

Caractérisation thermique d'un matériau composite thermoplastique

Philippe Reulet^{1*}, Morgane Veca¹

¹ Onera/DMPE, Université de Toulouse, 31055 Toulouse, France

*(auteur correspondant : philippe.reulet@onera.fr)

Résumé – Les travaux présentés concernent la caractérisation des propriétés thermiques d'un matériau composite thermoplastique. Un modèle de dégradation thermique basé sur trois réactions est proposé. Les paramètres des lois d'Arrhenius associées à ces réactions sont identifiés par des essais ATG/DSC. Les propriétés thermo-optiques sont mesurées. Enfin les propriétés thermophysiques sont identifiées en fonction de la température, pour deux stratifications : unidirectionnelle et quasi-isotope. Ces mesures n'ont pu être réalisées que dans l'état vierge du matériau et devraient être complétées par la caractérisation de l'état dégradé.

Nomenclature

A	facteur pré-exponentiel, s^{-1}	n	ordre de la réaction, –
C_p	capacité calorifique, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	T	température, $^{\circ}C$
E_A	énergie d'activation, $J \cdot mol^{-1}$	t	temps, s
k	conductivité thermique, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Y	fraction massique, –
l	dimensions échantillon, m	<i>Indices et exposants</i>	
MLR	Mass Loss Rate, s^{-1}	0	initial
m	masse échantillon, g	x, y	directions dans le plan de l'échantillon
μ	facteur massique produit de la réaction, –	z	direction suivant l'épaisseur

1. Introduction

Le comportement ou réaction au feu des matériaux aéronautiques est étudié dans le but de la certification des structures pour les applications avion ou moteur. L'apparition de matériaux composites a permis de développer de nouvelles structures plus légères. Il est alors nécessaire de comprendre les phénomènes qui se produisent lorsque le matériau est soumis à un événement feu.

L'Onera travaille depuis de nombreuses années sur les méthodologies de caractérisation des propriétés thermiques des matériaux composites orthotropes [1][2][3]. Le protocole mis en œuvre pour cette caractérisation se décompose en deux étapes : propriétés thermochimiques et propriétés thermophysiques. Les propriétés thermochimiques sont identifiées à partir d'essais ATG/DSC (Analyse Thermo Gravimétrique/Differential Scanning Calorimetry) pour définir les réactions chimiques de dégradation du matériau en fonction de la température et obtenir les paramètres associés à ces réactions. Les propriétés thermophysiques sont identifiées par des essais sur le banc BLADE-HT développé à l'Onera dans le cadre du projet PHYFIRE2. Il s'agit de déterminer le tenseur de conductivités thermiques et la capacité calorifique en fonction de la température et en fonction de l'état de dégradation du matériau. Pour cela deux séries d'essais doivent être réalisées : d'une part avec le matériau vierge (résine + fibres) et d'autre part avec le matériau dégradé (char + fibres). L'obtention des échantillons dans l'état dégradé, nécessaires pour ces caractérisations, passe par des essais dans un four de calcination à température constante : le protocole est défini à partir de simulations basées sur le modèle thermochimique. Cette méthodologie a été appliquée précédemment à la caractérisation d'un matériau composite utilisé dans le domaine spatial [4].

Les propriétés identifiées lors de ces essais permettent ensuite de remonter aux propriétés de chaque constituant (résine et char) en se basant sur les propriétés des fibres données dans la littérature. Lors des simulations numériques avec le code MODETHEC [5], les propriétés locales sont recalculées à partir des propriétés de chaque constituant, de la température et de l'état de dégradation locale du matériau.

Il existe de nombreuses méthodes de caractérisation de la dégradation thermique de matériaux, qui s'appuient généralement sur des essais ATG. La difficulté réside dans l'identification du modèle et des paramètres des réactions mises en jeu. On peut citer un article récent qui développe une méthode automatisée [6]. Les matériaux composites renforcés par des fibres sont très divers, c'est pourquoi il est difficile de comparer les résultats obtenus à la littérature. On peut citer l'étude de Tranchard [7] qui met en œuvre des méthodes différentes pour la caractérisation des propriétés thermophysiques d'un matériau renforcé avec les mêmes fibres que celles utilisées dans nos travaux.

2. Description des échantillons

Le matériau choisi est un composite thermoplastique pré-imprégné, de Toray Advanced Composites, à base de fibres de carbone T700GC de grammage 145 g/m^2 et de résine thermoplastique PAEK (PolyArylEtherKetone) à 34% en masse. Des plaques de dimensions $230 \times 125 \text{ mm}^2$ ont été fabriquées suivant deux types de stratifications pour obtenir des épaisseurs d'environ 2 mm : UniDirectionnel (UD) avec un empilement de 16 plis à 0° et Quasi-Isotrope (QI) avec un empilement de 16 plis à $0^\circ/+45^\circ/+90^\circ/-45^\circ$.

A partir de ces plaques, les échantillons aux dimensions adaptées aux bancs d'essais sont découpés par jet d'eau, moyen adapté aux matériaux composites stratifiés.

3. Cinétique de dégradation du matériau composite thermoplastique

Le modèle de dégradation du matériau est identifié à partir des mesures de perte de masse réalisées par l'ATG/DSC3+. Ces mesures sont ensuite post-traitées par le logiciel ADETHEC initialement développé dans le cadre de la thèse de V. Biasi [3]. Il permet de définir les constituants du matériau et les réactions de pyrolyse ou oxydation et d'identifier les paramètres des lois d'Arrhenius pour chaque réaction. Lors de ces essais, la DSC donne accès au flux de chaleur qui permet de calculer les chaleurs de réaction (exo/endothermiques) par intégration.

Les mesures ont été réalisées pour trois vitesses de chauffe (2, 5, 10 K/min), atmosphère inerte (azote) ou oxydante (air) et chaque condition est répétée au minimum trois fois. L'analyse des courbes expérimentales permet de définir un modèle de dégradation basé sur trois réactions (Figure 1). Chaque réaction de l'espèce R_j , qui crée le produit P_j , est modélisée par une loi d'Arrhenius pour définir la variation de la fraction massique de l'espèce R_j :

$$R_j \rightarrow \mu_j P_j + (1 - \mu_j) \text{Gaz}$$

$$\frac{dY_{Rj}}{dt} = -Y_{Rj_0} \cdot A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_{Aj}}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{Y_{Rj}}{Y_{Rj_0}}\right)^{n_j} \quad \text{avec } R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

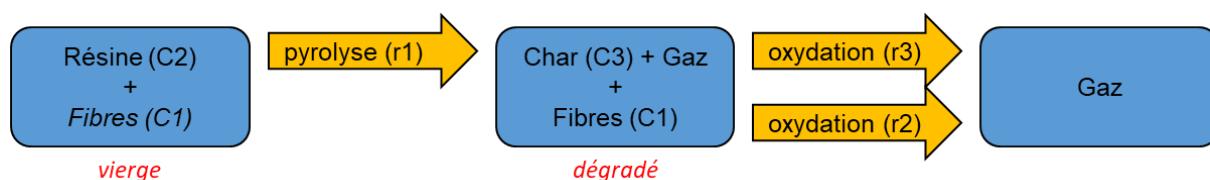


Figure 1 – Schéma du modèle de dégradation à trois réactions

La recherche des paramètres des lois d'Arrhenius $(\mu, A, E_A, n)_{j=1,r}$ est réalisée par le logiciel ADETHEC par minimisation des écarts quadratiques entre les mesures et les grandeurs calculées par le modèle, en prenant en compte la perte de masse (courbe m/m_0) et sa dérivée temporelle $MLR = d(m/m_0)/dt$. Les paramètres obtenus après optimisation sont présentés dans le Tableau 1. Pour une vitesse de chauffe de $10 K/min$, il est possible de calculer les températures d'activation des réactions r1, r2 et r3, qui sont respectivement 551, 676 et $598^\circ C$.

	Espèce	Y_0	Réaction	Réactant	Produit	μ	Oxydation	A	E_A	n
C1	Fibres	66%	r1	C2	C3	0,65	Non	$1,0^{E45}$	$7,50^{E5}$	2,0
C2	Résine	34%	r2	C1	-	0	Oui	$1,0^{E5}$	$1,48^{E5}$	0,5
C3	Char	0	r3	C3	-	0	Oui	$1,0^{E14}$	$2,83^{E5}$	1,6

Tableau 1 – Paramètres du modèle de dégradation du matériau composite thermoplastique

La comparaison entre les mesures et les résultats du modèle est tracée sur la Figure 2 en haut pour les essais avec balayage d'azote et en bas pour les essais avec balayage d'air, pour les trois vitesses de chauffe. Le modèle permet de bien reproduire les courbes de perte de masse des six essais sélectionnés, les écarts quadratiques sont inférieurs à 3,2%. Les écarts les plus importants sont dus à la perte de masse mesurée avec balayage d'azote pour des températures supérieures à $600^\circ C$, phénomène probablement dû à une oxydation avec une présence d'oxygène résiduelle ou générée par l'échauffement du matériau. Les courbes des dérivées de la perte de masse sont reproduites avec des écarts quadratiques plus importants, de l'ordre de 10%. Ces écarts sont principalement dus à un décalage des températures auxquelles les réactions s'activent, en fonction de la vitesse de chauffe, ce qui n'est pas parfaitement reproduit par le modèle.

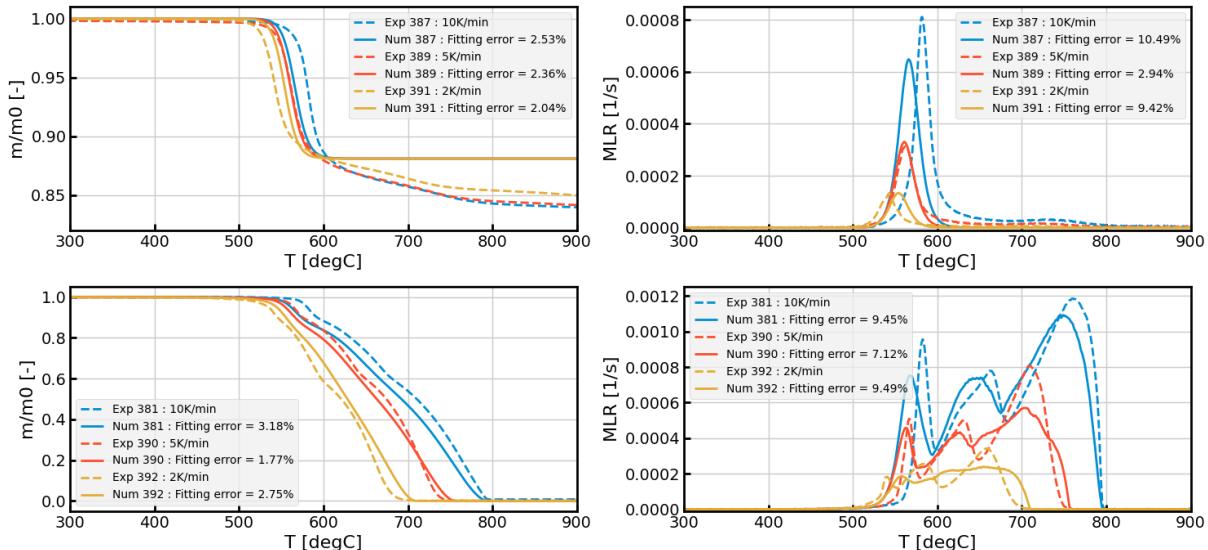


Figure 2 – Comparaison mesures ATG et calcul (haut : balayage azote, bas : balayage air)

Suite à l'identification du modèle de dégradation, il est nécessaire de faire l'estimation des enthalpies de réaction, en suivant la procédure expliquée dans [3]. Toutes les enthalpies de réaction sont calculées par ADETHEC par intégration des courbes de DSC, pour chaque vitesse de chauffe et pour chaque réaction. Le Tableau 2 donne les valeurs obtenues après optimisation.

Réaction	r1	r2	r3
Enthalpie [J/g]	2033	12795	13556

Tableau 2 – Enthalpies des réactions calculées par ADETHEC

4. Propriétés thermophysiques du matériau composite thermoplastique

Le montage BLADE-HT (Figure 3) permet de caractériser les propriétés thermophysiques de matériaux orthotropes. Il s'agit de caractériser simultanément la capacité calorifique et le tenseur de conductivité thermique en fonction de la température.

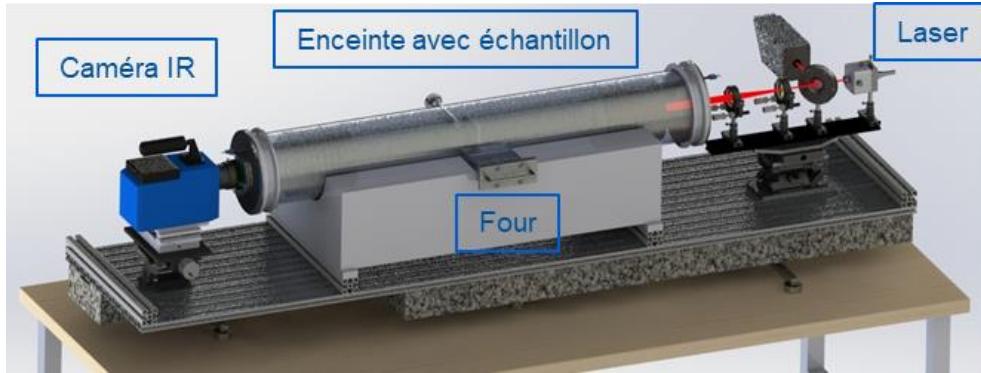


Figure 3 – Banc BLADE-HT

Seule la campagne de caractérisation du matériau composite thermoplastique vierge a pu être réalisée. En effet compte tenu de la proximité des températures d'activation des réactions de pyrolyse (r_1) et d'oxydation du char (r_3), il n'a pas été possible d'obtenir des échantillons à l'état dégradé. Pour cela il faudrait un four de calcination sous atmosphère inerte.

4.1. Emissivité du matériau

Les émissivités infrarouge et UV/visible sont obtenues à partir de mesures de réflectance hémisphérique à l'aide de deux spectromètres. Dans le spectre UV-visible (250 à 2500 nm), on utilise un spectromètre Lambda 1050 de Perkin-Elmer. Pour le spectre infrarouge (3,0 à 21 μm), on utilise un spectromètre Bruker-Equinox. L'incertitude de ces mesures est inférieure à 2%.

Les mesures sont réalisées sur 4 échantillons (2 UD et 2 QI), sur les deux faces des échantillons. Une mesure supplémentaire est effectuée en tournant un échantillon de 90° pour voir le possible effet de la direction des fibres dans la première couche du matériau. Les courbes d'émissivité spectrale de ces 9 mesures sont tracées sur la Figure 4. Ces courbes sont parfaitement superposables : aucun effet de la face de mesure ou du type d'empilement n'apparaît.

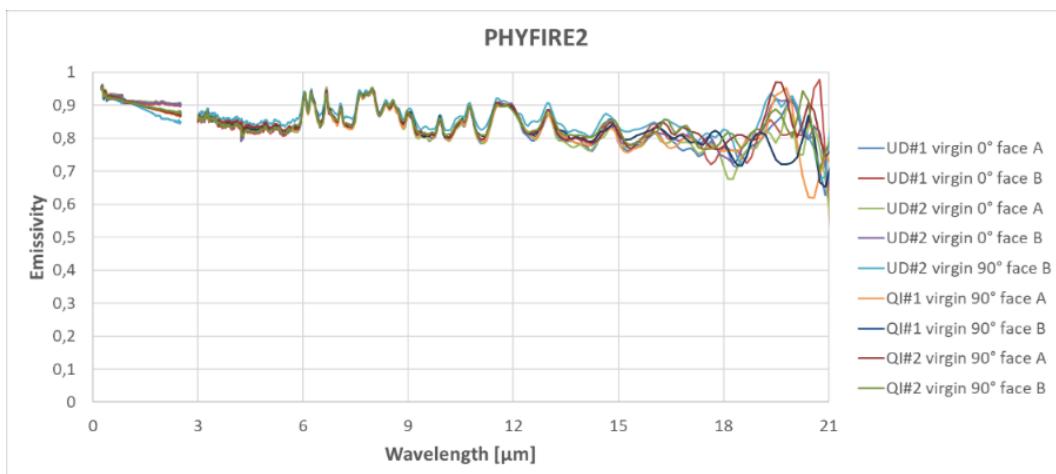


Figure 4 – Emissivité spectrale (matériau vierge)

A partir de la moyenne de ces courbes une émissivité spectrale moyenne est calculée. Les valeurs d'émissivité totales sont calculées en intégrant la loi de Planck pour chaque intervalle de longueurs d'ondes (Tableau 3). La première ligne correspond à l'absorptivité du matériau à la longueur d'onde du laser. Les courbes spectrales étant relativement plates, les émissivités totales sont très proches et relativement indépendantes de la température.

absorptivité laser (1080 nm)	0,91
infrarouge complet [3,0µm; 21µm]	0,84
caméra SC7650 MWIR [3,0µm; 5,1µm]	0,83

Tableau 3 – Emissivité totale (matériau vierge)

4.2. Mesure de la masse volumique et de la porosité ouverte

Avant les essais dans le banc BLADE-HT, il faut connaître la masse volumique du matériau. Le Tableau 4 donne les mesures des quatre échantillons dans l'état vierge (#1 & #2). Ils sont pesés (colonne « masse ») et mesurés (colonnes « lx », « ly », « Epaisseur ») afin de déterminer la masse volumique dimensionnelle du matériau (colonne « masse vol. (d) »). Dans un deuxième temps, quatre échantillons (#3 & #4) de plus petites dimensions sont également mesurés et pesés et ces grandeurs sont comparées à des mesures par pesée hydrostatique à l'alcool (colonne « masse vol. (p) ») qui permet également de caractériser la porosité ouverte des échantillons (colonne « porosité »).

#éch.	état	masse [g]	lx [mm]	ly [mm]	épaisseur [mm]	masse vol. (d) [kg/m ³]	masse vol. (p) [kg/m ³]	porosité [%]
QI#1	vierge	35,1630	100,20	100,25	2,20	1591	-	-
UD#1	vierge	35,4886	100,20	100,23	2,20	1606	-	-
QI#2	vierge	34,6428	100,20	100,20	2,20	1553	-	-
UD#2	vierge	35,3080	100,20	99,20	2,25	1579	-	-
QI#3	vierge	2,9284	30,19	30,20	2,11	1522	1526	0,1%
UD#3	vierge	3,1726	30,19	30,18	2,22	1568	1536	0,4%
QI#4	vierge	2,9032	30,18	30,19	2,07	1539	1533	1,1%
UD#4	vierge	3,2164	30,20	30,20	2,24	1574	1522	0,2%

Tableau 4 – Mesure de la masse volumique du matériau vierge

Il apparaît une variabilité des masses volumiques calculées à partir des mesures dimensionnelles : $\pm 3\%$ par rapport à la valeur moyenne. Ces écarts restent faibles et sont majoritairement dus à la variabilité de la méthode de fabrication des échantillons car l'incertitude de la mesure est évaluée à $\pm 1\%$. Les mesures par pesée hydrostatique confirment les valeurs précédentes avec un écart de $-1,4\%$ entre les valeurs moyennes des deux méthodes. Les valeurs de porosité mesurées sont très faibles et du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure : ces échantillons vierges peuvent donc être considérés non poreux.

4.3. Essais de caractérisation du flux laser

Avant toute campagne de caractérisation des propriétés thermiques d'un nouveau matériau, il est nécessaire de réaliser la caractérisation du flux laser servant à chauffer les échantillons.

Ces résultats ne sont pas présentés ici. Dans les conditions des essais de caractérisation, la puissance du laser est de 5 W. La densité du flux de chaleur présente une répartition gaussienne de maximum $23,3 \text{ kW/m}^2 \pm 5\%$ et de largeur à $1/e^2$ de 22,2 mm.

4.4. Protocole pour l'identification des propriétés thermophysiques

Pour chaque stratification, les essais sont réalisés avec deux échantillons différents pour vérifier la variabilité des résultats par rapport au procédé de fabrication. De plus les propriétés varient avec la température donc plusieurs niveaux de température sont nécessaires pour les identifier. Le choix des niveaux de température dépend de l'état de dégradation des échantillons : il faut garantir qu'aucune réaction n'ait lieu pendant ces essais de caractérisation. Enfin chaque essai est systématiquement répété trois fois pour vérifier la répétabilité des mesures.

Ensuite l'identification des propriétés thermiques est réalisée en trois étapes :

- étape 1 : processus d'optimisation avec chaque essai sous hypothèse de propriétés constantes, pour chaque palier de température ;
- étape 2 : sélection de l'essai dont les résultats sont les valeurs médianes parmi les trois essais de répétabilité, pour chaque palier de température ;
- étape 3 : processus d'optimisation avec des couples de deux essais sélectionnés à des niveaux de température successifs, sous hypothèse de propriétés variant linéairement avec la température.

L'étape 3 est nécessaire lorsque les propriétés thermiques varient fortement avec la température. En effet, lors des essais, la face avant des échantillons, soumise au flux laser, peut s'échauffer significativement donc les propriétés du matériau évoluent pendant l'essai. La prise en compte de ces variations nécessite donc de réaliser l'optimisation avec deux essais à des températures différentes et en prenant en compte la variation des propriétés avec la température.

4.5. Réalisation des mesures sur le matériau vierge

La campagne d'essais pour le matériau vierge comporte 48 essais :

- 2 échantillons pour chaque type de stratification (UD & QI)
- 4 niveaux de température (20, 80, 160, 240°C environ)
- 3 répétabilités pour chaque condition d'essais

La méthodologie suivie pour identifier les propriétés du matériau repose sur 3 étapes comme expliqué au paragraphe 4.4, ce qui conduit à un total de 60 processus d'optimisation. L'analyse des résultats montre que les 3 essais de répétabilité sont très proches : l'écart quadratique par rapport à leur moyenne est inférieur à 4% pour tous les points de mesure et tous les échantillons.

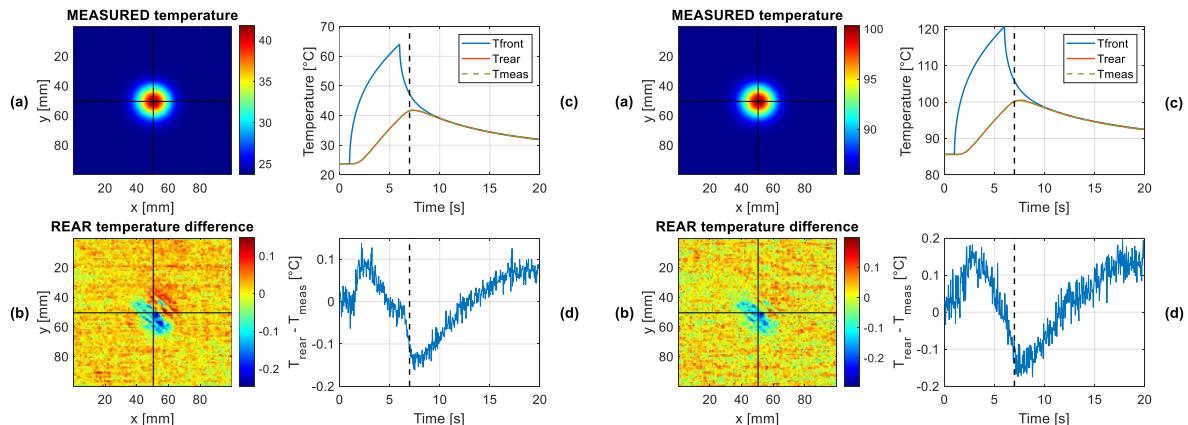


Figure 5 – Résultat de l'optimisation pour l'échantillon QI#2 (gauche 20°C, droite 80°C)

La Figure 5 présente un exemple de calcul en utilisant les propriétés optimales trouvées lors du processus d'identification de l'étape 3. La cartographie en haut à gauche (a) montre la température mesurée face arrière à l'instant $t = 7$ s. La cartographie en bas à gauche (b) montre la différence entre les températures calculée et mesurée, au même instant. Le graphe en haut à droite (c) présente les évolutions de la température en fonction du temps, au centre de l'échantillon : T_{front} face avant, T_{rear} face arrière, T_{meas} mesure. Enfin le graphe en bas à droite (d) présente l'évolution temporelle du résidu c'est-à-dire l'écart entre températures calculée et mesurée, au centre de l'échantillon, qui permet de vérifier la qualité de l'optimisation. Sur ces figures, on peut vérifier que les optimisations permettent de bien retrouver les températures mesurées, les écarts entre les températures calculées et les mesures sont du même ordre que le bruit de mesure. Les températures calculées montrent un fort échauffement sur la face avant exposée au laser (environ 40°C), ce qui montre bien la nécessité de réaliser l'étape 3 de la méthodologie détaillée précédemment. En effet un tel écart de température génère des variations des propriétés thermophysiques non négligeables.

Toutes les valeurs identifiées sont tracées sur les graphes de la Figure 6, en fonction de la température. Chaque segment représente les lois linéaires identifiées par les optimisations de l'étape 3 utilisant 2 essais. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le Tableau 5, en considérant la moyenne entre les deux échantillons de chaque type de stratification. Ces valeurs sont bien cohérentes avec la stratification des échantillons :

- capacité calorifique similaire entre les échantillons UD et QI
- conductivités dans le plan de l'échantillon k_x et k_y proches pour les échantillons QI et similaires à la moyenne des deux conductivités k_x et k_y des échantillons UD
- conductivité hors plan k_z similaire entre les échantillons UD et QI

Les écarts constatés sont tous inférieurs à 3%, ce qui reste inférieur à l'incertitude de l'estimation des propriétés évaluée à 5%.

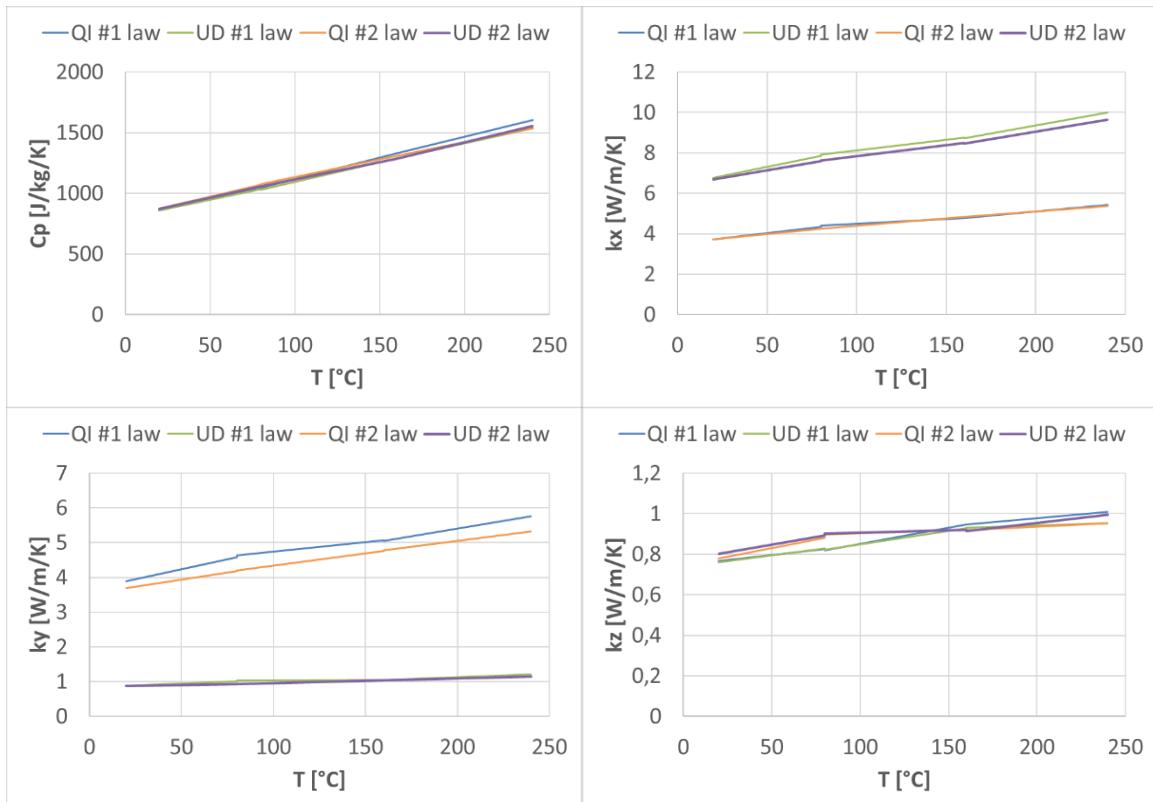


Figure 6 – Propriétés thermophysiques en fonction de la température (matériau vierge)

T °C	QI				UD			
	Cp J/kg/K	kx W/m/K	Ky W/m/K	kz W/m/K	Cp J/kg/K	kx W/m/K	ky W/m/K	kz W/m/K
20	867	3.71	3.78	0.77	856	6.70	0.88	0.78
80	1057	4.29	4.38	0.85	1038	7.71	0.97	0.86
160	1324	4.82	4.93	0.94	1291	8.66	1.04	0.93
240	1566	5.38	5.54	0.98	1537	9.80	1.17	0.97

Tableau 5 – Propriétés thermophysiques en fonction de la température (matériau vierge)

5. Conclusions

La méthodologie de caractérisation des propriétés thermiques a été appliquée à un matériau composite thermoplastique avec succès. Elle a ainsi permis de définir un modèle de dégradation thermochimique, de mesurer les propriétés thermo-optiques et d'identifier les propriétés thermophysiques en fonction de la température pour l'état vierge.

La température d'activation de la pyrolyse de la résine est nettement plus élevée que celle rencontrée pour les matériaux composites thermodurcissables étudiés précédemment. Cette température est proche de la température d'activation des réactions d'oxydation. Dans ces conditions, il n'a pas été possible d'obtenir des échantillons à l'état dégradé. Afin de finaliser ces travaux par la caractérisation du matériau à l'état dégradé, il sera nécessaire d'utiliser un four fonctionnant sous atmosphère inerte et de faire la campagne d'essais complète : propriétés thermo-optiques et thermophysiques.

Références

- [1] V. Plana, P. Reulet, P. Millan, « *Experimental Characterization of the Thermophysical Properties of Composite Materials by an Inverse Heat Conduction Method* », Journal of Composite Materials, Vol. 40, Issue 14, 2006 ; doi.org/10.1177/0021998305057433
- [2] P. Reulet, G. Leplat, « *Méthode inverse pour la détermination expérimentale des conductivités thermiques et de la capacité calorifique de matériaux orthotropes en fonction de la température* », Congrès SFT, Perpignan, 2011
- [3] V. Biasi, « *Modélisation thermique de la dégradation d'un matériau composite soumis au feu* », Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace (ISAE), 2014 ; hal.science/tel-01234928
- [4] N. Perron, « *Modélisation de la dégradation thermo-structurale des débris spatiaux durant la rentrée atmosphérique* », Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace (ISAE), 2022 ; hal.science/tel-04080310A
- [5] N. Dellinger, G. Leplat, C. Huchette, V. Biasi, F. Feyel, « *Numerical modeling and experimental validation of heat and mass transfer within decomposing carbon fibers/epoxy resin composite laminates* », Int. J. Thermal Sciences, Vol. 201, 2024 ; doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2024.109040
- [6] M.C. Bruns, I.T. Leventon, « *Automated fitting of thermogravimetric analysis data* », Fire and Materials, 45:406–414, 2021 ; doi.org/10.1002/fam.2849
- [7] P. Tranchard, F. Samyn, S. Duquesne, B. Estèbe, S. Bourbigot, « *Modelling Behaviour of a Carbon Epoxy Composite Exposed to Fire: Part I—Characterisation of Thermophysical Properties* », Materials, Vol. 10, Issue 5, 2017 ; doi.org/10.3390/ma10050494

Remerciements

Les travaux ont été réalisés dans le cadre du projet PHYFIRE2 qui a été cofinancé par la DGAC dans le cadre du Plan de Relance qui fait l'objet d'un refinancement par Nextgeneration EU.