

Modélisation de la pyrolyse d'un matériau composite à fibres courtes orientées aléatoirement.

Jean LACHAUD^{1,*}, Nagi MANSOUR¹, Susan WHITE¹, Bernie LAUB¹, Jean-Marc BOUILLY²

¹NASA Ames Research Center, MS 230-2, Moffett Field, CA94035, USA

²Astrium Space Transportation, av. du Général Niox, F33165 St Médard en Jalles

*(auteur correspondant : jean.lachaud@gadz.org)

Résumé - L'introduction d'un modèle 2D axisymétrique permet une amélioration de la compréhension du comportement tridimensionnel des matériaux en cours de pyrolyse. Pour alimenter ce modèle, on effectue des changements d'échelle sur la structure fibreuse du matériau (loi de Darcy, cinétique effective de pyrolyse). Les résultats sont confrontés à l'expérience et les couplages entre les différents phénomènes physico-chimiques sont analysés.

Nomenclature

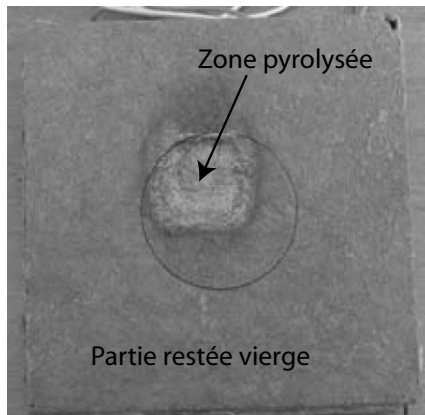
A	facteur pré-exponentiel, $kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	<i>Caractères grecs</i>	
c	chaleur spécifique, $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$	δ	variations
Ea	énergie d'activation, J	ϵ_i	fraction volumique de i
h	enthalpie spécifique, $J \cdot kg^{-1}$	ρ	masse volumique, $kg \cdot m^{-3}$
k	tenseur de conductivité, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$		
K	tenseur de perméabilité, m^2	<i>Indices et exposants</i>	
M_g	masse molaire, $g \cdot mol^{-1}$	c	résine pyrolysée
P	pression, Pa	g	phase gazeuse
\dot{q}	flux par unité de surface, $W \cdot m^{-2}$	p	phase pyrolysable (résine)
r, z	coordonnées cylindriques, m	s	phase solide (fibre et résine)
R	constante des gaz parfaits, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	v	matériau vierge
T	température, K	$conv$	convection
t	temps, s	rad	rayonnement
v	vitesse des gaz de pyrolyse, $m \cdot s^{-1}$	UV	ultraviolet

1. Introduction

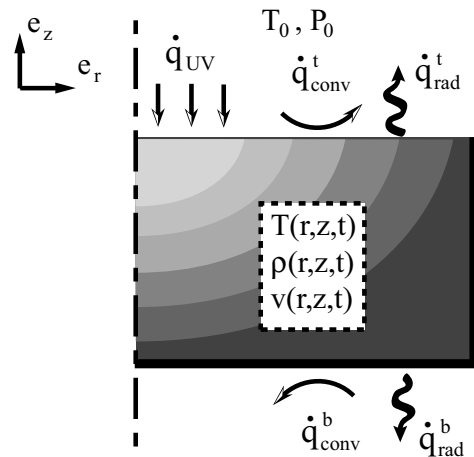
Lors de l'entrée atmosphérique d'un véhicule spatial, la paroi de son bouclier thermique peut atteindre plusieurs milliers de degrés, conduisant en surface à de l'ablation par gazéification [1] (éventuellement précédée par une phase de fusion pour les matériaux à base de silice) et à la propagation d'un flux de chaleur vers le cœur de la structure. Divers matériaux ablatifs à fibres courtes orientées aléatoirement et partiellement imprégnées par une résine polymère sont utilisés comme protections thermiques (AQ60 pour *Huygens*, Aleastrasil pour l'*Atmospheric Reentry Demonstrator*). Dans le cas de ces matériaux, un front de pyrolyse (dégradation de la résine) couplé au flux de chaleur se déplace de la surface vers le cœur de la structure. Selon la perméabilité du matériau, les gaz de pyrolyse s'échappent librement vers la surface, ou créent une surpression locale significative pouvant diminuer la cinétique chimique de la pyrolyse, ou augmenter la conductivité thermique effective. Cette étude vise à améliorer la compréhension du comportement intrinsèque des matériaux en cours de pyrolyse via une analyse des couplages entre les différents phénomènes physico-chimiques.

2. Problème étudié

Pour simuler une entrée dans l'atmosphère de Titan, un échantillon de matériau ablatif a été soumis à un flux de chaleur radiatif ultraviolet sous un balayage d'azote [2]. Les lampes UV utilisées émettent un faisceau gaussien qui chauffe la surface de l'échantillon de façon hétérogène (figure 1-a). La réponse interne du matériau sur l'axe central du faisceau n'a pas pu être correctement simulée en utilisant un modèle 1D [2]. Afin d'analyser les effets tridimensionnels, on se propose de résoudre un modèle 2D axisymétrique (figure 1-b).



a) Vue de dessus d'un échantillon après un test UV ($1,5 \text{ MW/m}^2$ au maximum d'intensité)



b) Cellule d'étude 2D axisymétrique (vue en coupe)

Figure 1 : Visualisation et schématisation du problème étudié

Le matériau utilisé de cette étude est l'AQ60, dont la porosité est de 84%. Sa préforme est un feutre fait de fibres courtes de silice (diamètre : $9 \mu\text{m}$, longueur : 0.5 mm) aléatoirement réparties, mais parallèles à la surface [3] (figure 2-a). Les fibres sont enrobées dans une matrice de résine phénolique d'une épaisseur de $1.2 \mu\text{m}$ en moyenne. Les proportions volumiques de fibres et de matrice sont respectivement de 10% et 6% [3].

3. Modèle de pyrolyse macroscopique

Le nombre de Péclet local étant faible dans le cas étudié (porosité élevée, vitesse des gaz de pyrolyse faible), l'équilibre thermique local entre les phases solides et gazeuses peut être considéré [4]. Dans le matériau, le transfert de masse est conductif (matériau et gaz), radiatif (matériau) et convectif (gaz de pyrolyse de vitesse \mathbf{v}_g). Le rayonnement peut être localement linéarisé en utilisant l'approximation de Rosseland (matériau supposé optiquement épais) [5]. Conduction et rayonnement sont alors modélisés par une conductivité équivalente \mathbf{k} . La pyrolyse étant endothermique, un terme puits est pris en compte dans l'équation de la chaleur, qui, sous les hypothèses ci-dessus, s'écrit :

$$(\epsilon_g \rho_g c_g + \epsilon_s \rho_s c_s) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{k} \cdot \nabla T) - \epsilon_g \rho_g c_g \mathbf{v}_g \cdot \nabla T + \delta h_p \frac{\partial \epsilon_p \rho_p}{\partial t} \quad (1)$$

Dans le référentiel de la phase solide (fibre, matrice), l'équation de masse s'écrit :

$$\frac{\partial \epsilon_g \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \mathbf{v}_g) = -\frac{\partial \epsilon_p \rho_p}{\partial t} \quad (2)$$

avec $\rho_g = PM_g/RT$, selon la loi des gaz parfaits.

Le nombre de Reynolds dans le milieu poreux étant faible, l'équation de la quantité de mouvement peut être homogénéisée en une loi de Darcy [4] :

$$\epsilon_g \mathbf{v}_g = -\frac{\mathbf{K}_g}{\mu_g} \cdot \nabla p_g \quad (3)$$

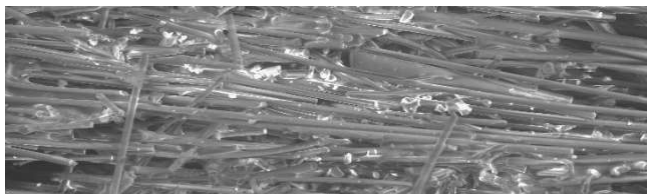
Une loi d'Arrhenius permet de modéliser la cinétique de pyrolyse de la résine [6] :

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} = -(\rho_p - \rho_c) AT \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (4)$$

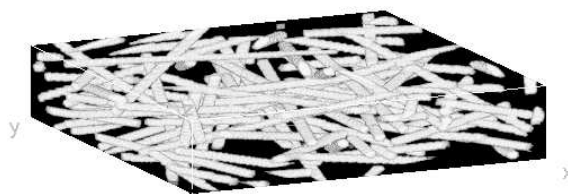
Les conditions limites en température sont obtenues en résolvant l'équilibre des flux à la paroi (faisceau UV gaussien vers l'échantillon, convection de l'azote, conduction dans l'échantillon, rayonnement de l'échantillon vers l'extérieur). La pression est la pression atmosphérique sur la face supérieure. L'échantillon est étanché sur les côtés et sur la face inférieure (flux de masse nul).

4. Analyse multiéchelle

Les équations macroscopiques doivent être alimentés par des données expérimentales. Dans l'état actuel des connaissances, la détermination de trois données pose particulièrement problème : la loi de pyrolyse, la perméabilité effective et la conductivité effective.



a) Observation au microscope électronique à balayage



b) Reproduction par tirage aléatoire de fibres puis dilatation (résine)

Figure 2 : Visualisation de l'architecture fibreuse

La façon de déterminer la loi de pyrolyse macroscopique est actuellement l'objet de nombreuses discussions. Les lois sont obtenues en analyse thermogravimétrique (ATG) sur des échantillons cubiques de résine pure de tailles millimétriques à centimétriques. Dans le cas du test UV, la vitesse locale de montée de température peut atteindre $1000 K/min$. Les expériences ATG montrent que la cinétique de pyrolyse peut diminuer significativement avec l'augmentation de la vitesse de montée en température pour des vitesses supérieures à $10 K/min$ [6]. Deux explications à cette limitation cinétique peuvent être avancées : difficulté de la conduction de chaleur dans l'échantillon, difficulté d'expulsion des gaz de pyrolyse qui créeraient une surpression locale entraînant un déplacement de l'équilibre thermodynamique chimique. Ce problème a été modélisé en 1D (équations (1), (2) et (3)). Une vitesse de montée en température constante est imposée à la surface de l'échantillon.

La résolution (par éléments finis avec FlexPDE ; www.pdesolutions.com) pour un échantillon de résine pure de 1 cm montre qu'un gradient thermique apparaît pour des vitesses de montée en température de l'ordre de 10 K/min (en accord avec [6]). Pour des échantillons de taille millimétrique, le gradient thermique n'apparaît que pour des vitesses de montées en température supérieures à 100 K/min ; la pression locale augmente également significativement. Dans le cas de l'AQ60, à l'échelle microscopique, l'épaisseur de la résine n'est cette fois que de l'ordre du micromètre, ce qui garantit, même pour des rampes de 1000 K/min , une température homogène et une surpression négligeable. En conclusion, cette étude préconise l'utilisation des lois ATG expérimentales obtenues dans les conditions les plus proches de l'équilibre (montées en température les plus faibles), pour la modélisation des matériaux comme l'AQ60 dans lesquels l'enrobage de résine est micrométrique, même pour des vitesses de montée en température locale de 1000 K/min .

Mesurer la perméabilité effective est vite fastidieux et coûteux, car la perméabilité dépend de l'état de pyrolyse du matériau. Il faudrait préparer une dizaine d'échantillons, pyrolysés à des températures s'échelonnant entre la température ambiante et 1200°C , température de fin des réactions de pyrolyse. D'autre part, le matériau pyrolysé présente une tenue mécanique assez mauvaise (friable) qui rend difficile toute manipulation. L'alternative est d'évaluer la perméabilité par le calcul. La relation semi-empirique de Kozeny-Carman permet une évaluation de l'ordre de grandeur de la perméabilité pour les matériaux fibreux, mais la détermination précise de la constante de Kozeny, qui dépend de l'organisation du réseau fibreux, reste un problème majeur [7]. Les moyens de calculs permettent aujourd'hui de résoudre directement les équations de Navier-Stokes en 3D dans un volume élémentaire représentatif composé d'une centaine de fibres. La première étape est la reproduction numérique d'un matériau modèle en 3 dimensions à l'échelle microscopique (fibres, résine) à partir d'images de microscopie électronique à balayage (figure 2-b). Les calculs d'écoulement dans la structure 3D sont en cours de développement. En attendant les résultats 3D, la même approche a été utilisée en 2D et résolue par éléments finis (figure 3). Compte tenu d'une diminution de volume de 50% de la résine pyrolysée, la perméabilité effective s'échelonne entre $1.6 \cdot 10^{-11}\text{ m}^2$ pour le matériau vierge et $2 \cdot 10^{-11}\text{ m}^2$ pour le matériau totalement pyrolysé. Cela correspond à une constante de Kozeny d'environ 12, en accord avec les ordres de grandeur de la littérature [7].

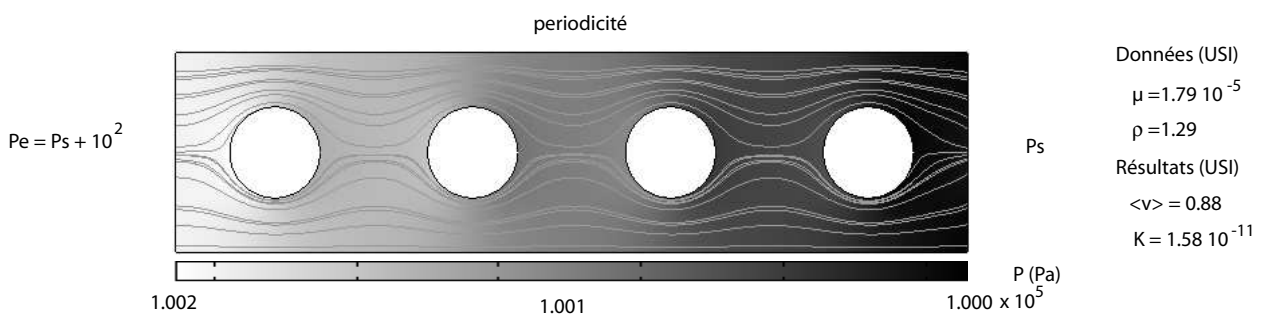


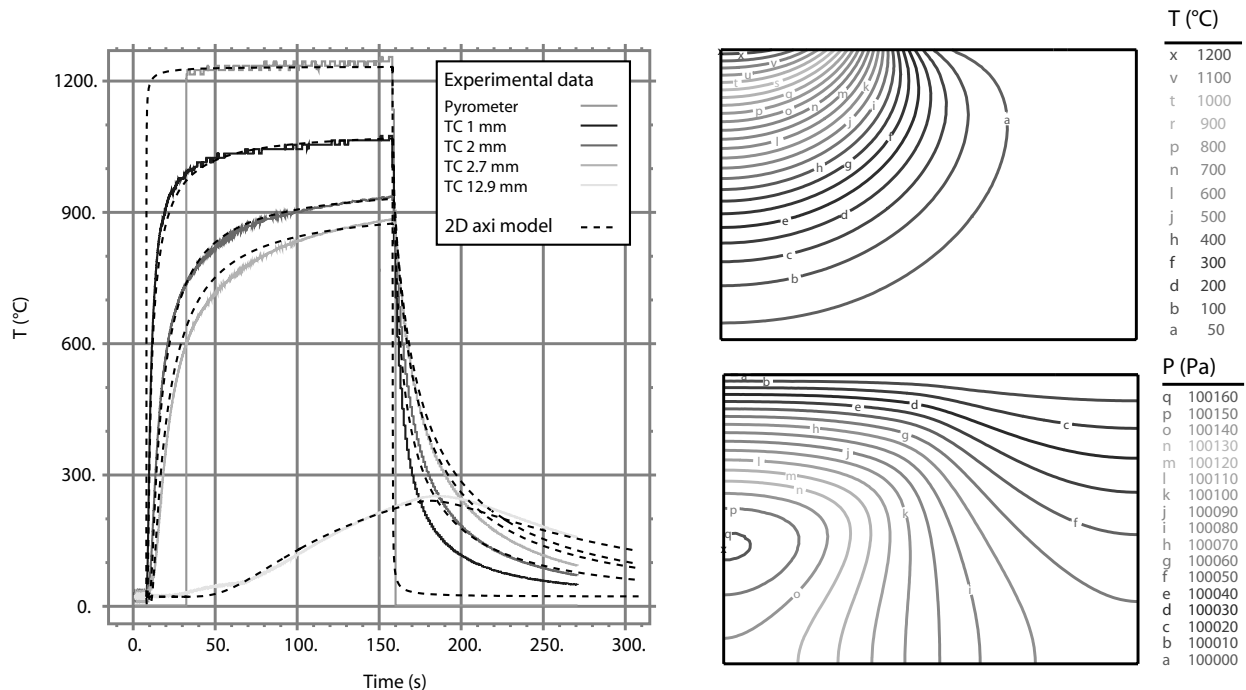
Figure 3 : Evaluation de la perméabilité effective de l'AQ60 vierge par éléments finis.

La détermination de la conductivité thermique effective par changement d'échelle est difficile. Dans le cas de la conduction pure, ce travail a déjà été abordé dans les matériaux non poreux et montre une excellente précision [8]. Cependant, pour les matériaux poreux, le couplage avec le rayonnement (important à partir 500°C) n'est pas encore résolu. Une solution est de linéariser le transfert radiatif sous l'hypothèse de Rosseland [5]. Cela est d'autant moins correct que le matériau est poreux et que les gradients thermiques sont élevés, mais permet de supposer l'existence d'une

conductivité équivalente au sens de Fick. Ensuite, une mesure expérimentale de cette conductivité à l'échelle macroscopique reste pour l'instant la seule méthode fiable. La conductivité effective a été déterminée par méthode inverse en utilisant le modèle présenté section 3. Connaissant la température de surface, la réponse dynamique expérimentale d'un thermocouple situé assez profond dans le matériau (TC 12.9 mm de la figure 4-a) est approchée par variation de la loi de la conductivité en fonction de la température. (La capacité calorifique du matériau est déterminée par calorimétrie.) L'application de cette méthode en 2D axisymétrique permet à l'aide d'un moyen simple et économique d'obtenir une donnée qui est actuellement déterminée au prix d'expériences difficiles et coûteuses.

5. Confrontation expérience/modèle

Des thermocouples dont l'influence thermique est négligeable (diamètre 0.1 mm) ont été placés horizontalement dans l'échantillon représenté figure 1-a afin de suivre au mieux les isothermes. La position axiale des thermocouples déterminée par rayon X est reportée figure 4-a. Le modèle macroscopique décrit section 3 a été résolu par éléments finis (FlexPDE ; www.pdesolutions.com), sur la cellule 2D axisymétrique représentée figure 1-b. On note un bon accord avec l'expérience. Comme représenté sur la carte des contours de température (figure 4-b), l'effet 3D joue le rôle d'un puits de chaleur sur l'axe (un partie du flux étant consommée pour chauffer l'échantillon dans la direction radiale). La pyrolyse joue ici un rôle mineur dans l'augmentation de pression dans le milieu poreux (figure 4-b). Cependant, ce phénomène est important en conditions réelles, car, la pression étant alors très faible, les gaz de pyrolyse multiplient par 10 la pression locale, influençant en particulier le transfert des gaz oxydant en superficie (ablation). Pour l'AQ60, l'effet endothermique de la pyrolyse sur la réponse thermique est négligeable ; cela s'explique facilement par la faible fraction massique de résine contenue dans le réseau fibreux.



a) Réponse des thermocouples : comparaison expérience/modèle

b) Contours de température et de pression

Figure 4 : Résultat de simulation et comparaison à l'expérience

6. Conclusion

Un modèle macroscopique de pyrolyse a été résolu en coordonnées cylindriques pour modéliser une expérience permettant de simuler une rentrée atmosphérique sur Titan (rayonnement UV, azote). Le modèle macroscopique a été en partie alimenté par des données issues d'une analyse de l'architecture du matériau à l'échelle microscopique. On a montré que du point de vue physique, la pyrolyse à une vitesse de montée en température de 1000 K/min d'une fine couche de résine disposée sur une fibre était équivalente à une pyrolyse à 10 K/min d'un échantillon centimétrique de résine pure en analyse thermogravimétrique. La perméabilité effective du matériau a été déterminée par simulation numérique à partir d'une modélisation 2D de l'architecture fibreuse (loi de Darcy). L'approche 3D analogue est en cours. A l'échelle macroscopique, une méthode inverse de détermination de la conductivité thermique à haute température a été développée. Elle permet d'obtenir la loi de la conductivité en fonction de la température en se basant sur la réponse dynamique d'un thermocouple situé au coeur de l'échantillon, tandis que ce dernier est soumis à un flux de chaleur sur une de ses faces. Les résultats du modèle macroscopique de pyrolyse, obtenus à partir de ces données, se montrent en bon accord avec l'expérience.

Remerciements

Les auteurs remercient la NASA pour la bourse de postdoctorat de Jean Lachaud, qui souhaite également remercier Jean-Marc Goyhénèche, Jean-François Epherre et Eric Arquis pour des discussions, certes anciennes, mais fort utiles à ce travail.

Références

- [1] J. Lachaud, Y. Aspa, G. L. Vignoles, and J.-M. Goyhénèche. Modélisation 3D de l'ablation thermo-chimique des composites C/C. In *Congrès Français de Thermique*, volume 1, pages 125–130, Île de Ré, France, 16-19 May 2006. SFT.
- [2] B. Laub, S.M. White, and J.-M. Bouilly. UV radiation testing of the Huygens probe thermal protection material. In *4th International Symposium on Atmospheric Reentry Vehicles and Systems*, Arcachon, France, March 2005.
- [3] C. Loupias, J.M. Sibeaud, and P.L. Hereil. Hypervelocity impacts of orbital debris on an advanced heat shielding material : comparison of ouranos computations to experimental results. *Int. J. Impact Engng*, 20 :545–556, 1997.
- [4] N. Puiroux, M. Prat, and M. Quintard. Non-equilibrium theories for macroscale heat transfer : ablative composite layer system. *International Journal of Thermal Sciences*, 43 :541–554, 2004.
- [5] S. Bories and M. Prat. Transferts de chaleur dans les milieux poreux. *Techniques de l'ingénieur*, B(8250) :1–33, 1996.
- [6] K. A. Trick, T. E. Saliba, and S. S. Sandhu. A kinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon*, 35(3) :1509–1515, 1996.
- [7] X. Chen and T. D. Papathanasiou. On the variability of the kozeny constant for saturated flow across unidirectional disordered fiber arrays. *Composites : Part A*, 37 :836–846, 2006.
- [8] C. Lorrette. *Outils de caractérisation thermophysique et modèles numériques pour les composites thermostructuraux à haute température*. PhD thesis n°3364, Université Bordeaux I, 2007.