
Modélisation par éléments finis de la polymérisation de structures composites

Applications industrielles

Frédéric Golay — Olivier Débordes

Equipe "Modèles numériques"

Institut méditerranéen de technologie

et Laboratoire de mécanique et d'acoustique (CNRS)

Technopôle de Château Gombert

13451 Marseille cedex 13

RESUME. La qualité du processus de fabrication d'une pièce composite conditionnant à la fois celle de la structure et celle de ses constituants, nous nous attachons à étudier les phénomènes thermochimiques intervenant lors de la phase de polymérisation. Pour ce faire, nous proposons une formulation éléments finis des équations de la thermique (non linéaire, non stationnaire, anisotrope), couplées aux équations de cinétique chimique afin de tenir compte de l'exothermie en cours de polymérisation. Pour valider cette modélisation, la simulation de la cuisson d'une plaque épaisse carbonépoxy est effectuée et les résultats numériques et expérimentaux sont confrontés avec succès. Enfin, dans le but de prouver que l'outil numérique réalisé peut devenir une aide à la conception et l'optimisation de cycles industriels de polymérisation, l'élaboration d'une structure composite complexe est analysée.

ABSTRACT. Since the manufacturing process quality conditions both the quality of the structure and the quality of its material constituents, we are going to study the thermochemical phenomena which occur during the polymerization reaction. Therefore, we propose a finite element model for the thermal equations (non-linear, non-stationary, anisotropic), coupled to the equations of chemical kinetics, in order to include the heat generation during the curing process. To verify the accuracy of this model, the simulation of the curing process of a carbon/epoxy laminated sheet is performed and numerical and experimental results are successfully compared. Finally, in order to prove that this numerical tool could be an assistance to design and optimization of industrial curing processes, the manufacturing of a complex composite structure is analysed.

MOTS-CLES : modélisation, éléments finis, polymérisation, thermique, cinétique chimique

KEY WORDS : design, finite element, polymerization, heat conduction, chemical kinetics

Notations

X : variable d'espace (x,y,z) $f_v(X,T,t)$: puissance calorifique imposée

T(X,t) : température $\dot{A}(X,T,\alpha,t)$: exothermie de réaction

$\alpha(X,T,t)$:	degré d'avancement de la réaction	$\rho(X,T)$:	masse volumique
$f_s(X,T,t)$:	flux surfacique imposé	$C(X,T)$:	capacité calorifique
$h(X,T,t)$:	coefficient d'échange convectif	$k(X,T)$:	matrice anisotrope de conductivité
$\sigma_{\epsilon_0}(X,T,t)$:	cste de Boltzman, émissivité	H_{tot} :	enthalpie de réaction
$T_0(X,t)$:	température extérieure	$\overline{T}(X,t)$:	température imposée
\dot{T} :	dérivée temporelle en température	E_{ai} :	énergie d'activation de la réaction i
$\dot{\alpha}$:	vitesse de polymérisation	R :	constante des gaz parfaits
$\{ \}$:	vecteur	$[]$:	matrice

1. Introduction

L'élaboration d'une pièce en composite est aussi l'élaboration des matériaux composites dont elle est constituée. De ce fait, la qualité du processus de fabrication conditionne à la fois celle de la structure (géométrie finale, contraintes résiduelles à l'échelle de la pièce...) et celle de ses constituants (caractéristiques physiques, contraintes résiduelles à l'échelle du matériau...). Dominer cette phase d'élaboration sur le plan de la modélisation physique qualitative et quantitative des phénomènes réels mis en jeu et sur celui de leur modélisation numérique, devient alors un objectif indispensable à la création d'outils de conception dans le domaine des pièces composites.

Cet article est plus particulièrement focalisé sur les phénomènes thermochimiques intervenant lors de cette élaboration. En effet, lors de la réaction de polymérisation, les résines époxy se convertissent en un réseau moléculaire tridimensionnel infini, qui conditionne par la suite les caractéristiques thermomécaniques de la pièce finale. Ce processus est très fortement exothermique, ce qui peut engendrer une élévation de température à l'origine de dégradations du matériau, de distorsions du moule, d'hétérogénéités en terme de gradient thermique ou degré de polymérisation.

Dans un premier temps nous faisons un bref rappel du principe des essais DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), classiquement utilisés pour identifier les cinétiques de réaction des résines thermodurcissables. Puis, nous présentons une formulation éléments finis des équations de la thermique (non linéaire, non stationnaire, anisotrope), couplées aux équations de cinétique chimique afin de tenir compte de l'exothermie en cours de polymérisation. Pour valider cette modélisation, la simulation de la cuisson d'une plaque épaisse carbone/époxy est effectuée et les résultats numériques et expérimentaux sont confrontés. Enfin, dans le but de prouver

que l'outil numérique réalisé peut devenir une aide à la conception et l'optimisation de cycles de polymérisation industriels, le processus de fabrication d'une structure composite complexe est analysé sous différentes conditions.

Ces travaux ont été menés en collaboration étroite avec la division hélicoptères (Marignane) et le laboratoire central de recherche (Suresnes) de l'Aérospatiale.

2. Cinétiques de réaction : les essais DSC

2.1. Généralités

La méthode DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) est souvent utilisée pour étudier le thermodurcissement des systèmes époxy [NFR88, CEN87, CHA88, LEE89, MIJ89]. Elle permet d'enregistrer la quantité d'énergie dégagée lors de la réaction exothermique. Les aires des pics des thermogrammes obtenus sont proportionnelles à la quantité d'énergie échangée et sont indépendantes de la capacité calorifique de la matrice polymérique.

La figure 1 représente un thermogramme typique d'un essai DSC dynamique. L'enthalpie de réaction est déterminée par l'aire délimitée par la courbe représentative du pic et la ligne de base (segment de droite joignant les points minima de la courbe entourant le pic) [NFR88]. Pour les matrices thermodurcissables dont la polymérisation s'accompagne d'une exothermie, le taux de polymérisation α est défini par $\alpha = \frac{H(t)}{H_{tot}}$, H_{tot} étant l'enthalpie totale de réaction (donnée par l'aire ST), et $H(t)$ l'enthalpie au temps t (donnée par l'aire SP). En particulier, pour $\alpha = 0$ la résine n'est pas polymérisée, et pour $\alpha = 1$ la résine est entièrement polymérisée. On utilise également cette méthode pour déterminer le point de gel qui correspond au premier point d'inflexion de la courbe.

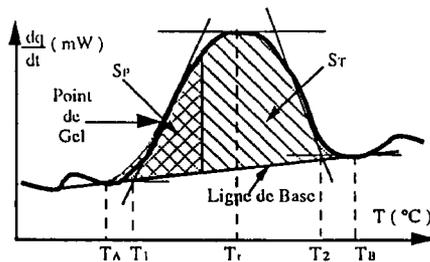


Figure 1. Exemple de thermogramme DSC

Afin de décrire l'avancement de la réaction, diverses formulations sont proposées ; une première hypothèse consiste à supposer la réticulation d'ordre n [BEH87] :

$$\dot{\alpha} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (T \text{ en } ^\circ\text{K})$$

tandis que pour une réaction autocatalysée, [BEH87] propose :

$$\dot{\alpha} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \alpha^m (1 - \alpha)^n$$

mais pour la plupart des résines thermodurcissables, la formulation la plus usitée (Sourour et Kamal) [CHA88, LEE89]

$$\dot{\alpha} = (k_1 + k_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n \quad \text{où} \quad k_i = A_i e^{-\frac{E_{ai}}{RT}} \quad i = 1,2$$

permet de modéliser une réaction d'ordre n ($k_2 \alpha \ll k_1$), ou autocatalysée ($k_2 \alpha \gg k_1$).

2.2. Cinétiques utilisées dans l'étude

Cependant, pour l'étude présente, il fut nécessaire de déterminer avec une grande précision les cinétiques de deux préimprégnés (du fait de la très grande sensibilité des paramètres [GOL91]), dont la formulation diffère quelque peu de celles proposées dans la littérature. Une équipe du Laboratoire central de recherche de l'Aérospatiale (Suresnes), à partir de nombreux essais DSC, a donc déterminé les cinétiques de deux préimprégnés carbone/époxy, telles que celle présentée figure 2.

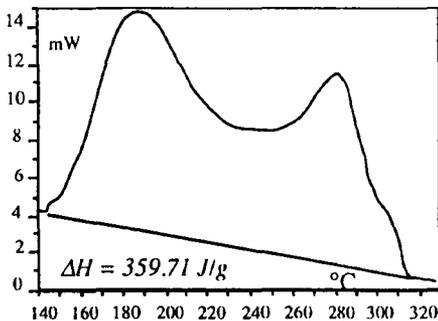


Figure 2. Essai DSC sur T300/Res A (G. DALLEMAGNE, Aérospatiale)

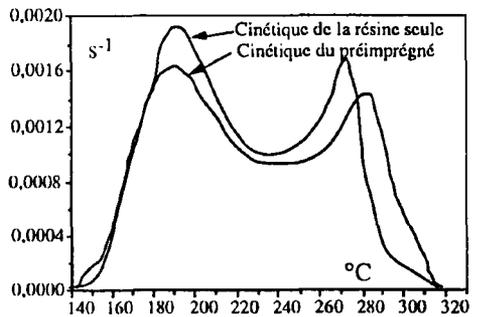


Figure 3. Comparaison des cinétiques

Sur la figure 3, on constate que la cinétique de la résine seule diffère notablement de celle du préimprégné. Cela conduit à penser, bien que la fibre soit supposée

thermochimiquement inerte, qu'il est nécessaire de déterminer la cinétique de chaque préimprégné à un taux de résine donné, ce qui est industriellement contraignant. Cet écart est peut-être dû à l'ensimage qui modifie les réactions. Dans le cas particulier du préimprégné T300/ResA, on constate un retard de la seconde réaction (deuxième pic), ainsi qu'une baisse de l'enthalpie de réaction.

2.2.1. Cinétique du T300/ResA (34 % de résine en masse) : $\Delta H = 250\text{J/g}$

La réticulation de la résine A se fait suivant un modèle bi-réactionnel (figures 4 et 5) ; il faut donc considérer deux degrés d'avancement α_1 et α_2 . En notant α le degré d'avancement de la réaction globale, et p_1, p_2 le pourcentage de chacune des deux réactions :

$$\alpha = p_1 \alpha_1 + p_2 \alpha_2$$

$$\dot{\alpha}_1 = A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} P_{n1}(\alpha_1) \quad \dot{\alpha}_2 = A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} P_{n2}(\alpha_2) \quad [1]$$

où P_{n1} est un polynôme d'ordre 15, P_{n2} un polynôme d'ordre 1 et A_1, A_2 sont des constantes.

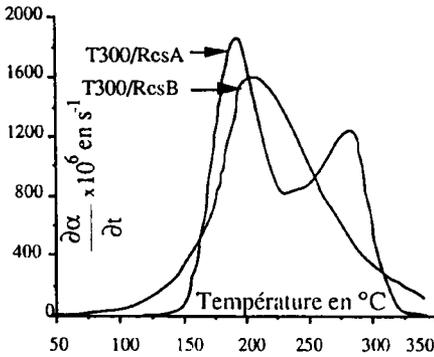


Figure 4. Cinétiques

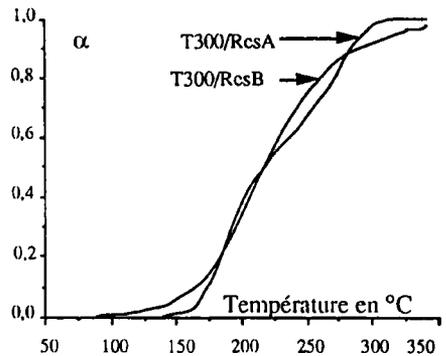


Figure 5. Degré d'avancement

2.2.2. Cinétique du T300/ResB (34 % de résine en masse) : $\Delta H = 110\text{J/g}$

$$\text{Pour } \alpha < \alpha_c : \quad \dot{\alpha} = A_3 e^{-\frac{E_{a3}}{RT}}$$

$$\text{Pour } \alpha \geq \alpha_c : \quad \dot{\alpha} = A_4 e^{-\frac{E_{a4}}{RT}} (1 - \alpha)^2 \quad [2]$$

où A_3, A_4 sont des constantes et α_c un paramètre.

2.2.3. Comparaison des cinétiques

Sur la figure 4 est reportée la vitesse du degré d'avancement de la réaction pour les préimprégnés T300/ResA et T300/ResB, lors d'une montée linéaire en température de 50 °C à 350 °C, à raison de 10 °C/mn, et sur la figure 5, le degré d'avancement correspondant. La résine A est beaucoup plus exothermique que la résine B et on constate que la réaction de réticulation de la résine B est plus "douce" que celle de la résine A. On peut alors supposer que la polymérisation d'une structure réalisée avec la résine B sera plus homogène.

3. Modélisation éléments finis

3.1. Les équations de la thermique avec exothermie de réaction

$$\text{div}(k \text{ grad}T) - \rho C \frac{\partial T}{\partial t} + f_v + \dot{A} = 0 \quad [3]$$

$$T = \bar{T} \quad [4]$$

$$k \text{ grad}T.n = h (T_0 - T) + \sigma \epsilon_0 (T_0^4 - T^4) \quad [5]$$

$$k \text{ grad}T.n = f_s \quad [6]$$

$$\dot{A} = \rho H_{\text{tot}} \dot{\alpha} \quad [7]$$

[3] est l'équation anisotrope de la chaleur, à laquelle on adjoint un terme de source inhérent à la réaction exothermique de polymérisation [7] [CHA88,GOL91], avec des conditions aux limites de type température imposée [4], ou de type convectif et radiatif [5], ou de type flux imposé [6]. On rappelle ici que toutes les caractéristiques sont a priori fonctions de l'espace, de la température et du temps.

3.2. La formulation éléments finis (discrétisation spatiale)

La formulation éléments finis des équations de la thermique se ramène classiquement [DHA84, GOL91], via une écriture variationnelle, à la résolution du système suivant :

$$[C] \{\dot{T}\} + [K] \{T\} = \{F_S\} + \{F_V\} \quad [8]$$

avec :

$$[C] = \sum_e [C^e] = \sum_e \int_{V^e} \{N\} \rho C \langle N \rangle dV^e \quad [9]$$

$$[K] = \sum_e [K^e] = \sum_e \int_{V^e} [B]^T [k] [B] dV^e \quad [10]$$

$$\{F_S\} = \sum_e \{F_S^e\} = \sum_e \int_{S^e} \{N\} (f_s + \sigma \epsilon_0 (T_0^4 - T^4) + h(T_0 - T)) dS^e \quad [11]$$

$$\{F_V\} = \sum_e \{F_V^e\} = \sum_e \int_{V^e} \{N\} (\rho H_{tot} \dot{\alpha} + f_v) dV^e \quad [12]$$

et

$$T(X,t) = \sum_i N_i^e(X) T_i^e(t) = \langle N \rangle \{T\} \quad \text{grad } T = [B] \{T\}$$

où N_i^e représente les fonctions d'interpolation et T_i^e les températures nodales de l'élément e .

La "somme" sur les éléments \sum_e représente l'assemblage d'une matrice élémentaire dans une matrice globale au sens des éléments finis, et les intégrales sont évaluées numériquement (par exemple : méthode de Gauss) ; les intégrandes ne sont donc à calculer qu'en un nombre fini de points, appelés *points d'intégration*. De ce fait, la puissance calorifique inhérente au dégagement exothermique de la réaction de polymérisation de la résine se retrouvant dans [12] est intégrée en chaque point d'intégration de l'élément. On peut alors discerner deux types d'équations différentielles : l'une au niveau "local" qui détermine le degré d'avancement de la réaction et par là même la puissance exothermique, et l'autre au niveau "global" qui détermine le champ de température au sein de la structure.

On notera, que la matrice de conductivité anisotrope $[k]$ est définie dans le repère global de la structure, alors que les propriétés élémentaires sont définies dans le repère principal d'orthotropie du matériau. En conséquence, un changement de repère doit être effectué *si nécessaire* en chaque point d'intégration lors de la construction de la matrice élémentaire $[K^e]$.

La mise en œuvre de cette formulation a été réalisée entre autres dans le logiciel MEF/MOSAIC.

3.3. Discrétisation temporelle du système global

On discrétise la durée de l'analyse en intervalle de temps $[t, t + \Delta t]$ sur lesquels on cherche à résoudre [8] en appliquant la méthode du point milieu généralisée qui est la

plus performante pour nos problèmes [GOL91]. En utilisant les notations $\{T(t)\} = \{T_t\}$ et $[K(T_t)] = [K_t]$, on écrit [8] à l'instant $t + \theta\Delta t$ ($0 \leq \theta \leq 1$) en supposant une variation linéaire de température, soit :

$$\{T_{t+\theta\Delta t}\} = (1-\theta)\{T_t\} + \theta\{T_{t+\Delta t}\} \quad \uparrow = \frac{T_{t+\Delta t} - T_t}{\Delta t}$$

$$\{R(T_{t+\Delta t})\} = [C_{t+\theta\Delta t}](\{T_{t+\Delta t}\} - \{T_t\}) + \Delta t [K_{t+\theta\Delta t}](\theta\{T_{t+\Delta t}\} + (1-\theta)\{T_t\}) - \Delta t (\{F_{S_{t+\theta\Delta t}}\} + \{F_{V_{t+\theta\Delta t}}\}) = 0 \quad [13]$$

3.4. Résolution du problème global non linéaire

Le problème [13] est non linéaire du fait de la dépendance en température des caractéristiques, de la convection, du rayonnement, et du terme source exothermique. On cherche alors à résoudre le système par une méthode mixte de type substitution et de type Newton-Raphson. C'est-à-dire que l'on construit une suite d'approximations de la solution $\{T_{t+\Delta t}^i\}_{i=0, \dots, n}$ telle que :

$$\{T_{t+\Delta t}^i\} = \{T_{t+\Delta t}^{i-1}\} + \{\delta T^i\} \quad \text{et} \quad R(T_{t+\Delta t}^i) = 0$$

à la convergence.

Supposons qu'à l'itération $i-1$ nous ayons une approximation de la solution telle que le résidu [13] ne soit pas nul. On cherche alors une nouvelle approximation telle que :

$$\begin{aligned} \{R(T_{t+\Delta t}^i)\} &= \{R(T_{t+\Delta t}^{i-1} + \delta T^i)\} \\ &= \{R(T_{t+\Delta t}^{i-1})\} + \left[\frac{\partial R}{\partial T} \right]_{i-1} \{\delta T^i\} + \dots \approx 0 \end{aligned} \quad [14]$$

avec *

$$\begin{aligned} \dots \left[\frac{\partial R}{\partial T} \right]_{i-1} &= [C_{t+\theta\Delta t}^{i-1}] + \theta \Delta t [K_{t+\theta\Delta t}^{i-1}] - \Delta t \left[\frac{\partial F_{S_{t+\theta\Delta t}}^{i-1}}{\partial T} \right] - \Delta t \left[\frac{\partial F_{V_{t+\theta\Delta t}}^{i-1}}{\partial T} \right] \\ &+ \frac{\partial [C_{t+\theta\Delta t}^{i-1}]}{\partial T} (\{T_{t+\Delta t}^{i-1}\} - \{T_t\}) + \Delta t \frac{\partial [K_{t+\theta\Delta t}^{i-1}]}{\partial T} \{T_{t+\theta\Delta t}^{i-1}\} \end{aligned} \quad [15]$$

Les gradients $\frac{\partial [K]}{\partial T}$, $\frac{\partial [C]}{\partial T}$ et $\left[\frac{\partial F_V}{\partial T} \right]$ étant numériquement coûteux et délicats à déterminer lorsqu'ils sont issus de courbes expérimentales, nous avons pris dans un

premier temps $\frac{\partial [K]}{\partial T} = \frac{\partial [C]}{\partial T} = \left[\frac{\partial F_V}{\partial T} \right] = 0$, ce qui revient à appliquer une méthode de substitution, excepté sur les termes surfaciques où l'expérience prouve qu'il est nécessaire d'appliquer un schéma de type Newton-Raphson pour avoir une convergence en un nombre d'itérations convenable. On écrit alors à partir de [11] :

$$-\left[\frac{\partial F_{S_t + \theta \Delta t}^{i-1}}{\partial T} \right] = \sum_e \int_{S_e} \theta \{N\} (4\sigma \varepsilon_0 (T_t + \theta \Delta t)^{i-1})^3 + h \langle N \rangle dS^e \quad [16]$$

En négligeant les termes d'ordre supérieur à 1 dans [14], on est alors amené à "résoudre" :

$$\left[\frac{\partial R}{\partial T} \right]_{i-1} \{\delta T^i\} = - \{R(T_t + \Delta t)^{i-1}\} \quad [17]$$

avec

$$\left[\frac{\partial R}{\partial T} \right]_{i-1} = [C_t + \theta \Delta t]^{i-1} + \theta \Delta t [K_t + \theta \Delta t]^{i-1} - \Delta t \left[\frac{\partial F_{S_t + \theta \Delta t}^{i-1}}{\partial T} \right]$$

Avec ces choix, la convergence est atteinte en général en deux itérations, et au plus en 7 à 8 itérations lors du pic exothermique.

3.5. Intégration locale de la cinétique

La présence de $\dot{\alpha}$ dans [12], donc dans [13], implique que le calcul du second membre de [17] nécessite celui de $\dot{\alpha}$ en chaque point d'intégration, à chaque itération et à l'instant $t + \theta \Delta t$. Pour ce faire, à un point d'intégration donné et à une itération donnée, on cherche à résoudre [1] ou [2] sur l'intervalle de temps $[t, t + \theta \Delta t]$ par la méthode du point milieu généralisée (avec $\theta' = 0,5$). Mais, la cinétique variant parfois de façon très brutale, il est nécessaire d'utiliser un algorithme à pas autoadaptatifs afin que l'intégration sur $[t, t + \theta \Delta t]$ de l'équation locale reste tout à fait "transparente" pour l'utilisateur. En exprimant la cinétique comme une fonction de la température et du degré d'avancement ($\dot{\alpha} = f(\alpha; T)$), et en définissant deux précisions sur le schéma d'intégration ε_1 et ε_2 ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$), on utilise alors la méthode suivante :

On connaît α_t , T_t^{i-1} et T_t du point d'intégration considéré et on pose $n = 1$

a) on subdivise l'intervalle $[t, t + \theta \Delta t]$ en n intervalles $[t_j, t_{j+1}]$ $j = 0, n$ tels que $t_0 = t$ et $t_n = t + \theta \Delta t$

b) sur chaque intervalle $[t_j, t_{j+1}]$, on écrit :

$$\alpha\left(\frac{t_{j+1} + t_j}{2}\right) = \alpha_{j+1/2} = \frac{1}{2} \alpha(t_{j+1}) + \frac{1}{2} \alpha(t_j)$$

$$T\left(\frac{t_{j+1} + t_j}{2}\right) = T_{j+1/2} = \left(\frac{t_{j+1} + t_j - 2t}{2\theta\Delta t}\right) T_t + \left(1 - \frac{t_{j+1} + t_j - 2t}{2\theta\Delta t}\right) T_{t+\Delta t}^{i-1}$$

$$\dot{\alpha} = \frac{\alpha(t_{j+1}) - \alpha(t_j)}{t_{j+1} - t_j} = f(\alpha_{j+1/2}, T_{j+1/2}) = f_{j+1/2}$$

c) Comme pour le système global on cherche une suite α_{j+1}^k telle que :

$$\alpha_{j+1}^k = \alpha_{j+1}^{k-1} + \delta\alpha^k$$

$$\delta\alpha^k = (t_{j+1} - t_j) f_{j+1/2}^{k-1} + \alpha_{j-} - \alpha_{j+1}^{k-1}$$

d) Si $\delta\alpha^k > \epsilon_1$ on prend $n = 2n$ et on repart de a).

Si $\epsilon_1 > \delta\alpha^k > \epsilon_2$ on continue les itérations k en c).

Si $\epsilon_2 > \delta\alpha^k$ on accepte la solution $\alpha_{t_{j+1}}^k$ et on continue sur l'intervalle suivant en b).

4. Polymérisation d'une plaque épaisse carbone/époxy

4.1. Description de l'expérimentation

Afin de valider le modèle, une confrontation de résultats numériques et expérimentaux obtenus sur une plaque stratifiée carbone/époxy est effectuée. L'objet de cette étude est d'analyser l'histoire des températures au sein d'un préimprégné

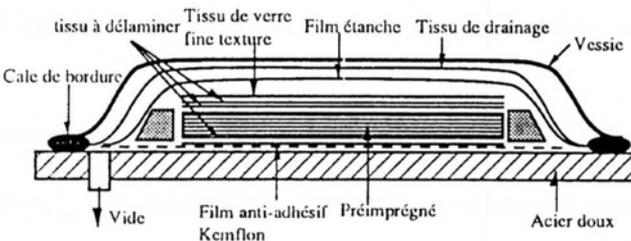


Figure 6. Environnement de polymérisation

T300/ResA (de type $(0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ)_{140}$ à 34 % de résine en masse) tout au long d'un cycle de polymérisation en autoclave (figure 6). Ces mesures ont été réalisées par l'Aérospatiale-Suresnes au moyen de thermocouples disposés dans le stratifié et dans l'environnement de l'autoclave.

4.2. La modélisation du problème

Etant donné les dimensions de la plaque, le problème peut être ramené à une étude monodimensionnelle suivant l'axe perpendiculaire au plan du stratifié ; le flux suivant X est donc considéré nul et un seul élément est utilisé suivant cette direction (figure 7).

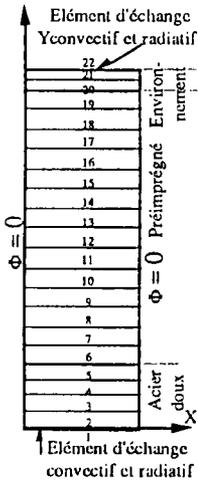


Figure 7. Maillage

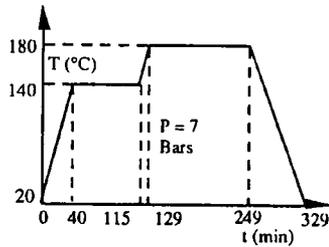


Figure 8. Cycle de polymérisation

Le préimprégné et l'outillage sont modélisés par des éléments bidimensionnels à interpolation quadratique à 8 nœuds et 9 points d'intégration [DHA84]. Les éléments 2 à 5 représentent le plan de l'autoclave, les éléments 6 à 19 le préimprégné, et les éléments 20 et 21 représentent, par un seul matériau de caractéristiques moyennes, les tissus et films de l'environnement.

Les phénomènes de convection et radiation qui se produisent entre la surface de l'outillage et l'air ambiant (évolution décrite figure 8), sont modélisés par des éléments linéiques à interpolation quadratique à 3 nœuds et 3 points d'intégration [DHA84] (éléments 1 et 22). Le coefficient d'échange de chaleur h (fonction des températures de paroi et de l'air ambiant) est déterminé par une des formules de Fishenden et Saunders :

$$h = 0.14 Ra^{\frac{1}{3}} \frac{\lambda}{D}$$

où D est une dimension caractéristique, Ra le nombre de Rayleigh et λ la conductivité du fluide (à la température de film : moyenne entre la température de la surface d'échange et de la paroi).

4.3. Comparaison résultats expérimentaux — résultats numériques

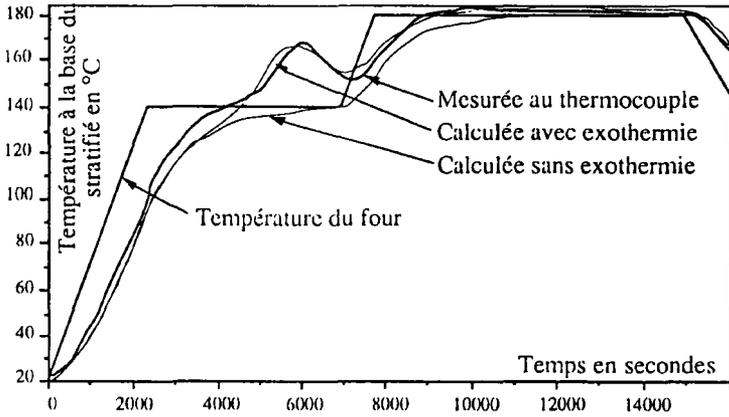


Figure 9. Températures calculées et mesurées à la base du stratifié

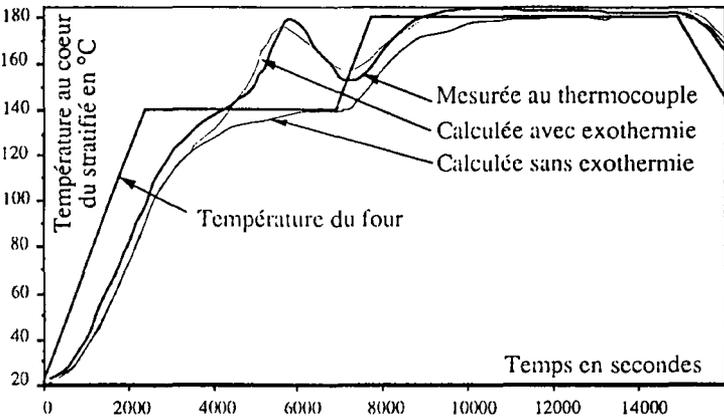


Figure 10. Températures calculées et mesurées à cœur

Sur les figures 9 et 10, on observe une bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux. Cela est confirmé sur la figure 11 où, mis à part le

début de l'expérimentation, on observe un écart relatif sur les températures d'au plus 6 %, même lors du pic exothermique (un écart relatif d'au plus 9 % est observé si on considère toutes les formules de Fishenden et Saunders [GOL91]).

Ce résultat semble donc encourageant étant donné les hypothèses de la modélisation, les incertitudes sur les mesures et l'approximation faite sur les caractéristiques des matériaux. La réaction chimique engendre une hausse de température de l'ordre de 40 °C au cœur du stratifié lors du premier palier de cuisson, ce qui confirme la nécessité de maîtriser a priori ces phénomènes, afin de ne pas endommager la structure au cours du processus de fabrication.

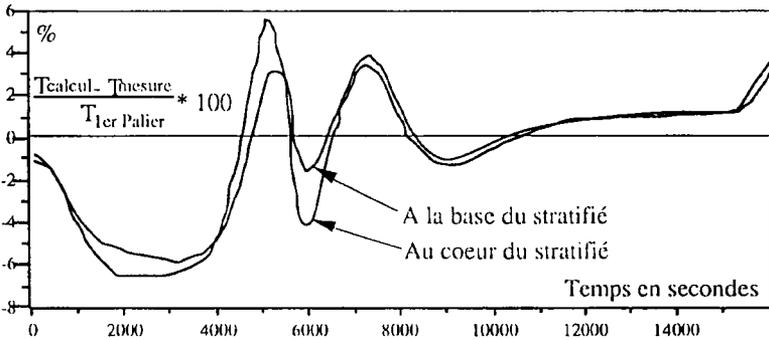


Figure 11. Ecart en % entre le numérique et l'expérimental

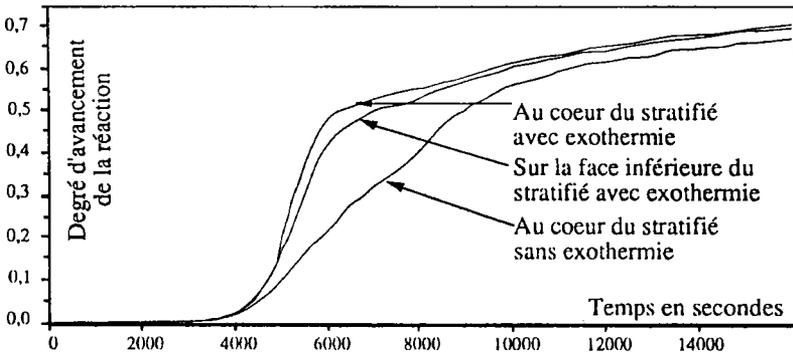


Figure 12. Evolution du degré d'avancement de la réaction au cœur et à la base du stratifié

Grâce à la modélisation numérique, il est également possible d'accéder aux degrés de polymérisation dans tout le stratifié en cours de cuisson, ce qui permet de déterminer a priori ou a posteriori l'état physicochimique du matériau. Sur la figure 12, on constate alors que la réaction n'est pas terminée à la fin du cycle de polymérisation et évolue plus rapidement au cœur du préimprégné. En fait le degré

d'avancement de la réaction globale est de 70 %, alors que celui de la première réaction est de 95 % et celui de la seconde 23 %. Cette polymérisation incomplète est voulue, car à ce stade de la réaction, les propriétés mécaniques sont optimales pour ce stratifié. Ces résultats en fin de cycle sont corroborés par des prélèvements analysés par l'Aérospatiale Suresnes.

Ce calcul nécessite 1/4 heure CPU sur une VAXstation3100 M76.

Les caractéristiques thermochimiques nécessaires à cette simulation ne pouvant être publiées, nous tenons à la disposition du lecteur qui le désire un jeu de données réalistes afin de confronter nos résultats.

5. Application industrielle : polymérisation du "mât rotor"

Afin de prouver qu'un tel outil numérique est opportun et peut devenir une aide à la conception et à l'optimisation de cycles de polymérisation industriels, la cuisson d'un prototype de l'Aérospatiale division hélicoptère de Marignane (le mât rotor) est modélisée.

5.1. Définition du mât

Le mât (figure 13) est constitué de nappes préimprégnées carbone/époxy bobinées ou drapées sur un mandrin (figure 14). La géométrie qui en résulte est complexe ; la partie inférieure est un cône d'épaisseur variable, la partie supérieure un pentagone aux coins arrondis de très forte épaisseur (plusieurs centimètres), dans

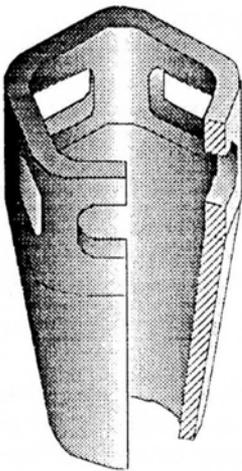


Figure 13. Mât rotor

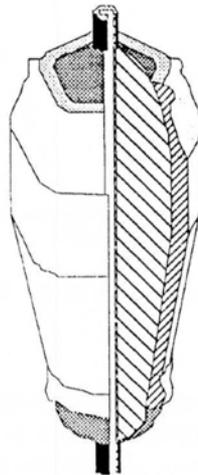


Figure 14. Environnement de polymérisation

lequel sont usinées cinq ouvertures qui permettent le passage des pales. On notera que le préimprégné est également disposé sur les deux hémisphères du mandrin, qui présentent d'importants bourrelets dus au bobinage. Quand la polymérisation est terminée, les deux calottes sont tronçonnées, puis les ouvertures usinées.

Le mât est composé de 17 strates, chacune comprenant un stratifié bobiné (satellite) et de nombreux drapés longitudinaux ou circonférentiels. Sur les satellites les angles de bobinage sont une fonction de l'altitude. Les plis drapés circonférentiellement ont une épaisseur constante, ils ont pour fonction de compacter les empilements. Les plis drapés longitudinalement sont constitués de bandelettes de préimprégné disposées suivant l'axe du mandrin ; pour cette raison ils ont des épaisseurs variables selon l'altitude considérée. Et enfin, pour assurer un meilleur compactage le mât est fretté par un drapage de plis de kevlar sec à $\pm 45^\circ$ et recouvert d'un tissu tergal.

5.2. Préparation des calculs

La séquence d'empilement du mât carbone (plusieurs centaines de plis) présente une périodicité telle que la théorie de l'homogénéisation périodique peut être appliquée. A une altitude donnée, la cellule de base (au sens de la théorie de l'homogénéisation) est constituée de N plis à 0° , M plis à 90° et P plis à $\pm \phi$ avec $\phi \in [0^\circ, 90^\circ]$. Dans le cas présent, comme il s'agit d'un empilement de plis composites dont seule l'orientation des fibres diffère, à une altitude donnée la matrice de conductivité homogénéisée est égale à la moyenne sur l'épaisseur des matrices de conductivité de chacun des plis [GOL91]. Cette matrice de conductivité homogénéisée est diagonale dans le repère matériel ; les conductivités longitudinale et circonférentielle dépendent de l'altitude (figure 15), et la conductivité radiale est constante, car chaque pli est constitué du même préimprégné carbone/époxy au même taux de résine.

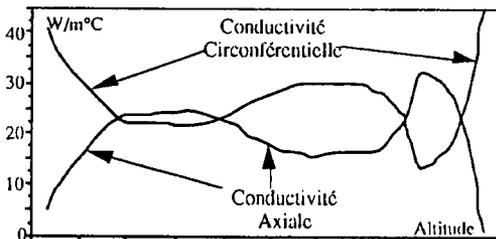


Figure 15. Conductivité fonction de l'altitude

D'un point de vue thermique, cette structure présente une symétrie au $1/10^\circ$, c'est-à-dire que les sections d'azimut 0° et 36° sont traversées par un flux nul. La

figure 16 représente une section de la pièce au niveau du cône. Un raffinement de maillage est effectué pour le préimprégné, car de forts gradients thermiques peuvent intervenir du fait de l'exothermie de la réaction. Le nombre d'éléments sur le contour est déterminé par la géométrie, notamment dans la partie supérieure où les rayons de courbure sont petits.

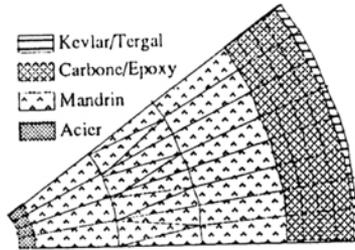


Figure 16. Section courante du maillage

La structure complète est constituée d'une vingtaine de sections, ce qui représente 1444 éléments pour 5592 nœuds, dont 544 éléments de type H20¹ pour le préimprégné, soit 14688 points d'intégration (où est intégrée, en particulier, l'équation différentielle décrivant la cinétique de réaction, à chaque itération).

5.3. Cuisson du mât T300/ResA

L'objectif principal de cette étude est de vérifier que nous pouvons prévoir *numériquement* si un cycle de polymérisation est adapté ou non, c'est-à-dire par exemple, si le degré de polymérisation est fortement hétérogène dans la structure, ou les gradients thermiques importants, ou encore si la réaction s'emballé, altérant de façon définitive la pièce.

La température du four T_0 (eq.[5]) a été mesurée par l'Aérospatiale Marignane (cycle court : figure 17), et nous considérons diverses formulations des phénomènes de convection. Des calculs sont réalisés avec des coefficients moyens sous 1 et 7 bars (h_{m1} , h_{m7}) et d'autres avec les relations de Mac Adams (h_{A1} , h_{A7}), qui permettent de déterminer le coefficient d'échange dans le cas d'un cylindre horizontal en fonction du diamètre moyen D de la structure (à l'altitude considérée) et de la différence de température entre l'air et la paroi. Ces relations (tableau 1) sont utilisées en chaque point d'intégration des éléments d'échange à chaque itération.

La figure 18 décrit la température du four et les températures maximales obtenues en cours de polymérisation au sein du carbone pour les diverses modélisations du coefficient h et pour deux taux de résine.

¹ H20 : élément hexahédral à interpolation quadratique à 20 nœuds et 27 points d'intégration.

	Pression 1 bar	Pression 7 bars
Valcur moyenne	$h_{m1} = 6.$	$h_{m7} = 25.$
Mac Adams	$h_{A1} = 1.6 \left(\frac{ T_{\text{paroi}} - T_{\text{air}} }{D} \right)^{0.25}$	$h_{A7} = 3.0 \left(\frac{ T_{\text{paroi}} - T_{\text{air}} }{D} \right)^{0.25}$

Tableau 1. Coefficients d'échange utilisés dans le calcul du mât en $W/m^2 \cdot ^\circ C$

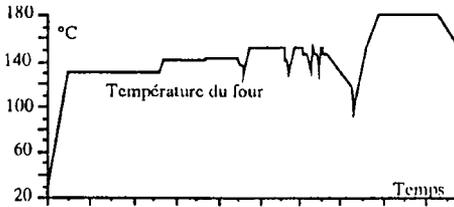


Figure 17. Cycle court pour les T300/ResA

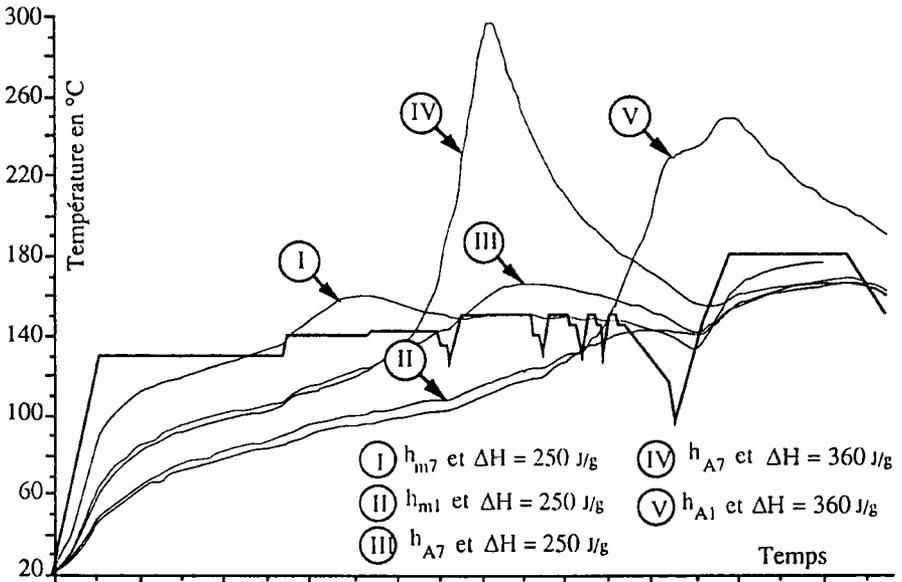


Figure 18. Températures maximales en $^\circ C$ au sein du mât T300/ResA

Les trois premières courbes (I à III) sont calculées pour un taux de résine de 34 %, soit une enthalpie de réaction de 250 J/G. Dans ces cas, aucune exothermie anormale n'est observée ; ajoutons cependant que le niveau de température et le degré de polymérisation sont très fortement hétérogènes au sein de la structure. Sur ces trois calculs, où un seul paramètre de la modélisation est modifié, on constate une forte sensibilité des résultats au coefficient d'échange h. Pour le cas I le pic

exothermique se produit après 30 % du temps de polymérisation, dans le cas III après 50 %, alors que dans le cas II aucun dégagement exothermique n'est visible.

Dans les calculs IV et V, où le taux de résine est le même que celui de l'expérimentation (42 %, soit 360 J/G), un fort dégagement exothermique est par contre observé ; ces résultats numériques sont corroborés par des mesures expérimentales qui indiquent que le mât a atteint brusquement 250 °C au début du second palier, ce qui a engendré un endommagement inacceptable.

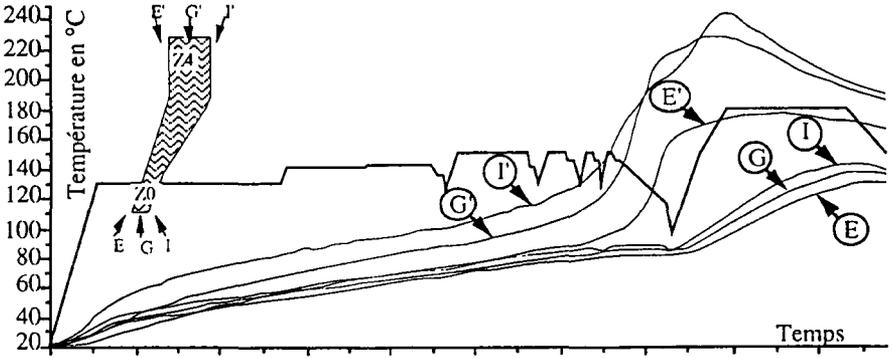


Figure 19. Températures en °C au sein du mât T300/ResA aux altitudes Z0 et Z4 sous une pression de 1 bar

Si on examine plus en détails la simulation V, on constate sur la figure 19, qu'à la base du mât (altitude Z0) il n'y a aucune exothermie, alors que dans la partie supérieure (altitude Z4) à la fin du premier palier la réaction s'emballe et la température s'élève jusqu'à 250 °C. La cinétique est si violente que le cœur du mât carbone s'échauffe nettement plus que ses faces extérieures (70 °C d'écart). Sur la

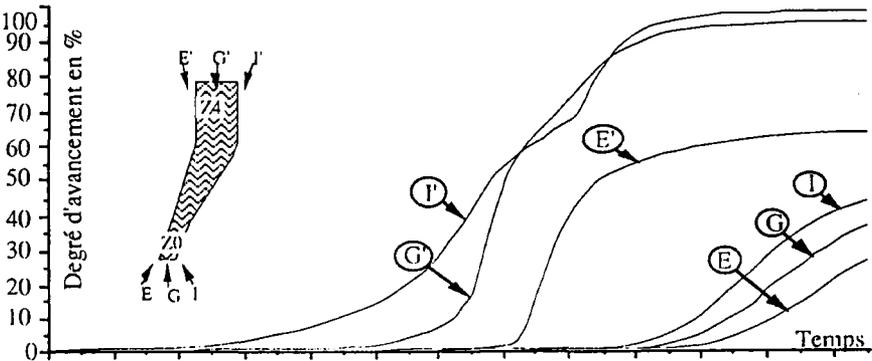


Figure 20. Degré d'avancement au sein du mât T300/ResA aux altitudes Z0 et Z4 sous une pression de 1 bar

figure 20, qui représente le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps aux altitudes Z0 et Z4, on observe que la base du mât n'est pratiquement pas polymérisée (entre 25 et 45 %) alors que la réaction est terminée dans sa partie supérieure (le cœur terminant en premier sa cinétique).

Les très fortes hétérogénéités de polymérisation (figures 21 c et d) et de température (figures 21 a et b) observées au sein de la structure permettent d'affirmer que la pièce n'est pas saine. *En conséquence, la simulation numérique permet de prédire que le cycle de polymérisation utilisé n'est pas adapté.*

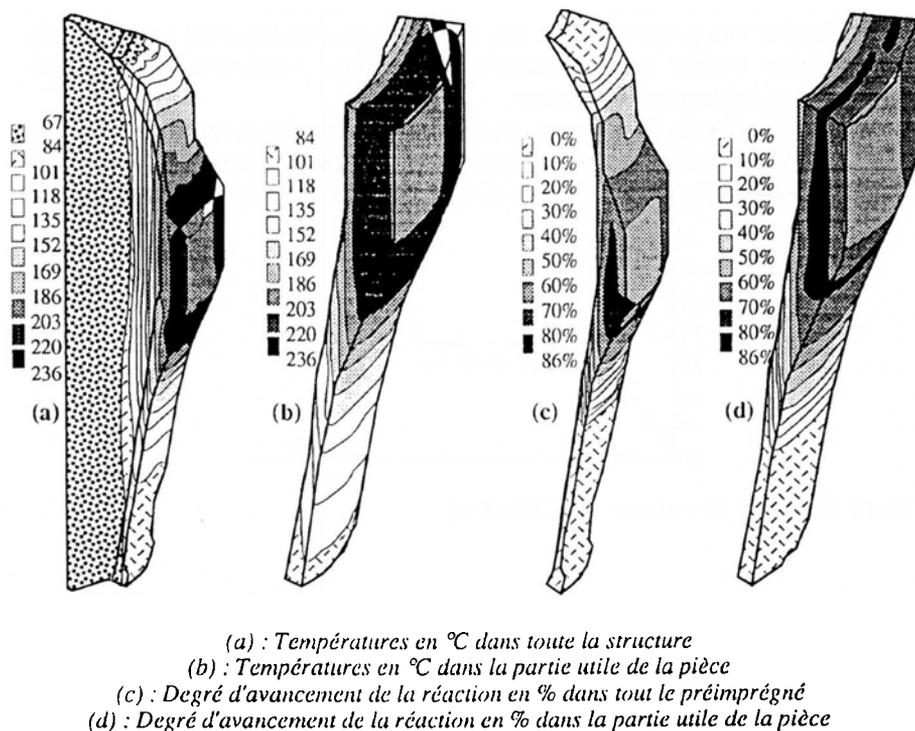


Figure 21. Simulation sur le mât T300/ResA (1 bar, à 84 % du temps de cuisson)

D'un point de vue numérique, les gradients thermiques sont tels qu'il est nécessaire de diminuer considérablement les pas de temps du calcul afin de résoudre les équations en un minimum d'itérations. Pour une précision de 10^{-4} avec une méthode implicite et des pas de temps de l'ordre de quelques minutes, l'algorithme converge en 3 ou 4 itérations dans la plupart des cas. Lorsque la réaction chimique s'emballe, on doit par contre utiliser des pas de temps de quelques secondes pour converger en 8 ou 9 itérations ! C'est pourquoi, comme pour la résolution de la cinétique chimique, il serait judicieux d'étudier un algorithme permettant une gestion automatique des pas de temps nécessaires à la résolution du système global.

Vu la taille du problème, les calculs ont été menés sur une machine parallèle à 24 transputers [GOL91] ; les temps de calcul sont de 15 à 30 heures CPU suivant le cas traité, chaque itération demandant 170 secondes CPU en moyenne. A titre indicatif, le temps CPU moyen par itération est de 35 minutes sur une VAXstation3100 M76 et 20 secondes sur un CRAY Y-MP2.

5.4. Cuisson du mât T300/ResB

L'objectif de cette étude est de vérifier qu'il est possible de reproduire numériquement une polymérisation qui semble expérimentalement adéquate. On espère de plus obtenir de nombreuses informations concernant l'histoire des températures et des degrés d'avancement.

Sous une pression de 1 bar, aucun pic exothermique en température n'est observé (figure 23). Ce phénomène s'explique d'abord par la durée du cycle de cuisson (figure 22) qui est nettement supérieure à celle du mât T300/ResA, et ensuite par la réaction

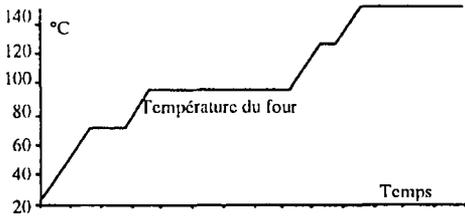


Figure 22. Cycle de cuisson du T300/ResB

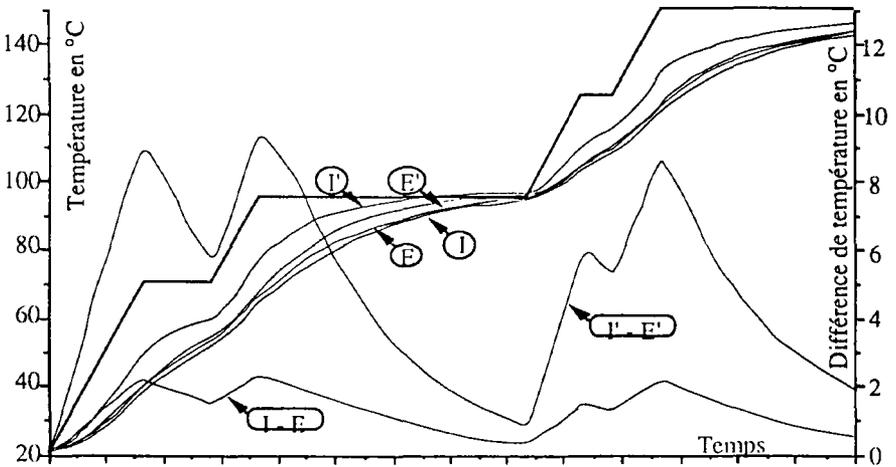


Figure 23. Températures en °C au sein du mât T300/ResB aux altitudes Z0 et Z4 sous une pression de 1 bar

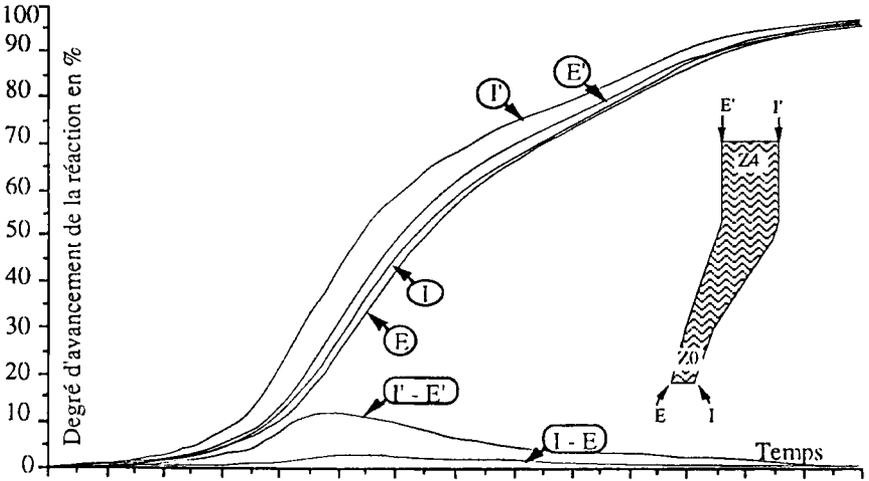
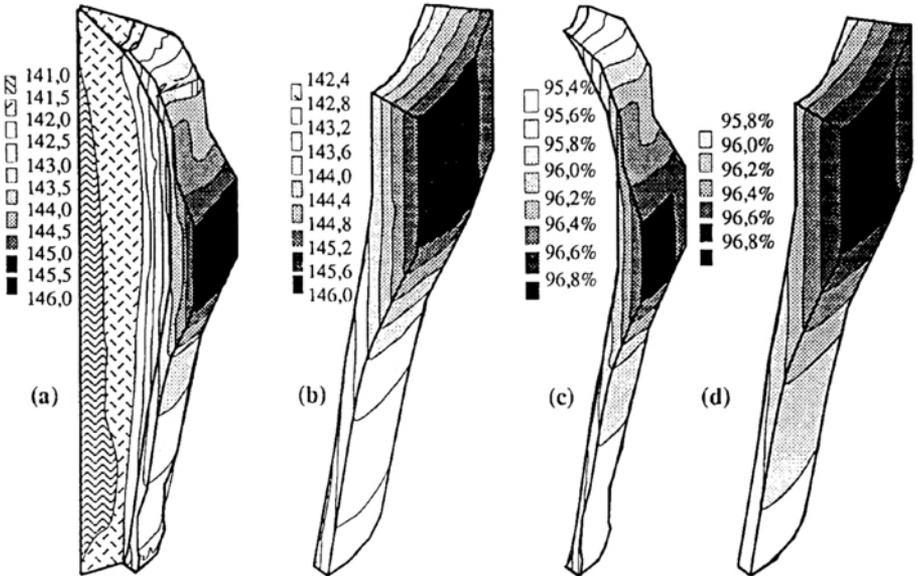


Figure 24. Degré d'avancement au sein du mât T300/ResB aux altitudes Z0 et ZA sous une pression de 1 bar



(a) : Températures en °C dans toute la structure
 (b) : Températures en °C dans la partie utile de la pièce
 (c) : Degré d'avancement de la réaction en % dans tout le préimprégné
 (d) : Degré d'avancement de la réaction en % dans la partie utile de la pièce

Figure 25. Simulation sur le mât T300/ResB (1 bar, à la fin du temps de cuisson)

de réticulation qui est d'une part faiblement exotherme (110 J/g) et d'autre part très "douce" (α petit : figure 4). En conséquence, l'écart de température entre les divers points calculés à la base du mât est inférieur à 2 °C et son homologue dans la partie supérieure de l'ordre de 8 °C (figure 23). La consigne imposée par les expérimentateurs (5 °C d'écart au sein du mât) est donc à peu près respectée.

La réaction évolue de façon régulière et homogène, si bien que l'on observe au maximum un écart de 10 % au début de la réaction (figure 24), mais très vite le degré d'avancement devient homogène dans la structure, la plus grande partie de la réaction se produisant lors du palier à 95 °C. A la fin du cycle, l'ensemble du mât carbone est polymérisé, homogène en température (figure 25) et n'a subi aucun dommage thermique.

6. Conclusion

Nous avons mis en œuvre une formulation éléments finis des équations qui régissent les phénomènes thermochimiques intervenant lors de la polymérisation d'une structure composite. La simulation de la cuisson d'une plaque mince stratifiée, dont les résultats numériques furent corroborés par des résultats expérimentaux, nous en a démontré l'opportunité. Afin de prouver que cet outil logiciel est une aide à la conception et à l'optimisation de cycles de polymérisation industriels, la cuisson d'un prototype complexe sous diverses conditions expérimentales a été simulée. L'influence de l'enthalpie de réaction de la résine et l'influence des hypothèses faites sur les échanges convectifs entre la structure et l'air ambiant ont également été analysées. Etant donné les informations expérimentales disponibles sur la polymérisation du mât, il est difficile d'effectuer des comparaisons quantitatives entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques. Cependant, avec nos hypothèses, nous avons pu étudier au cours de la cuisson l'évolution des températures et du degré d'avancement au sein de la structure pour divers cycles de polymérisation et diverses compositions de préimprégné.

Ainsi, dans le cas du mât en T300/ResA, on peut affirmer que le cycle adopté est inadapté, car la pièce atteint 300 °C en cours de cuisson (sous 7 bars), et la polymérisation dans la partie supérieure du mât est terminée, alors qu'elle n'a pas commencée partout ailleurs. Dans le cas du mât en T300/ResB, le cycle de polymérisation semble par contre approprié d'un point de vue thermochimique, car la pièce n'est pas altérée par une exothermie excessive, et la température ainsi que la cinétique sont homogènes tout au cours de la cuisson. La modélisation tridimensionnelle des phénomènes mis en jeu (anisotropie, non linéarité, exothermie...) est très gourmande en puissance informatique. C'est pourquoi nous étudions actuellement des algorithmes autorisant un calcul automatique et optimal des pas de temps nécessaires à la résolution du système global avec une méthode de type Newton-Raphson.

Mais une analyse thermochimique ne suffit pas. Il est nécessaire d'effectuer un calcul mécanique afin de déterminer les contraintes et déformations thermiques. C'est

pourquoi, nous avons également travaillé sur une modélisation thermoviscoélastique anisotrope de type Zener, dans le but d'étudier l'influence de la phase de refroidissement sur l'état thermomécanique de la structure finale [GOL91].

7. Bibliographie

- [NFR 88] *Analyse thermique différentielle*, Norme Française NF L 17-451, octobre 1988.
- [BEH 87] BEHAR, LALART, « Étude de la réticulation d'une résine thermodurcissable — Simulation et expérimentation des phénomènes thermiques dans un moule modèle », *Revue générale de thermique*, n° 306-307, 1987.
- [CEN 87] CENTENO Lara, Contribution à l'évaluation des contraintes internes dans les plaques composites générées par le thermodurcissement des matrices, thèse INSA Lyon, 1987.
- [CHA 88] CHATER, VERGNAUD, « Study of the process of cure of epoxide resin heated by liquid oil at constant temperature », *Eur. Polymer Journal*, 24, n° 3, 1988.
- [DHA 84] DHATT, TOUZOT, *Une présentation de la méthode des éléments finis*, Collection université de Compiègne, Maloigne.
- [GOL 91] GOLAY, Contribution à la modélisation par éléments finis des phénomènes thermomécaniques apparaissant lors de l'élaboration de matériaux composites — Applications industrielles, thèse de l'université d'Aix-Marseille II, 1991.
- [LEE 89] MIJOVIC Lee, « Modeling of chemorheology of thermoset cure by modified WLF equation », *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 1989.
- [MIJ 89] MIJOVIC Ott, « Modeling of chemorheology of an amine/epoxy system of the type used in advanced composites », *J. of composite materials*, 23, February 1989.

Olivier DEBORDES
Frédéric GOLAY

Article soumis en janvier 1992

Publication recommandée par G. Bertouzeau et M. Jean