

Calcul des paramètres physico-chimiques de la dégradation des matériaux composites avec une méthode d'optimisation.

Alexis COPPALLE*, Mohamad MRAD

Laboratoire CORIA

INSA de Rouen 76801 St Etienne du Rouvray

* (auteur correspondant : coppalle@coria.fr)

Résumé – Il existe des modèles permettant de réaliser la modélisation physico-chimique de la dégradation des polymères et des composites sous l'effet d'un flux thermique important. Le problème est que certains paramètres peuvent être difficilement mesurables. Mais on peut les déterminer en minimisant l'écart entre les valeurs calculées et mesurées de la perte de masse, qui se produit au cours d'un essai. Cette méthode est tout d'abord appliquée à un polymère simple et bien connu, le PMMA, et ensuite à un composite à fibres de carbone.

1. Introduction

Les matériaux composites, mélange de fibres et de résine, ont de bonnes performances, en termes de poids et à cause de leurs propriétés mécaniques. Cependant, ils se dégradent s'ils sont exposés à des flux thermiques importants, comme par exemple ceux d'une flamme ou d'un foyer d'incendie. Cette dégradation se fait en plusieurs étapes. Tout d'abord la résine subit une transition vitreuse puis une fusion conduisant à la pyrolyse de la matière, c'est-à-dire à l'émission de vapeurs combustibles qui mélangées à l'air peuvent facilement s'enflammer si une source d'ignition est disponible. Ces étapes se modélisent grâce à la résolution des équations de bilan de masse et de température au sein du matériau. Actuellement, plusieurs modèles 'open source' sont disponibles pour réaliser cette modélisation (Gpyro ou THERMAKIN, pour ne citer que les plus connus). Mais il faut connaître les paramètres physiques de chaque constituant de la matière, à savoir leur conductivité thermique, leur masse volumique et leur capacité calorifique. Il faut aussi tenir compte d'une cinétique de la dégradation, généralement représentée par une ou plusieurs relations d'Arrhenius. Tous ces paramètres ne sont pas forcément connus, surtout à la température de pyrolyse du composite. L'une des voies souvent explorée est de les optimiser en comparant les résultats d'un modèle de dégradation à des données expérimentales. La difficulté est que le nombre de paramètres à optimiser est important, pouvant être supérieur à 10. Il faut donc disposer d'une méthode d'optimisation efficace, robuste et globale. Dans ce travail, cette optimisation a été faite en utilisant la méthode 'Shuffled Complex Evolution (SCE)' de Duan [1], réputée assez efficace pour ce genre de problème. La modélisation de la dégradation a été faite grâce au modèle THERMAKIN développé par Stoliarov [2]. La fonction cout qui est minimisée est calculée sur la perte de masse expérimentale du matériau, quand il est soumis à un flux thermique. Les principes généraux de la méthode d'optimisation SCE seront brièvement expliqués. Ensuite, le modèle de dégradation thermique utilisé, THERMAKIN, est présenté afin de montrer les paramètres physiques qui seront déterminés. Un matériau plastique non fibré, le PMMA, a été analysé car ses propriétés ont été souvent étudiées. La comparaison des paramètres optimisés à des valeurs expérimentales disponibles montre la faisabilité de la démarche si on considère 7 paramètres. Les résultats pour un composite à fibre de carbone sont ensuite montrés. La discussion portera sur l'efficacité de la méthode SCE et la sensibilité de la méthode d'optimisation à chaque paramètre.

2. ‘Shuffled Complex Evolution’

La détermination de paramètres par une méthode d’optimisation consiste à rechercher le minimum d’une fonction cout, dépendant des paramètres recherchés. Mais la démarche n’est pas forcément fiable si le problème est mal posé ou difficile si le nombre de paramètres est grand. Le temps de calcul peut être long si il faut appeler souvent le modèle physique [1]. De plus une convergence vers un minimum local est possible donnant une solution dégradée. Il existe plusieurs approches qui permettent de résoudre cette difficulté. Il n’est pas question ici d’être exhaustif, on peut consulter pour mieux connaître ce sujet des ouvrages généraux [3]. Parmi ces méthodes, deux ont été appliquées récemment pour trouver les paramètres de la dégradation thermique des matériaux quand ils sont soumis à un flux thermique important. On peut citer Lautenberger [4], qui a utilisé un algorithme génétique, et Chaos [5] la méthode SCE. La comparaison des deux méthodes a été réalisée sur un cas simple par Lautenberger [6].

La méthode SCE repose sur une stratégie d’optimisation globale, qui combine plusieurs concepts des théories d’évolution, la méthode de Nelder-Mead (‘downhill simplex procedure’), un tirage aléatoire sur des populations, le ‘complex shuffling’ et une évolution des populations ‘Compétitive Complex Evolution’. Globalement cela se traduit par une démarche à deux étapes représentées dans la figure ci-dessous, avec

- n: nombre des paramètres à optimiser (la dimension du problème)
- p: nombre de complexes utilisés ($p \geq 1$)
- m: nombre de points dans chaque complexe ($m \geq n+1$)
- s: nombre de points de départ ($s=p*m$)
- x_i : vecteur de dimensions « n », représentant une valeur i des paramètres;
- D: matrice de dimensions [s][n+1]
- A^k : matrice de dimensions [m][n+1] et $1 \leq k \leq p$
- Ω : l'espace réalisable

La fonction $f(x)$ est la fonction cout que l’on cherche à minimiser. Dans notre cas, elle est définie par la perte de masse PM du matériau au cours du temps

$$f(x) = \sum_i^{\max} (PM^{cal}(x, t_i) - PM^{mes}(t_i))^2 \quad (1)$$

Le critère d’arrêt $f(x) < \epsilon$ est à définir en fonction du problème étudié. Dans notre cas, il est choisi suffisamment faible pour que la fonction cout ne varie plus même si il n’est pas atteint. Avec la méthode SCE (partie gauche de la figure 1), il est possible de choisir entre un seul complexe et avec un nombre de point m grand, ou plusieurs complexes avec un nombre plus faible dans chaque complexe. Dans ce travail, soit un ou plusieurs complexes ont été testés et comparés.

La valeur initiale $x_{i=0}$ du vecteur des paramètres à optimiser est choisie au milieu de l’espace des réalisables Ω . Mais les bornes de ce dernier sont des valeurs sensibles de la méthode. Il se peut que la valeur optimisée de x soit proche d’une des bornes de Ω . Dans ce cas, il est préférable d’élargir Ω et de recommencer.

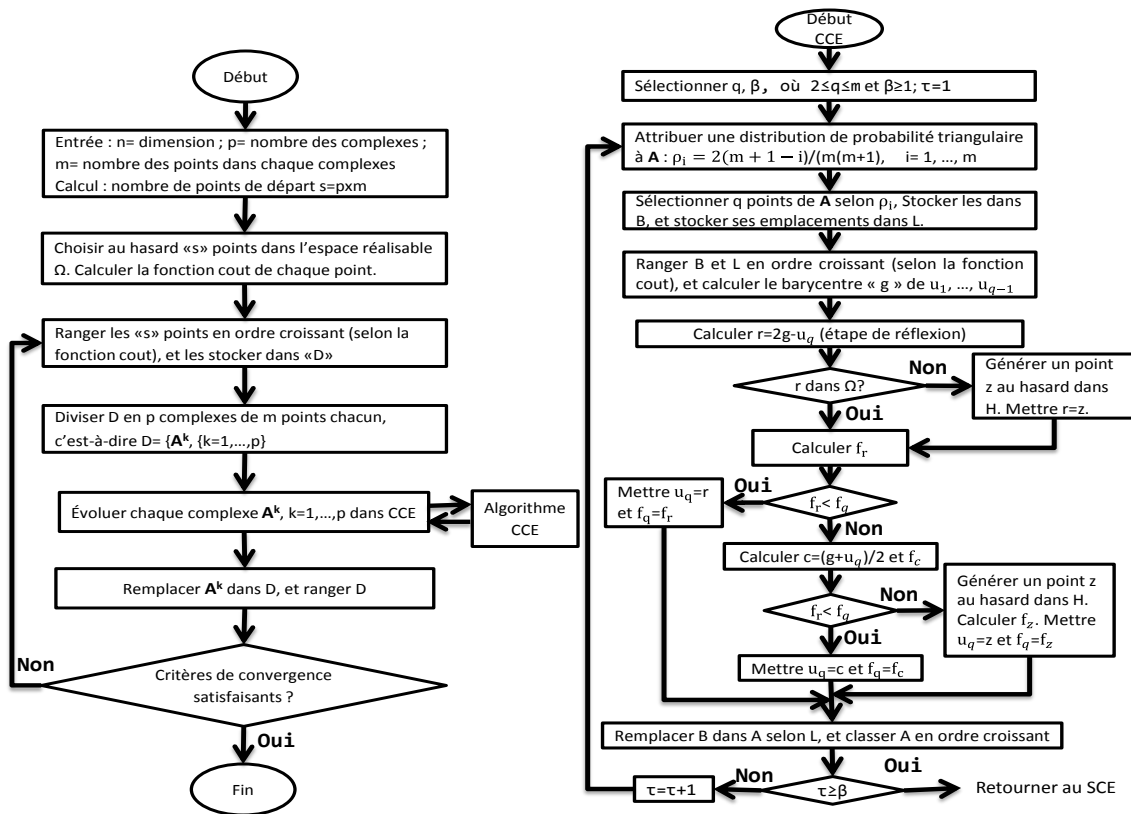


Figure 1 : Schéma simplifié de l'algorithme de Shuffled Complex Evolution (SCE à gauche) associé à la méthode 'Compétitive Complex Evolution (CCE à droite).

3. Modélisation de la dégradation thermique du matériau soumis à un flux thermique

Le problème est à une dimension. Dans le cas d'un matériau homogène, constitué d'une phase solide S se dégradant en une seule réaction en une espèce gazeuse G, les équations utilisées décrivant l'échauffement du solide et le transport des gaz sont brièvement rappelées ici, plus de détails sont disponibles dans [2].

$$\sum_i^N Y_i C_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} = H_L R + \sum_i^N \lambda_i \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad N \text{ est le nombre de constituants (gaz, liquide, solide)} \quad (2)$$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = (-1)^i R + D_i \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x^2} \quad (3)$$

où les différents paramètres qui interviennent dans ces équations sont définis dans le tableau 1 ci-dessous, avec $D_g=10^{-5}$ (SI) et $D_s=0$.

ρ_i	$c_{p,i}$	λ_i	E	A	H_L	Φ_{recu}^{flamme}
Masse volumique	Capacité calorifique	Conductibilité thermique	Energie D'activation	Constante cinétique	Enthalpie de réaction	Flux émis par la flamme et reçu
$kg.m^{-3}$	J/kg/K	W/m/K	$kJ.kg^{-1}$	s-1	$kJ.kg^{-1}$	kW/m^2

Tableau 1 : Définition des principaux paramètres de chaque composant i (solide ou gaz) du matériau utilisés pour modéliser sa dégradation thermique.

Dans ce travail, une réaction unique est utilisée pour transformer la matière solide en phase

gazeuse. Le taux de réaction est du 1^{er} ordre $R = -Y_g k$, la constante cinétique k est donnée par une loi d'Arrhenius $k = A e^{-E/RT}$. Les conditions limites sur la surface exposée sont

$$\Phi_g = a_g Y_g^p \quad (4)$$

$$\Phi_{recu} = h_c(T^p - T^{amb}) + \Phi_{recu}^{ext} + \Phi_{recu}^{flamme} \quad (5)$$

ou Φ_{recu}^{ext} est le flux thermique rayonné et imposé vers l'échantillon, et Φ_{recu}^{flamme} le flux émis par la flamme sur l'échantillon. Le coefficient de convection, h_c , est pris égale à 10 w/m², l'équation (4) définit la perte de masse (Kg/m²/s) du matériau, avec $a_g = 0,1$ (SI). Cette façon de calculer le flux de matière à la surface du matériau est empirique, mais dans beaucoup de cas le transfert de matière dans les matériaux homogènes n'est pas un phénomène qui contrôle le flux de matière à la surface. Il faut rappeler qu'avec THERMAKIN les écoulements au-dessus du matériau ne sont pas résolus, ce qui est une faiblesse de l'approche. Par contre, cette simplification permet de réduire les temps de calcul et d'effectuer une optimisation des paramètres comme ceux reportés dans le tableau 1. La face arrière des matériaux est en contact avec une couche isolante, dont l'arrière est à la température ambiante. Avec les conditions de flux imposées lors des essais de dégradation et les valeurs caractéristiques des matériaux étudiés dans ce travail, un pas de temps Δt de 10⁻² s et un pas en espace Δx de 50 10⁻⁵ m sont satisfaisants pour résoudre les équations de bilan présentées ci-dessus.

4. Application à un matériau homogène : le PMMA

4.1. Optimisation des paramètres du solide et de la cinétique de dégradation

Le Poly methyl methacrylate (PMMA) est un produit transparent à la lumière visible et utilisé pour fabriquer des hublots. C'est un matériau de référence souvent étudié [2,7,8] car le solide se décompose directement en phase vapeur sans passer par une phase liquide, et de plus il ne produit pas de couche carbonneuse au cours de sa dégradation, ce qui facilite sa modélisation.

La fonction cout est calculée avec la perte de masse PM du matériau. Il est nécessaire de lisser la perte de masse mesurée $PM^{mes}(t)$ avant de l'utiliser dans le calcul de la fonction cout. Au cours du temps le matériau est exposé à un flux extérieur Φ_{recu}^{ext} . Dans une première étape, on a supposé que le flux émis par la flamme Φ_{recu}^{flamme} était connu et égale à 10kW/m², comme recommandé dans la référence [2]. Six paramètres ont été optimisés, ρ_s - c_s - λ_s - A - E - H_L . Dans la procédure, il a été supposé que ρ_s - c_s - λ_s ne dépendent pas de la température. Les valeurs déterminées par la procédure SCE sont données dans le tableau 2, en utilisant soit un seul complexe (avec 60 points) soit 4 complexes, après environ 2100-2400 itérations. On peut voir que les valeurs obtenues avec les deux choix d'optimisation sont très proches.

	ρ_s	C_s	λ_s	E	A	H_L
	kg.m ⁻³	J/kg/K	W/m/K	kJ.mole ⁻¹	s-1	kJ.kg ⁻¹
60 pts	1,18 E3	1,60 E3	0,23	207,8	8,60 E12	1,02 E3
4 complexes	1,18 E3	1,43 E3	0,21	214,2	8,59 E12	0,96 E3
Val. exp [2, 9]	1,11 E3	2,13 E3	0,19	188,0	8,6 E12	0,85 E3

Tableau 2 : valeurs optimisées de 6 paramètres pour le PMMA, avec soit un seul complexe soit quatre complexes. Les valeurs expérimentales sont tirées de [2] pour ρ_s - C_s - λ_s , et de [9] pour E - A - H_L .

Sur la figure 2 sont reportées les pertes de masse expérimentale ou calculée en fonction du temps quand il est soumis à un flux de 50kW/m². Les résultats calculés avec les deux choix d'optimisation sont aussi reportés. Avec les jeux valeurs du tableau 2, on s'aperçoit que l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est excellent, et qu'il n'y a pratiquement pas de différence de résultats entre les résultats fournis par les deux jeux de paramètres.

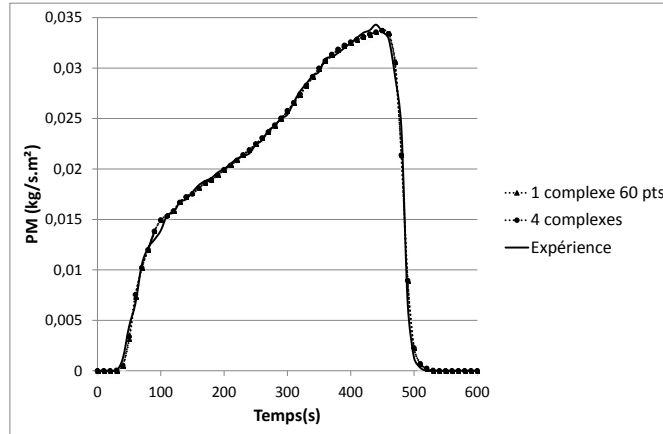


Figure 2 : Perte de masse (kg/s.m^2) du PMMA en fonction du temps et soumis à un flux de 50kW/m², valeurs expérimentales et théoriques. Deux choix d'optimisation, avec un seul (avec 60pt) ou 4 complexes.

Le calcul de la perte de masse PM est sensible aux paramètres de la modélisation. Pour estimer cette sensibilité, trois résultats de calcul sont comparés. Ils ont été obtenus en faisant varier un à un chaque paramètre (les autres restant constants) de +/-20%. Les résultats sont reportés sur la figure 3 pour les paramètres les plus sensibles. Cette analyse, bien que rudimentaire et un peu brutale, montre clairement que les plus grandes sensibilités sont obtenues, par ordre décroissant, pour les paramètres E, H_L, c_s et ρ_s.

Les valeurs trouvées sont comparées à des valeurs expérimentales données dans la référence [2] pour ρ_s-C_s-λ_s et [9] pour E-A-H_L. Dans ces références, les variations en fonction de la température sont fournies. Les valeurs moyennes sur l'intervalle 300-600K ont donc été calculées et ce sont elles qui sont reportées dans le tableau 2. On constate que l'écart relatif le plus grand est pour c_s et il est de l'ordre de 32%, sinon l'écart relatif est inférieur à 15% pour les autres paramètres. A part le cas de c_s, l'accord est assez bon, et encourage à poursuivre l'application de la méthode à d'autres matériaux. Mais avant cela, il est important de regarder si le flux Φ_{recu}^{flamme} peut aussi être déterminé par la méthode, car c'est un paramètre important de la modélisation.

4.2. Optimisation du flux émis par la flamme

Le flux externe Φ_{recu}^{ext} est connu et imposé pendant les tests. Le flux émis par la flamme et reçu par le matériau Φ_{recu}^{flamme} n'est pas la contribution la plus grande au flux total reçu Φ_{recu}^{total} ($= \Phi_{recu}^{ext} + \Phi_{recu}^{flamme}$). Mais il n'est pas pour autant négligeable. Il a été supposé égal à 10Kw/m² dans l'optimisation précédente, soit 20% de Φ_{recu}^{ext} . Le calcul de la perte de masse est évidemment sensible à la valeur exacte du flux total Φ_{recu}^{total} . C'est pourquoi il peut être intéressant de savoir s'il peut aussi être estimé par la même procédure que précédemment. La méthode SCE a donc été aussi utilisée pour déterminer 7 paramètres, les mêmes que précédemment plus le flux Φ_{recu}^{flamme} . Les résultats sont donnés dans le tableau 3 (le nombre d'itérations nécessaires est cette fois d'environ 3400). On s'aperçoit que les valeurs

optimisées du flux Φ_{recu}^{flamme} sont proches de la valeur précédente imposée à 10kW/m2. De ce fait, les six premiers paramètres du tableau ont évidemment des valeurs proches du cas précédent. Il existe une exception pour le paramètre A obtenu avec 5 complexes, l'écart relatif avec les valeurs du tableau 2 est de 23%.

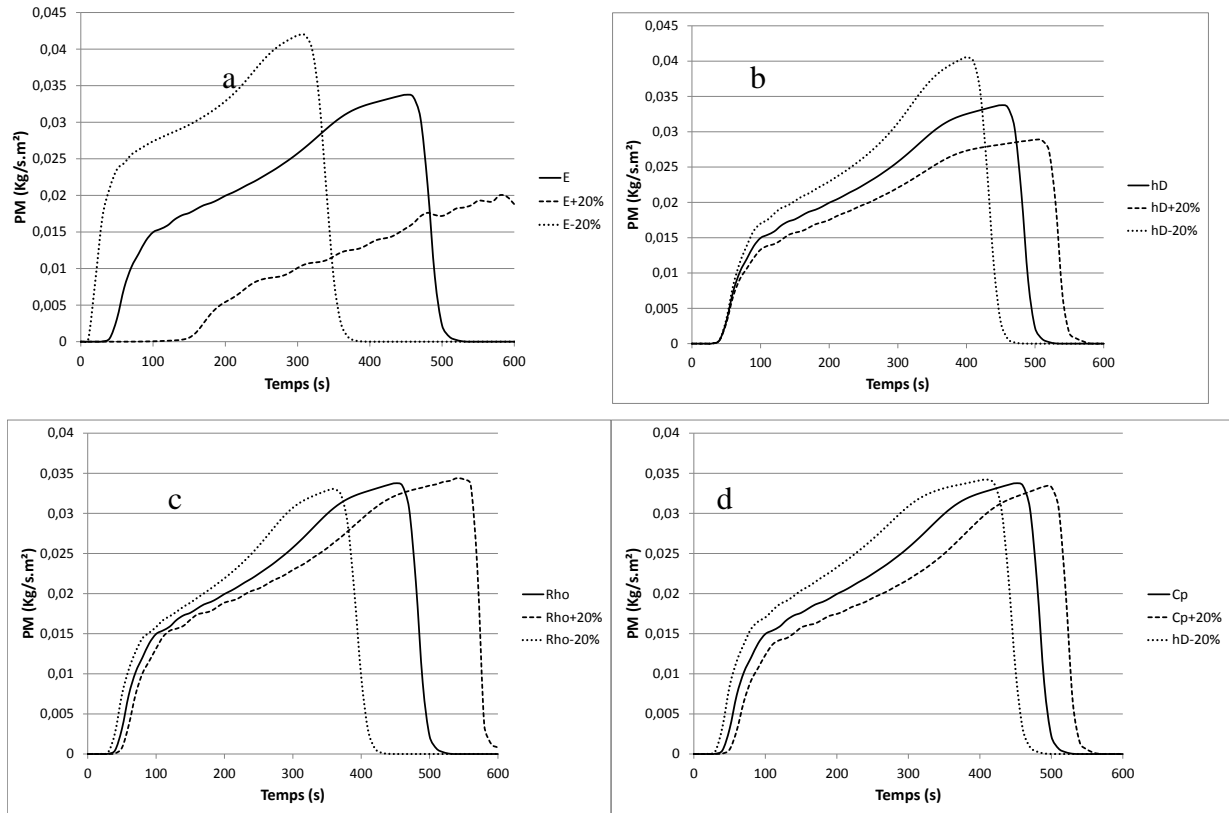


Figure 3 : Sensibilité du calcul de la perte de masse à la valeur de E (a), H_L (b), ρ_s (c) et c_s (d)

En conclusion, cette comparaison avec ou sans optimisation du flux de la flamme est encourageante. Elle ne valide pas les valeurs trouvées dans les tableaux 2 et 3, mais elle montre la fiabilité et la robustesse de la méthode d'optimisation.

	ρ_s	C_s	λ_s	E	A	H_L	Φ_{recu}^{flamme}
	kg.m ⁻³	J/kg/K	W/m/K	kJ.mole ⁻¹	s-1	kJ.kg ⁻¹	kW/m2
75 pts	1,18 E3	1,46 E3	0,22	211,0	8,91 E12	0,94 E3	9,88
5 complexes	1,18 E3	1,50 E3	0,22	207,8	6,98 E12	0,96 E3	9,79
Val. exp [2, 9]	1,11 E3	2,13 E3	0,19	188,0	8,6 E12	0,85 E3	Non disp.

Tableau 3 : valeurs optimisées de 7 paramètres pour le PMMA, dont le flux de la flamme vers le matériau Φ_{recu}^{flamme} . Optimisation réalisée avec soit un seul complexe soit cinq complexes

Les valeurs de la fonction cout sont pratiquement les mêmes pour les optimisations à 6 ou 7 paramètres. De plus, le bon accord sur la figure 2 entre les pertes de masse mesurées et calculées est aussi observé avec les deux jeux de 7 paramètres du tableau 3.

5. Analyse d'un composite

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion). Celui qui a été étudié, dont le nom générique est

AcF2, est constitué de fibres de carbone mélangées à une résine. Il y a aussi des additifs mais on suppose que ceux-ci interviennent peu dans le processus de dégradation thermique sauf s'il s'agit de retardants, ce qui n'est pas le cas pour AcF2. Le matériau étant inhomogène, ses propriétés thermiques sont supposées comme étant équivalentes à celles d'un matériau homogène, et elles sont déterminées grâce à des lois de mélange.

$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{Y_f}{\rho_f} + \frac{Y_r}{\rho_r}; \quad \frac{1}{\lambda_m} = \frac{V_f}{\lambda_f} + \frac{V_r}{\lambda_r} \quad \text{et} \quad c_{p,m} = Y_f c_{p,f} + Y_r c_{p,r} \quad (6)$$

Où V est la fraction volumique, l'indice m est pour le mélange, r la résine et f les fibres. Pour la conductivité thermique, la relation utilisée correspond au cas où les couches de fibres sont perpendiculaires au flux. La concentration massique de la résine Y_r est prise égale à 30%. Les propriétés des fibres sont supposées connues, et prises égales à 1800, 921 15 respectivement pour ρ_f , $c_{p,f}$ et λ_f . La figure 4 montre la perte de masse et le dégagement de chaleur du matériau quand il est soumis à un flux Φ_{recu}^{ext} de 70kW/m². Comparé au cas du PMMA, on s'aperçoit que le composite commence sa dégradation à des temps comparables, par contre celle-ci dure beaucoup moins longtemps. D'autre part la perte de masse et le dégagement de chaleur ne s'annulent pas après le pic de dégradation mais restent à des valeurs non négligeables. On remarque que jusqu'à 150s la perte de masse et le dégagement de chaleur sont à peu près proportionnels, alors qu'ensuite, ce dernier reste à une valeur élevée par rapport à la perte de masse. Ceci est peut être due à la combustion des fibres, qui apporterait un dégagement de chaleur supplémentaire et qui ne se serait pas déclenchée aux premiers instants ($t < 100s$).

Sept paramètres sont à optimiser, ceux de la résine ρ_r , $c_{p,r}$ et λ_r , plus A, E, H_L et Φ_{recu}^{flamme} . Dans la procédure, il a été supposé comme précédemment que ρ_s - c_s - λ_s ne dépendent pas de la température. Les valeurs déterminées par l'algorithme SCE sont données dans le tableau 4, en utilisant soit un seul complexe (avec 75 points) soit 5 complexes, après environ 2400 itérations.

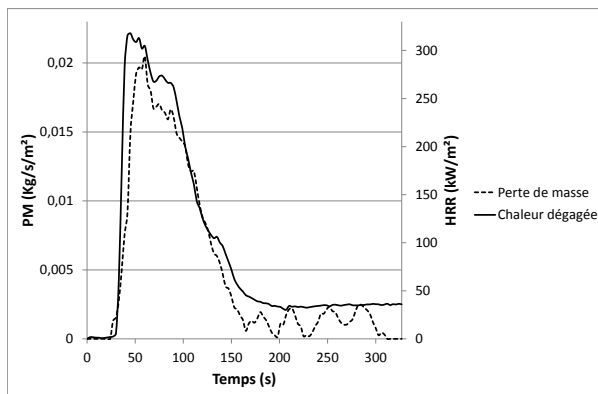


Figure 4 : Perte de masse (kg/s/m²) et chaleur dégagée (kW), mesurées lors d'un essai avec le composite AcF2 soumis à un flux de 70kW/m²

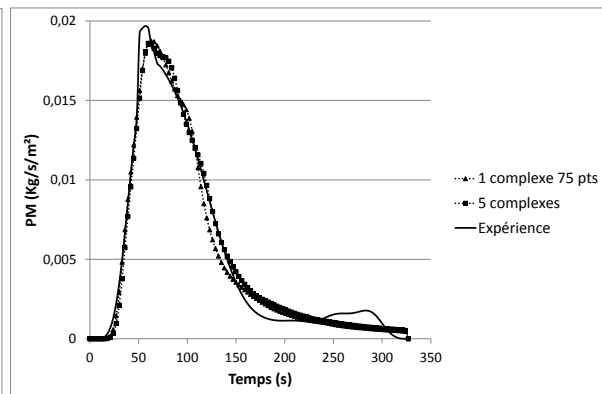


Figure 5 : Perte de masse (kg/s/m²) du composite AcF2 soumis à un flux de 70kW/m², valeurs expérimentales et optimisées.

La valeur de ces paramètres est donnée dans le tableau 4 ci-dessous. Comme pour le PMMA, on peut voir que les valeurs obtenues avec les deux choix d'optimisation sont très proches. La valeur du flux de la flamme semble par contre un peu élevée, mais il n'existe pas de valeur expérimentale pour le confirmer. Par contre, les autres propriétés ont été récemment mesurées [10] et elles sont aussi reportées dans le tableau 4. Les valeurs de ρ_r , C_r et λ_r sont en bon accord. Pour E et A, un écart important est observé. Des analyses supplémentaires

doivent être réalisées pour expliquer cette mauvaise prédiction de la cinétique de la dégradation.

	ρ_r	C_r	λ_r	E	A	H_L	Φ_{recu}^{flamme}
	kg.m ⁻³	J/kg/k	W/m/K	kJ.mole ⁻¹	s-1	kJ.kg ⁻¹	kW/m ²
75 pts	1,04 E3	2,19 E3	0,66	118,2	4,02 E12	0,297 E3	25,0
5 complexes	1,13 E3	2,09 E3	0,64	118,0	5,42 E12	0,292 E3	22,5
Val. exp [10]	1,18 E3	1,89 E3	0,51	169,9	0,21 E12	Non disp	Non disp

Tableau 4 : paramètres optimisés pour le composite AcF2, y compris le flux de la flamme Φ_{recu}^{flamme} .
Optimisation réalisée avec soit un seul complexe soit cinq complexes.

6. Conclusion

La comparaison des valeurs calculées, grâce à un modèle simple de la perte de masse, à celles obtenues expérimentalement permet en principe de déterminer les paramètres du modèle qui sont difficilement à mesurer. La méthode d'optimisation « Shuffled Complex Evolution » donne de bons résultats pour un polymère pur, le PMMA. Son application à un matériau composite donne aussi des bons résultats pour les paramètres physiques du matériau, mais reste à améliorer pour la détermination de la cinétique de la dégradation.

Remerciements

Ce travail a été financé par l'Union Européenne dans le cadre du projet Aircraft Fire (n° 265612-FP7). Les auteurs remercient Stanislav Stolariov pour la fourniture de THERMAKIN.

Références

- [1] Q. Y. Duan, V. K. Gupta, S. Sorooshian, Shuffled complex evolution approach for effective and efficient global minimization, *Journal of Optimization Theory and Applications*, March 1993, Volume 76, Issue 3, pp 501-521
- [2] Stolariov, S.I., Crowley, S., Lyon, R.E., and Linteris, G.T., Prediction of the Burning Rates of Non-Charring Polymers, *Combustion and Flame*, Vol. 156, 2009, pp. 1068-1083.
- [3] Siarry P., Dréo J., Pétrowski A., Métaheuristiques pour l'optimisation difficile, Eyrolles (2003)
- [4] Rein G., Lautenberger C., Fernandez-Pello C., Torero J., Urban D., Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethane foam in smoldering combustion, *Combustion and Flame* 146 (2006) 95–108
- [5] Chaos M. et al., FPA Bench-scale Flammability Tests and Extraction of Solid Fuel Properties for Fire Models, FEH6 conference proceedings, Leeds, UK, (2010)
- [6] Lautenberger, C. and Fernandez-Pello, A.C., 2011. Optimization Algorithms for Material Pyrolysis Property Estimation. *Fire Safety Science* 10: 751-764. 10.3801/IAFSS.FSS.10-751
- [7] Rhodes B.T., Quintiere J.G., Burning rate and flame heat flux for PMMA in a cone calorimeter, *Fire Safety Journal*, 26 (1996) 221–240.
- [8] Luche J., Rogaume T., Richard F., Guillaume E. Characterization of thermal properties and analysis of combustion behaviour of PMMA, *Fire Safety Journal*, 46 (2011) 451–461
- [9] Li J., Stolariov S., Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for non-charring polymers, *Combustion and Flame* 160 (2013) 1287–1297
- [10] Delichatsios M., Material properties, " Fire Risks Assessment and Increase of Passenger Survivability ", Rapport D2.2 Aircraft project, (2013)