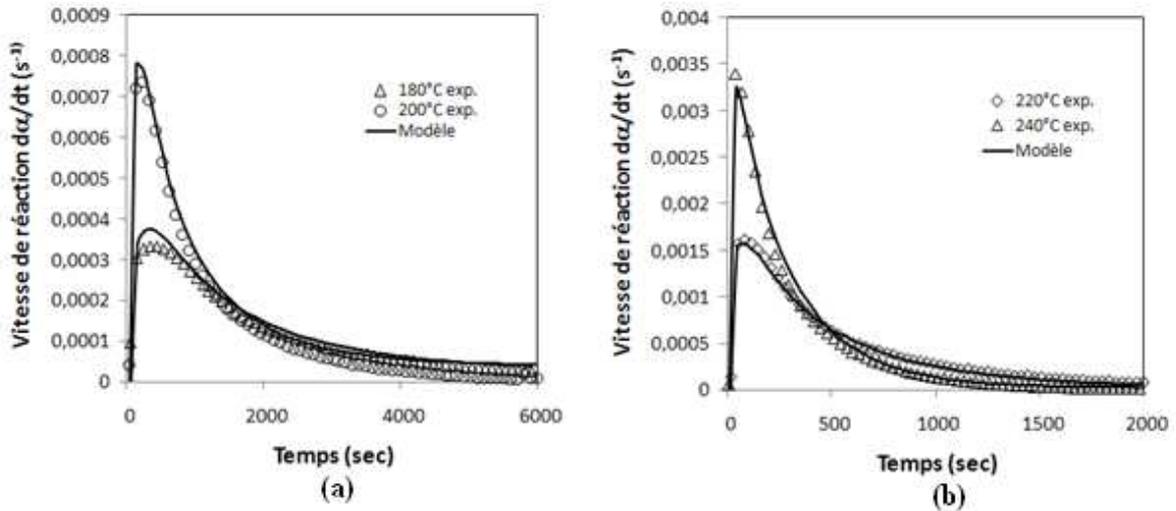


Fig. 7. Comparaison des données expérimentales avec le modèle de Piloyan.

## 2.2 Couplages thermochimiques

### 2.3

L'évolution thermique du système est décrite par l'équation de la chaleur suivante :

$$(\rho C_p)^* \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda^* \nabla T) + \rho^*(1 - \phi_f) \Delta H_r \frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 6})$$

où  $C_p^*$ ,  $\lambda^*$  et  $\rho^*$  représentent respectivement la chaleur spécifique, la conductivité thermique et la densité du matériau, et  $\phi_f$  le taux de fibres. Le terme  $\rho^*(1 - \phi_f) \Delta H_r \frac{\partial \alpha}{\partial t}$  est un terme source permettant de prendre en compte l'exothermie de la réaction.  $\Delta H_r$  est l'enthalpie de réaction de réticulation de la résine et  $da/dt$  est la vitesse de réaction.

La réticulation des chaînes au cours de la cuisson provoque une forte variation des propriétés du matériau. Ainsi les caractéristiques thermodynamiques de la résine (conductivité thermique, capacité calorifique, masse volumique) et la chaleur dégagée au cours de la réaction évoluent avec la température. Une analyse DSC a permis de suivre l'évolution de la chaleur spécifique de la résine (Fig. 8).

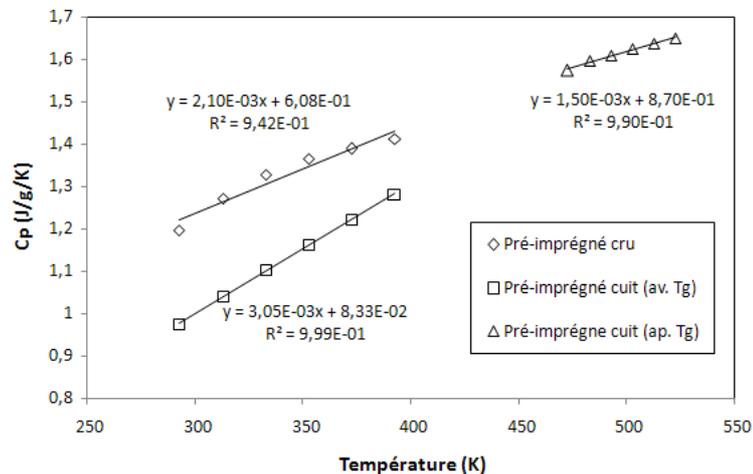


Fig. 8. Evolution de la chaleur spécifique du pré imprégné avant et après cuisson.

On constate sur la figure 8 que le taux de conversion et la température ont une grande influence sur la chaleur spécifique du pré imprégné. Il est toutefois nécessaire d'interpoler les valeurs obtenues sur un large domaine de température, notamment pour le pré imprégné cru. Si la réticulation de la résine nous empêche de vérifier les variations de la chaleur spécifique de façon expérimentale, des études menées sur d'autres systèmes époxy ont permis de montrer que les capacités calorifiques variaient approximativement linéairement avec la température entre -50 et 200°C environ [4].

Finalement, nous obtenons pour notre résine les valeurs suivantes pour  $C_p(0,T)$  et  $C_p(1,T)$  qui représentent les chaleurs spécifiques massiques, dépendantes de la température, respectivement avant et après cuisson.

$$\begin{aligned} C_p(0,T) &= 2,1 \cdot 10^{-3} T + 6,08 \cdot 10^{-1} \text{ (J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ C_p(1,T) &= 3,05 \cdot 10^{-3} T + 8,33 \cdot 10^{-2} \text{ (J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \text{ pour } T < T_g \\ C_p(1,T) &= 1,5 \cdot 10^{-3} T + 8,7 \cdot 10^{-1} \text{ (J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \text{ pour } T > T_g \end{aligned}$$

L'évolution de la capacité calorifique  $C_p(\alpha,T)$  de la résine peut s'exprimer par la relation (6) suivante [5-6] :

$$C_p(\alpha,T) = (1-\alpha)C_p(0,T) + \alpha C_p(1,T) \quad (\text{Eq. 7})$$

De la même façon que pour la chaleur spécifique, l'évolution de la conductivité thermique de la résine en fonction du degré d'avancement peut s'exprimer par la relation (Eq. 8) :

$$\lambda(\alpha) = (1-\alpha)\lambda(0) + \alpha\lambda(1) \quad (\text{Eq. 8})$$

où  $\lambda(0)$  et  $\lambda(1)$  sont les valeurs de la conductivité thermique respectivement avant et après cuisson. Dans le sens longitudinal des fibres, la conductivité thermique s'exprime en fonction des conductivités thermiques des fibres  $\lambda_f$  et de la matrice  $\lambda_m$ , et de la fraction volumique des fibres  $\phi_f$  par la loi des mélanges :

$$\lambda_{11} = \lambda_f \phi_f + (1-\phi_f)\lambda_m \quad (\text{Eq. 9})$$

Or la conductivité thermique de la résine étant négligeable devant celle des fibres, on en déduit:

$$\lambda_{11} = \lambda_f \phi_f = 3,9 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Dans le sens transverse des fibres, nos mesures ont permis de définir les valeurs suivantes :

$$\lambda_{22}(0) = \lambda_{33}(0) = 0,81 \pm 0,03 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\lambda_{22}(1) = \lambda_{33}(1) = 1,13 \pm 0,03 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La densité du composite a été estimée à 1600 kg.m<sup>-3</sup> par une loi des mélanges à partir des densités de la résine époxy et des fibres de carbone fournies par le fabricant.

## 2.4 Modèle numérique

Le modèle numérique que nous avons développé à partir du code de calcul Abaqus est basé sur la résolution couplée de l'équation de la chaleur (Eq. 6) et du modèle de Piloyan (Eq. 1) décrivant l'évolution de la cinétique chimique de la résine. Ce couplage permet de calculer le couple (T, $\alpha$ ) en chaque point du domaine d'étude et à chaque instant. L'organigramme simplifié est représenté sur la figure 9. Le sous-programmes USDFLD permet de calculer à chaque itération les grandeurs thermodynamiques et le degré de cuisson, et le sous programme HETVAL, le terme source de l'équation 6.

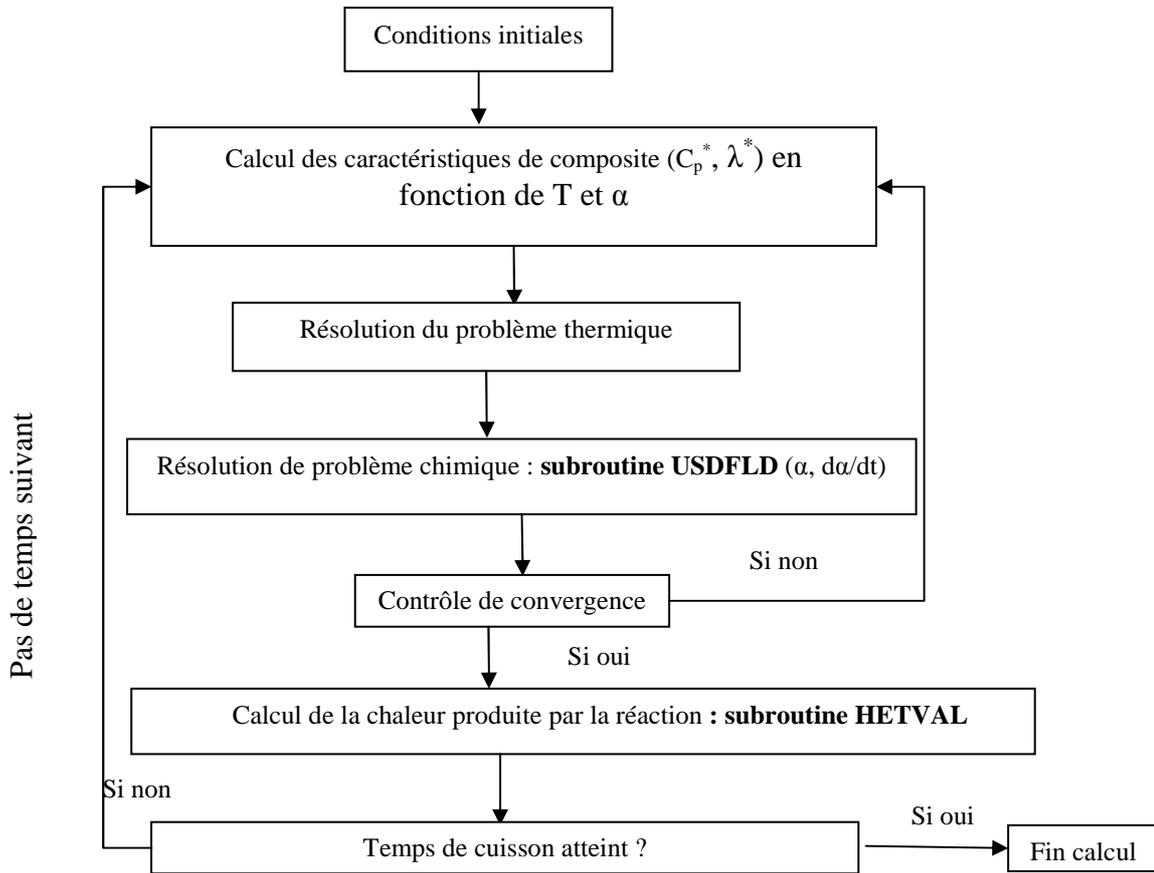


Fig. 9. Organigramme simplifié du modèle de couplages thermo-chimiques.

### 3. Simulation numérique de la cuisson de pré imprégné

#### 3.1 Validation du modèle numérique

Notre modèle a été validé à partir de résultats de la littérature pour 2 configurations :

- cuisson en autoclave d'un composite verre/époxy dans une configuration 1D (Fig. 10) ;
- cuisson en autoclave d'un bloc de résine époxy dans une configuration axisymétrique (Fig. 11).

Dans les 2 cas, les résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature.

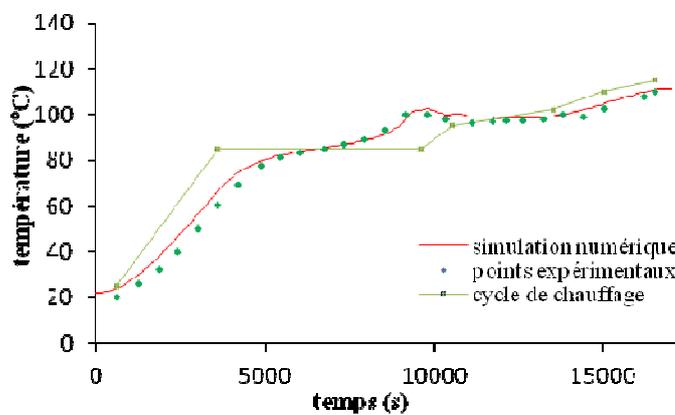


Fig. 10. Evolution de la température au centre d'un stratifié plan verre/polyester cuit en autoclave [7].

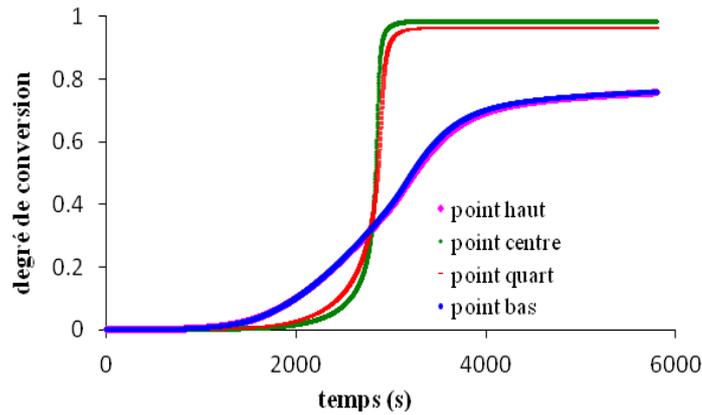


Fig. 11. Evolution du degré de cuisson en différents points dans un cas axisymétrique [5].

### 3.2 Simulation numérique de la cuisson de notre matériau d'étude

Le modèle étant validé, nous l'avons utilisé pour simuler la cuisson de notre matériau d'étude pour 2 configurations différentes :

- une cuisson en autoclave suivant le cycle représenté sur la figure 12 ;
- une cuisson « rapide » qui consiste à déposer le matériau sur une plaque en aluminium maintenue à une température constante durant la cuisson (Fig. 13).

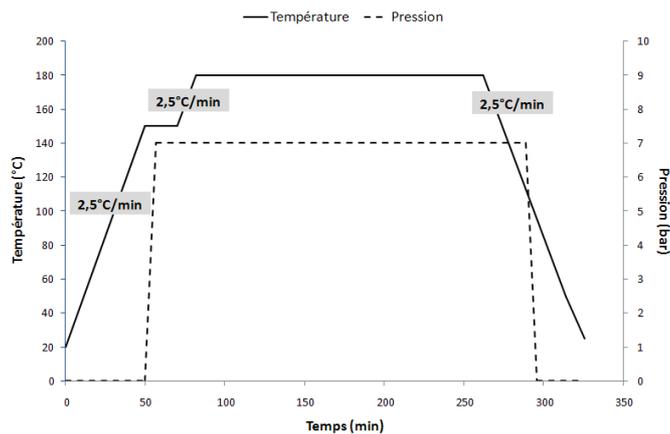


Fig. 12. Cycle autoclave.

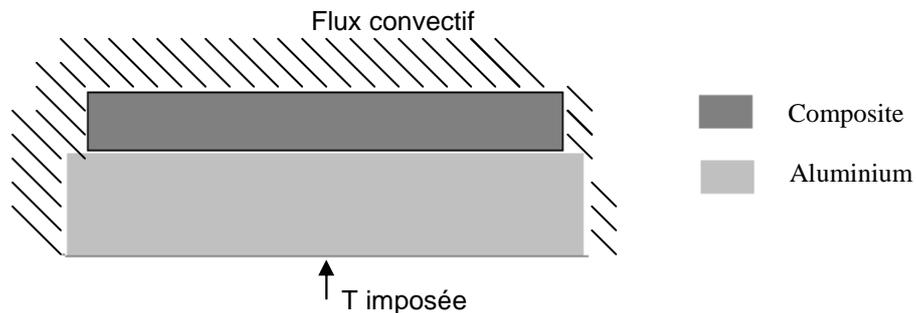


Fig. 13. Schéma simplifié du dispositif de cuisson « rapide ».

La simulation numérique de la cuisson en autoclave a été réalisée pour trois épaisseurs différentes du stratifié : 20 mm, 10mm et 5mm (Fig. 14). Durant la cuisson, le centre de la plaque correspond au point le plus chaud qui met en évidence l'exothermie de la réaction ; on constate que le pic exothermique diminue avec l'épaisseur (il est de l'ordre de 197°C pour une épaisseur de 20mm et de 181°C pour une épaisseur de 5mm). Pour l'essai de cuisson « rapide », la plaque est un pré imprégné de 20 plis, d'épaisseur totale égale à 10mm ; la température initiale du stratifié est égale à

25°C et celle de la plaque d'aluminium à 180°C. La plaque est maintenue sur une de ses faces à une température de 180°C durant la durée de l'essai, des échanges convectifs avec l'air ambiant étant imposés sur les autres frontières du domaine (Fig. 15).

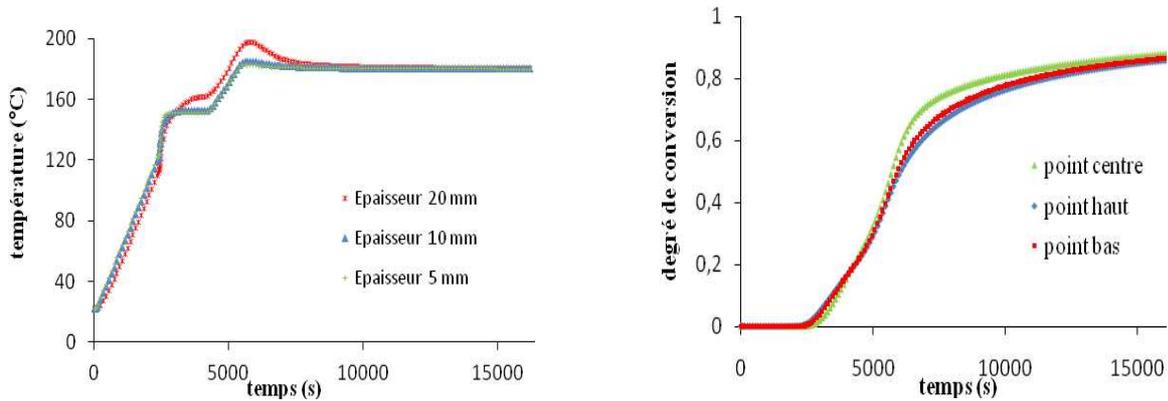


Fig. 14. Evolutions de la température et du degré de réticulation au centre d'une plaque pour une cuisson en autoclave.

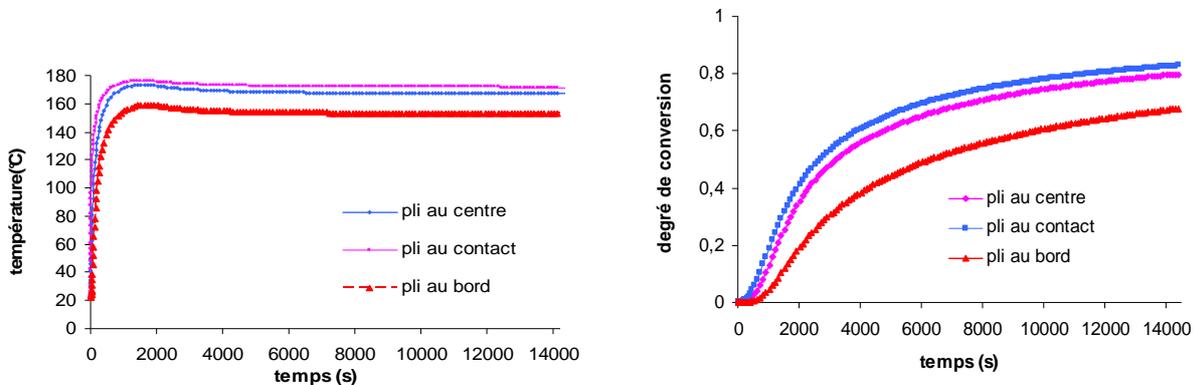


Fig. 15. Evolutions de la température et du degré de conversion en différents points du stratifié cuit à partir d'un dispositif de cuisson « rapide ».

La cuisson « rapide » permet une montée rapide en température. On constate alors que la température atteint très rapidement (au bout d'environ 5 minutes) sa valeur finale, quel que soit le pli où on se place (Fig. 15). Par contre, les gradients thermiques restent au final non négligeables. De même, le taux de réticulation de la résine varie entre 65% pour le pli le plus éloigné de la plaque d'aluminium à 85% pour le pli en contact avec la plaque d'aluminium. Ces gradients de température et de taux d'avancement de la réaction sont dus au système de cuisson choisi où les pertes par convection sont importantes. Pour le confirmer, nous avons alors simulé (Fig. 16) la cuisson « rapide » du même stratifié mais en imposant des conditions adiabatiques à la place des conditions d'échanges par convection imposées dans le dispositif initial (Fig. 13).

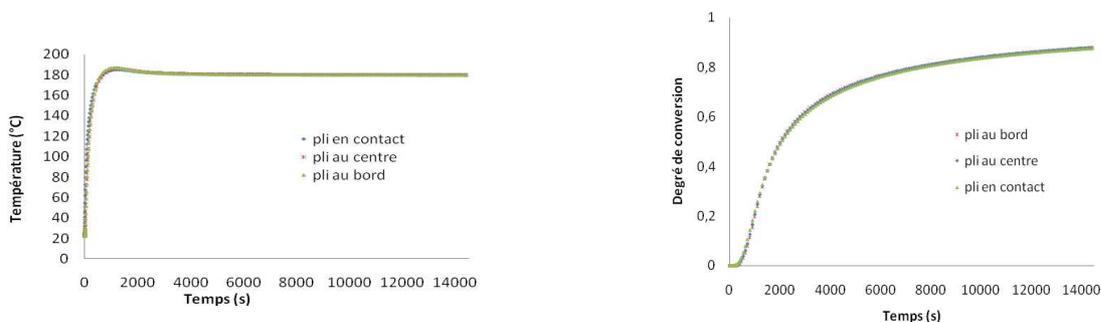


Fig. 16. Evolution de la température et du degré de conversion en différents points du stratifié cuit à partir d'un dispositif de cuisson « rapide » avec parois adiabatiques.

### 3.3 Perspectives : couplage thermomécanique

Au cours du cycle de polymérisation, le matériau est amené à des températures très élevées puis est ramené à la température ambiante. Ce refroidissement appliqué au matériau dont les coefficients de dilatation thermique de ses constituants sont très différents génère des déformations thermiques qui sont à l'origine de la formation des contraintes résiduelles au sein du composite. Les contraintes résiduelles développées lors de la cuisson du matériau composite ont donc pour origine les déformations thermiques d'une part et le retrait chimique dû à la réticulation de la résine d'autre part.

Les propriétés mécaniques de la résine époxy contrairement aux fibres de carbone sont fortement influencées non seulement par la température mais aussi par la variation du degré de conversion. Pour notre modèle, nous avons choisi un modèle linéaire couramment utilisé dans la littérature [8] :

$$E_m = \alpha E_{m \text{ cured}} \quad (\text{Eq. 10})$$

où  $E_{m \text{ cured}}$  est le module d'élasticité de la résine cuite.

Le module de cisaillement de la résine est déterminé par la relation suivante :

$$G_m(\alpha) = \frac{E_m(\alpha)}{2(1+\nu)} \quad (\text{Eq. 11})$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson de la résine. Nous avons simulé la cuisson en autoclave d'une plaque constituée d'une résine époxy d'épaisseur 10 mm [5]. Dans cette simulation, seules les déformations d'origine thermique ont été prises en compte. Sur la figure 17, nous pouvons observer l'évolution du champ de déformation en un point de la plaque et celle de module d'élasticité ; les résultats sont en cohérence avec ceux obtenus dans la littérature [5].

La loi de comportement (Eq. 12) a été intégrée au programme à l'aide d'une Subroutine UMAT. Cette Subroutine est utilisée avec la Subroutine USDFLD qui permet l'actualisation des STATEV à chaque itération pour le calcul des contraintes et des déformations à chaque point du domaine étudié et à chaque instant.

$$\overline{\overline{\sigma}} = \overline{\overline{C(\alpha)}} (\overline{\overline{\varepsilon}} - \overline{\overline{\varepsilon^{th}(\alpha)}} - \overline{\overline{\varepsilon^{ch}(\alpha)}}) \quad (\text{Eq. 12})$$

où  $\overline{\overline{C(\alpha)}}$  est la matrice de rigidité dont les composantes sont dépendantes de  $\alpha$ .  $\overline{\overline{\varepsilon^{th}(\alpha)}}$  et  $\overline{\overline{\varepsilon^{ch}(\alpha)}}$  sont respectivement les déformations thermiques et chimiques. Le terme  $\overline{\overline{\varepsilon}}$  désigne la déformation totale. La déformation thermique  $\overline{\overline{\varepsilon^{th}(\alpha)}}$  est due à la dilatation thermique présente lors de la cuisson du composite. Elle s'écrit sous la forme :

$$\overline{\overline{\varepsilon^{th}(\alpha)}} = \overline{\overline{\alpha_T(\alpha)}} (T - T_0) \quad (\text{Eq. 13})$$

où  $T_0$  est la température de référence à partir de laquelle il y a apparition des contraintes résiduelles. Pour notre matériau  $T_0 = 85$  °C (température du début de la gélification de la résine).

La déformation due à la contraction chimique s'écrit sous la forme :

$$\overline{\overline{\varepsilon^{ch}(\alpha)}} = \overline{\overline{\alpha^c_{ch}(\alpha)}} \Delta\alpha \quad (\text{Eq. 14})$$

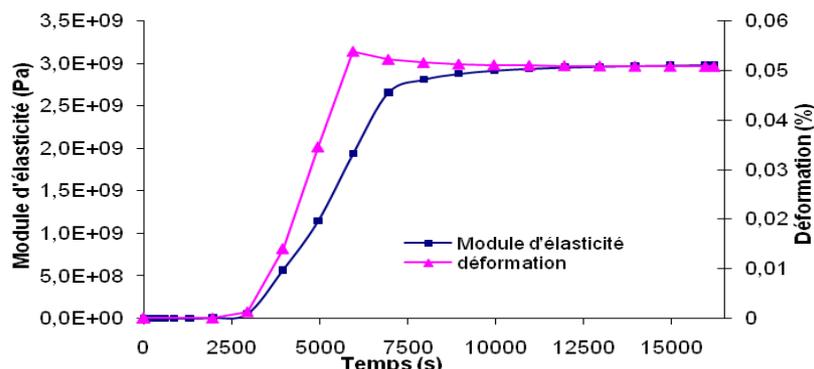


Fig. 17. Evolution du module d'élasticité et du champ de déformation au sein de la résine.

#### 4. Conclusion

Dans cette étude, nous avons développé un modèle numérique permettant de simuler les couplages thermochimiques induits par les procédés de cuisson de pré imprégnés constitués d'une résine époxy Cycom 977-2 renforcée par des fibres de carbone unidirectionnelles. Ce modèle est basé sur l'équation de la chaleur et sur un modèle de Piloyan. Les résultats des simulations numériques, obtenus dans le cas d'une résine seule, de l'histoire thermique prenant en compte l'évolution de la cinétique de réaction de la résine, donnent des résultats en accord avec les résultats de la littérature. Des premiers résultats de simulation ont permis de comparer les résultats obtenus par un procédé autoclave et par un procédé de cuisson « rapide ». Ces modèles devront être couplés à des modèles prenant en compte les couplages thermomécaniques. Des premiers tests ont été effectués dans une configuration simplifiée.

#### Références

- [1] Piloyan G.O., Ryabchikov I.D., Novikova O.S., "Determination of activation energies of chemical reactions by differential thermal analysis". *Nature*, 212(5067), p.1229, 1966.
- [2] Kamal M.R., Sourour S., "Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics". *Thermochimica Acta*, 14 (1-2), pp. 41-59, 1976.
- [3] Bailleul J.L., Guyonvarch G., Garnier B., Jarny Y., Delaunay D., "Identification des propriétés thermiques de composites fibres de verre / résines thermodurcissables – Application à l'optimisation des procédés de moulage". *Revue Générale de Thermique*, 35 (409), pp. 65-77, 1996.
- [4] Rabearison N., Jochum C., Grandidier J.C., "Optimisation par EF de la cuisson d'une matrice époxy : prise en compte des couplages et approche 3D". *Compte rendu des JNC 16*, Toulouse, 2009.
- [5] Rabearison N., Jochum Ch., Grandidier J.C., "A FEM coupling model for properties prediction during the curing". *Computational Materials Science*, 45(3), pp. 715-724, 2009.
- [6] Msallem Y.A., Jacquemin F., Boyard N., Poitou A., Delaunay D., Chatel S., "Material characterization and residual stress simulation during the manufacturing process of epoxy matrix composites". *Composites Part A*, 41, pp. 108-115, 2010.
- [7] Bogetti T.A., Gillespie J.W., "Two-dimensional cure simulation of thick thermosetting composites". *Journal of Composites Materials*, 25, pp. 239-270, 1991.
- [8] Huang X., Gillespie J.W., Bogetti T.A., "Process induced stress for woven fabric thick section composite structures". *Composites Structures*, 49, pp. 303-312, 2000.