

Identification de la conductivité thermique d'un composite à matrice thermodurcissable en cours de réticulation

Rita MOUSSALLEM^{1*}, Elissa EL RASSY¹, Jean-Luc BAILLEUL¹

¹ Nantes Université - UMR CNRS 6607 - Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes - Rue Christian Pauc - 44300 Nantes Cedex 3

Résumé - L'objectif principal de ce travail de recherche est d'élaborer une méthode inverse apte à identifier l'évolution de la conductivité thermique durant la réticulation d'un composite à matrice thermodurcissable. Dans ce contexte, des mesures de température au cœur de la matière sont réalisées durant le passage de l'état crue à l'état cuit. Un modèle numérique est développé pour modéliser le problème thermique et un algorithme d'optimisation hybride est adopté pour la résolution du problème inverse. L'identification de l'évolution de la conductivité thermique est réalisée sans imposer un profil de variation prédéfini afin de s'affranchir de la loi de mélange traditionnelle et d'évaluer sa fiabilité.

Nomenclature

T	Température, K	CTE	Coefficient d'expansion thermique, K^{-1}
x	Épaisseur, m	CCS	Coefficient de retrait chimique
c_p	Chaleur spécifique, $J/(kg.K)$	<i>Symboles grecs</i>	
ΔH	Enthalpie de réticulation, J/kg	α	Degré d'avancement
PvT	Pression Volume Température	λ	Conductivité thermique, $W/(m.K)$
V	Volume, m^3	<i>Indices et exposants</i>	
X	Taux volumique de fibres	V	Volumique

1. Introduction

Les matériaux composites remplacent progressivement les alliages métalliques dans le domaine aéronautique afin d'alléger les structures tout en conservant, voire en améliorant, leurs propriétés mécaniques. Les procédés de mise en forme ont un impact essentiel sur les performances mécaniques des produits, d'où la nécessité d'optimiser les conditions de fabrication pour maîtriser les propriétés d'usage. Dans ce contexte, une connaissance précise de l'évolution des propriétés thermophysiques durant le changement de phase de la matière est cruciale pour modéliser de manière fiable les transferts thermiques.

La modélisation de la réticulation des polymères thermodurcissables a été le sujet de nombreuses études visant à simuler de manière fiable le comportement thermique de la matière au cours de cette transformation. Dans ce contexte, des modèles de la cinétique de réticulation des résines thermodurcissables ont été établis afin de coupler l'évolution de la température avec l'avancement du processus de changement de phase [1] [2]. Par ailleurs, des travaux de recherche ont été menés afin d'estimer les contraintes résiduelles au niveau d'un matériau composite suite à sa cuisson et qui sont susceptibles de déformer la matière [3] [4] [5] [6] [7]. Certes, la modélisation numérique nécessite la connaissance exacte des propriétés thermophysiques ainsi que la cinétique de transformation de la matière. Dans ce contexte, il est thermodynamiquement pertinent de modéliser l'évolution de la capacité thermique volumique en fonction de la température et du degré de transformation de la matière en utilisant une loi de mélange. Cependant, ce modèle ne convient pas pour la conductivité thermique, qui n'est pas une propriété

extensive. L'évolution de la conductivité thermique durant le passage de l'état crue à l'état cuit n'a pas été jusqu'à ce jour analysée afin d'aboutir à une estimation exacte du comportement thermique de la matière. En effet, la méthode d'identification développée par Jurkowski [8] a été utilisée afin d'estimer les valeurs de la conductivité thermique avant et après la réticulation. En outre, on dispose d'une méthode d'identification développée dans un travail précédent et qui est dédiée à l'identification de la conductivité thermique en fonction de la température et du degré de transformation de la matière [9]. Cette méthode est alors appliquée sur la réticulation des composites à matrice thermodurcissable.

L'objectif principal de ce travail de recherche est donc d'identifier l'évolution de la conductivité thermique d'une résine époxy renforcée en fibres de verre en fonction de deux champs couplés, qui sont la température et le degré de transformation de la matière. Cette identification est réalisée sans imposer de loi de variation de la conductivité thermique préalablement connue. Un banc expérimental, conçu pour mesurer la réponse thermique du composite verre/époxy au cours de sa réticulation, est mis en place, et un modèle numérique robuste est développé pour reproduire l'application expérimentale. Le grand nombre d'inconnues est géré par un algorithme d'optimisation hybride, combinant une méthode stochastique avec une méthode déterministe. Les résultats sont par la suite comparés avec les lois de mélanges traditionnelles afin d'évaluer la validité de ces dernières.

2. Mesures expérimentales

2.1. Matériaux

Le matériau considéré pour cette étude est un composite constitué de résine époxy et de fibres de verre unidirectionnelles. Le taux volumique de fibres incorporées dans la matrice est de 80 %. Une résolution adéquate du problème inverse nécessite la connaissance exacte des paramètres du problème thermique. Ainsi, la chaleur spécifique c_p de la résine ainsi que sa cinétique de réticulation ont été caractérisées par calorimétrie différentielle à balayage. La dépendance de la chaleur spécifique de la température T et du degré d'avancement de la réticulation α est implémentée dans le modèle numérique sous la forme suivante :

$$c_p(T, \alpha) = (c_{p_{crue}}(T) \times (1 - \alpha) + c_{p_{cuite}}(T) \times \alpha) \times (1 - X) + c_{p_{verre}} \times X \quad (1)$$

Avec $c_{p_{crue}}(T)$ et $c_{p_{cuite}}(T)$ la dépendance à la température de la chaleur spécifique de la résine pour chacun des états crue et cuit, respectivement. La chaleur spécifique des fibres de verre $c_{p_{verre}}$ est considérée invariante avec la température et X désigne le taux volumique des fibres de verre.

La variation volumique de la résine due aux effets thermiques et aux retraits chimiques est décrite par la formule suivante :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = CTE_V \times \Delta T + CCS_V \times \Delta \alpha \quad (2)$$

Où $\frac{\Delta V}{V_0}$ représente la déformation volumique relative de la résine, CTE_V est le coefficient d'expansion thermique de l'époxy et CCS_V son coefficient volumique correspondant au retrait chimique. Les valeurs de ces coefficients ont été préalablement déterminés par Zbed à partir d'un dispositif PvT interne au LTEN [10].

2.2. Banc expérimental

La méthode d'identification est basée sur des mesures expérimentales reflétant le comportement thermique de la résine durant sa réticulation. Ces mesures sont réalisées à partir d'un dispositif expérimental, développé au sein du laboratoire LTEN, et permettant l'acquisition de variations de températures au cœur de la matière [1]. Le banc est composé principalement d'une presse hydraulique équipée d'un système électrique automatisé afin de programmer les cycles de chauffage et de refroidissement ainsi que la pression des plateaux. Le principe de fonctionnement consiste à déposer le matériau à étudier, munie de thermocouples, entre les deux plateaux de la presse. La pression qui est réglable de quelques bars à plusieurs dizaines de bars est imposée à la matière. Les cycles thermiques destinés à cuire la résine sont alors programmés et un système d'acquisition permet de relever les enregistrements des thermocouples. L'échantillon utilisé est constitué de 20 plis de préimprégnés de résine époxy et de fibres de verre. Des thermocouples de type K , de diamètre $80 \mu m$, sont disposés entre les plis et perpendiculairement aux fibres de verre. Deux thermocouples, disposés entre l'échantillon et chacun des deux plateaux, permettent d'enregistrer les températures aux bords alors qu'un troisième thermocouple est placé au cœur de la matière de $10 mm$ d'épaisseur.

Le cycle de température imposé consiste à chauffer la matière composite d'une température initiale de $15 ^\circ C$ jusqu'à une température de $140 ^\circ C$. Un palier à $140 ^\circ C$ est alors imposé afin de complètement cuire la résine et atteindre une température uniforme dans l'épaisseur. Le matériau cuit est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante. La position du thermocouple au cœur de la matière est mesuré après l'expérience par découpe de l'échantillon et observation microscopique.

3. Méthode inverse

3.1. Modèle numérique

La méthode inverse établie a pour but d'identifier une évolution de la conductivité thermique qui minimise l'écart entre le profil de température expérimentalement mesuré et le profil simulé numériquement. Dans ce contexte, un modèle numérique en différences finies est développé afin de modéliser la réponse thermique d'un composite à matrice thermodurcissable durant sa réticulation. Le problème de conduction unidirectionnel est discrétisé à partir d'un schéma de Crank-Nicholson qui est semi-implicite dans le temps et numériquement stable. L'équation de la chaleur unidimensionnelle, modélisant le comportement thermique du polymère, est couplée avec le flux exothermique libéré durant la réaction de réticulation. Le problème est alors décrit par les deux équations suivantes :

$$\rho(\alpha, T)C_p(\alpha, T)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(\alpha, t) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(\alpha, T)\Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad \forall x \in]0; e[\quad \forall t > 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = K(T) \times G(\alpha) \quad \forall x \in [0; e] \quad \forall t > 0 \quad (4)$$

avec ΔH l'enthalpie de réticulation, $K(T)$ une fonction qui suit une loi de type Arrhénius de la forme : $K(T) = k_{réf} \times e^{[-A \cdot (\frac{T_{réf}}{T} - 1)]}$ et $G(\alpha)$ un polynôme de degré sept : $G(\alpha) = \sum_{i=0}^7 a_i \cdot \alpha^i$. La cinétique de réticulation de la résine époxy a été précédemment caractérisée dans les travaux de Bailleul [1] et est implémentée dans le modèle numérique afin de modéliser l'avancement du changement de phase de la matière. Le temps d'inhibition de la réaction chimique, qui dépend de l'histoire thermique de la pièce, est également pris en compte.

Les conditions aux limites considérant les évolutions de température imposées sur les deux surfaces inférieure et supérieure de l'échantillon sont écrites sous la forme suivante :

$$T(x = 0, t) = T_1(t) \quad \forall t > 0 \quad (5)$$

$$T(x = e, t) = T_2(t) \quad \forall t > 0 \quad (6)$$

Les conditions initiales du problème thermique sont les suivantes :

$$T(x, t = 0) = T_{Initiale} \quad \forall x \in [0; e] \quad (7)$$

$$\alpha(x, t = 0) = 0 \quad \forall x \in [0; e] \quad (8)$$

3.2. Fonction objectif

La résolution du problème inverse consiste à estimer les valeurs de la conductivité thermique qui minimisent l'écart entre les mesures expérimentales et les résultats numériques. Cet écart est représenté par une fonction objectif qui est décrite par l'équation suivante :

$$J = \frac{1}{t} \sqrt{\sum_{i=1}^t (T_{i,Expérimentale}(\lambda) - T_{i,Numérique}(\lambda))^2} \quad (9)$$

Avec t le nombre de pas de temps et λ l'ensemble des conductivités thermiques à identifier.

3.3. Les inconnus du problème thermique

L'objectif principal de cette méthode inverse est d'identifier l'évolution de la conductivité thermique en fonction de deux champs couplés qui sont la température T et le degré d'avancement de la réticulation α . De cette façon, les conductivités thermiques correspondantes aux combinaisons possibles de température et du degré d'avancement sont regroupées dans la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_m \end{bmatrix} \begin{pmatrix} T_1 & T_2 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & T_l \\ \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{1l} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{2l-1} & \lambda_{2l} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \lambda_{m1} & \lambda_{m2} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{ml-1} & \lambda_{ml} \end{pmatrix} \quad (10)$$

La matrice est définie par l niveaux de température et m niveaux de α . La conductivité thermique est alors calculée par une double interpolation linéaire, en fonction de T et α , basée sur les valeurs de la matrice 10.

De plus, les états crue et cuit de la résine sont pris en compte étant donné que la réaction de réticulation débute durant la montée en température et que la résine est cuite durant son refroidissement (Section 2.2.). En effet, la résine à l'état crue et cuit possède un degré d'avancement fixe : $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$ respectivement. La conductivité thermique est alors uniquement dépendante de la température et est calculée par une interpolation linéaire en fonction de cette dernière.

3.4. Algorithme d'optimisation

L'algorithme d'optimisation a pour rôle d'ajuster les valeurs de la conductivité thermique jusqu'à ce que la fonction objectif satisfait un critère prédéfini. L'algorithme adéquat à la résolution du problème inverse est un algorithme hybride combinant une méthode stochastique avec une méthode déterministe. En premier lieu, le calcul d'identification est lancé avec l'algorithme génétique qui est capable de traiter des problèmes complexes, non-linéaires et ayant un grand nombre d'inconnus [11]. Cet algorithme, inspiré de la théorie d'évolution de Darwin, converge vers un minimum global et son aspect stochastique évite d'être piégé dans un minimum local. Les valeurs identifiées par l'algorithme génétique sont ensuite implémentées en tant que valeurs initiales dans la méthode du point intérieur [12]. La robustesse de cette méthode d'identification est d'abord validée à l'aide de signaux synthétiques, simulés à partir du modèle numérique, auxquels un bruit représentatif du bruit de mesure expérimentale a été ajouté.

4. Résultats et discussion

4.1. Identification de la conductivité thermique de la résine crue et cuite

En premier lieu, les mesures de température dans la matière sont implémentées dans la méthode inverse afin d'identifier l'évolution de la conductivité thermique de la résine à l'état crue et cuit. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 1 ainsi que les barres d'erreur associées à l'identification. Il est observé que la conductivité thermique du matériau composite évolue linéairement en fonction de la température. Il est également remarqué une augmentation importante de la conductivité thermique à l'état cuit par rapport à l'état crue. En effet, de l'air subsiste entre les plis à l'état crue limitant ainsi la conduction du flux thermique. En outre, la réaction de réticulation engendre une baisse de la viscosité et par la suite une bonne imprégnation des plis. Le déboulage comble alors les vides entre les plis conduisant ainsi à l'augmentation de la conductivité thermique.

4.2. Identification de la conductivité thermique durant la réticulation de la résine

Les mesures de température durant la réticulation de la résine sont utilisées pour identifier l'évolution de la conductivité thermique en fonction de T et α . Les résultats obtenus sont évalués par l'intermédiaire des résidus de température calculées à partir de la matrice de conductivité thermique issue de la méthode inverse et de la loi de mélange traditionnelle (Figures 2 et 3). Il est noté que la loi de mélange implémentée dans le modèle numérique est basée sur les conductivités thermiques des états crue et cuit identifiées dans la section précédente (Section 4.1.). En comparant chacun des profils numériques avec la mesure expérimentale au cœur de la matière, il est remarqué que le résidu de température est radicalement amplifié dans le cas où la loi de mélange est adoptée. Cette constatation souligne le fait que la conductivité thermique n'est pas une propriété extensive et son évolution ne peut être modélisée par une loi de mélange classique.

L'évolution de la conductivité thermique durant le passage de l'état crue à l'état cuit est représentée sur la Figure 4 et comparée avec la loi de mélange classique. Une erreur relative de $\pm 10\%$ est ajoutée aux valeurs identifiées de la conductivité thermique, afin de prendre en compte les effets des potentielles incertitudes sur les paramètres supposés connus et des bruits de mesure expérimentaux [9].

En premier lieu, il est remarqué que les valeurs de conductivité thermique identifiées sont supérieures aux valeurs calculées à partir de la loi de mélange. Cette augmentation de la conduc-

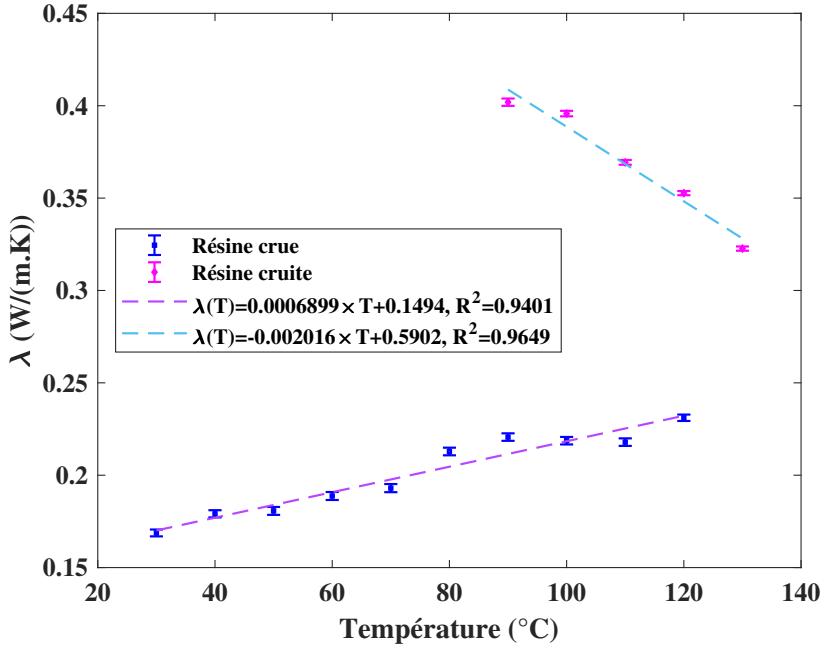


Figure 1 : Conductivité thermique de la résine époxy à l'état crue et cuit

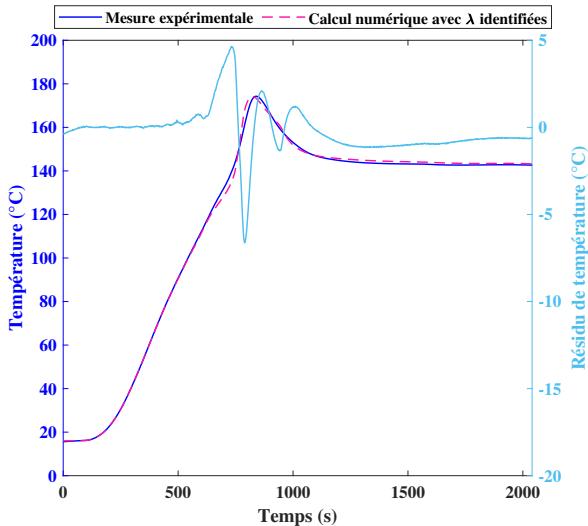


Figure 2 : Profil de température calculé à partir des conductivités thermiques issues de la méthode inverse

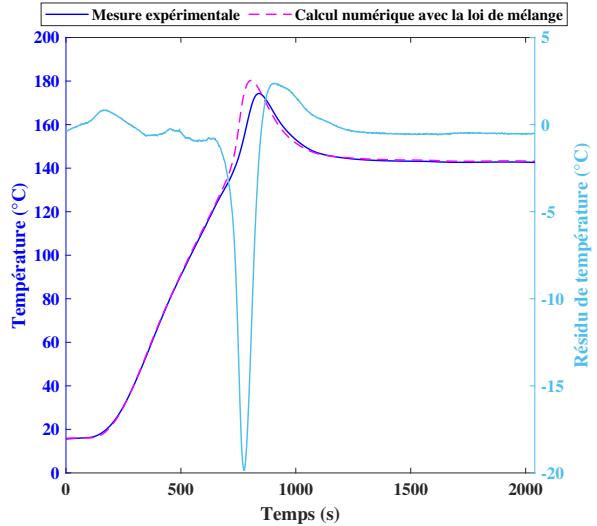


Figure 3 : Profil de température calculé avec la conductivité thermique implémentée sous forme d'une loi de mélange

tivité thermique peut être générée par la formation du réseau macromoléculaire tridimensionnel qui favorise le libre parcours moyen des phonons qui sont les transporteurs calorifiques principaux au sein des polymères [13]. En effet, la structure du polymère ainsi que l'arrangement des chaînes moléculaires ont un impact primordial sur la conduction du flux thermique dans la matière. Le changement de la structure est alors un phénomène incontournable durant le changement de phase de la matière et son effet n'est pas pris en compte par la loi de mélange.

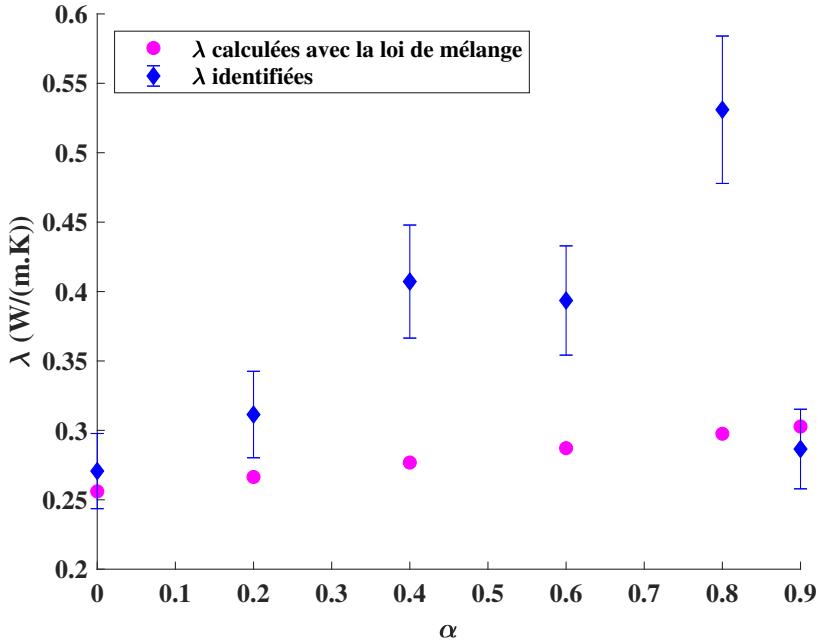


Figure 4 : Evolution de la conductivité thermique du composite durant la réticulation de la résine époxy

Il est noté que les valeurs de conductivité thermique estimées au début et à la fin de la réticulation sont en accord avec les valeurs identifiées pour une résine crue et cuite. L'augmentation rapide de la conductivité thermique pour un degré d'avancement α autour de 0,8, suivie de sa diminution en fin de réticulation, reste néanmoins une problématique à interpréter. La compréhension de cette variation nécessite la connaissance des phénomènes physiques microscopiques ayant lieu durant la réticulation et impactant la conduction du flux thermique. Par ailleurs, une identification devra être réalisée sur d'autres cycles de cuisson réalisés à plusieurs niveaux de température afin de comparer les aspects des profils de conductivité thermique identifiés.

5. Conclusion

Une méthode d'identification de la conductivité thermique durant la réticulation d'un composite à matrice thermodurcissable est présentée dans cet article. Cette stratégie développée permet d'identifier l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température et du degré de transformation de la matière sans imposer une forme de variation prédéfinie. Des mesures de température au coeur de la matière sont réalisées durant le cuisson d'un échantillon composite constitué de résine époxy et de fibres de verre. Un modèle numérique en différences finies est mis au point afin de simuler la réponse thermique de la matière durant la réaction de réticulation. Un algorithme d'optimisation hybride couplant une méthode stochastique avec une méthode déterministe est adopté afin de résoudre le problème complexe et non-linéaire. Une première identification de la conductivité thermique à l'état crue et cuit de la matière est réalisée à partir des mesures expérimentales. La méthode d'identification est par la suite appliquée sur la phase de transformation et il a été trouvé que le profil identifié permet de reproduire le profil de température mesuré avec une plus grande précision que la loi de mélange classique. Cette première constatation souligne le fait que la loi de mélange ne décrit pas fiablement l'évolution

de la conductivité thermique durant le changement de phase de la matière. Les travaux futurs visent à appliquer la méthode d'identification en variant les cycles de cuisson imposés au matériaux composites. Les différents profils obtenus devront alors être comparés afin de vérifier la validité des résultats et analyser les phénomènes physiques derrière les évolutions de conductivité thermique observées.

Références

- [1] Jean-Luc Bailleul. *Optimisation du cycle de cuisson de pièces épaisses en matériau composite. Application à un préimprégné résine époxyde/fibres de verre*. PhD thesis, Nantes, 1997.
- [2] Youssef Abou Msallem, F Jacquemin, N Boyard, A Poitou, D Delaunay, and S Chatel. Material characterization and residual stresses simulation during the manufacturing process of epoxy matrix composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 41(1) :108–115, 2010.
- [3] Yasir Nawab, Salma Shahid, Nicolas Boyard, and Frédéric Jacquemin. Chemical shrinkage characterization techniques for thermoset resins and associated composites. *Journal of Materials Science*, 48 :5387–5409, 2013.
- [4] Caitlin Duffner. *Experimental study of the pre-gelation behaviour of composite prepreg*. PhD thesis, University of British Columbia, 2019.
- [5] Laure Moretti, Bruno Castanié, Gérard Bernhart, and Philippe Olivier. Characterization and modelling of cure-dependent properties and strains during composites manufacturing. *Journal of composite materials*, 54(22) :3109–3124, 2020.
- [6] Mael Péron. *Mesure et modélisation des phénomènes de retraits anisotropes dans les matériaux composites durant leur mise en forme*. PhD thesis, Nantes, 2016.
- [7] Rima Sfar Zbed, Steven Le Corre, and Vincent Sobotka. Process-induced strains measurements through a multi-axial characterization during the entire curing cycle of an interlayer toughened carbon/epoxy prepreg. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 153 :106689, 2022.
- [8] Thomasz Jurkowski, Yvon Jarny, and Didier Delaunay. Estimation of thermal conductivity of thermoplastics under moulding conditions : an apparatus and an inverse algorithm. *International journal of heat and mass transfer*, 40(17) :4169–4181, 1997.
- [9] Rita Moussallem, Elissa El Rassy, Jalal Faraj, and Jean-Luc Bailleul. A method for identifying the temperature and relative crystallinity dependent thermal conductivity of thermoplastics during their crystallization. *International Journal of Thermal Sciences*, 206 :109309, 2024.
- [10] Rima Sfar Zbed. *Behavior of thermoset composites during the cure : measurement of process-induced Strains, characterization and modeling of the rheological behavior*. PhD thesis, Nantes Université, 2022.
- [11] John H Holland. Genetic algorithms. *Scientific american*, 267(1) :66–73, 1992.
- [12] Richard H Byrd, Jean Charles Gilbert, and Jorge Nocedal. A trust region method based on interior point techniques for nonlinear programming. *Mathematical programming*, 89 :149–185, 2000.
- [13] PARROTT JE and AD Stuckes. Thermal conductivity of solids. *Pion Ltd., London, UK*, 1975.