

Étude expérimentale et numérique de la dégradation laser des matériaux composites aéronautiques stratifiés

Gillian LEPLAT^{1*}, Valentin BIASI¹

¹ONERA - The French Aerospace Lab, F-31055 Toulouse, FRANCE

*(auteur correspondant : Gillian.Leplat@onera.fr)

Résumé - Les avions de nouvelle génération font appel de plus en plus aux matériaux composites de type CFRP (carbon fiber reinforced polymer) dont les propriétés mécaniques sont telles qu'elles leur confèrent des avantages évidents de réduction de masse, par rapport à leurs prédécesseurs métalliques, tout en assurant leur fonction première de tenue structurelle. Ces matériaux doivent cependant satisfaire à des contraintes liées à la sécurité des passagers, imposées par les normes drastiques de certification, dans le cas d'un incident de type feu par exemple.

Alors que la réponse de ces matériaux à une flamme est étudiée principalement de façon expérimentale au moyen d'essais feu standards (ISO2685, FAR25.856), l'ONERA a développé un outil numérique (MoDeTheC) capable de simuler le comportement thermo-chimique de matériaux composites stratifiés soumis au feu en prenant en compte les transferts de chaleur et de masse en milieu poreux orthotrope, les transformations chimiques par pyrolyse et/ou oxydation, et le transport jusqu'à éjection des gaz de décomposition dans le matériau. L'objectif est de pouvoir à terme intégrer à moindre coût la problématique liée au risque feu dès la phase de conception des nouvelles structures aéronautiques afin d'assurer une meilleure gestion des marges de sécurité et répondre au besoin de l'avionneur.

Néanmoins, les phénomènes multiphysiques complexes intervenant dans la dégradation des matériaux composites soumis au feu rendent difficile la validation d'un tel code de calcul et le recours à des mesures expérimentales est nécessaire pour confronter les résultats de simulation à des grandeurs physiques mesurables. Une telle tâche n'est pas aisée car les différents couplages des phénomènes en présence viennent complexifier l'interprétation des résultats et rendre l'identification des phénomènes prédominants délicate. Ainsi, l'étude présentée ici repose sur l'utilisation d'un moyen de caractérisation original, le montage BLADE, développé à l'ONERA permettant de mesurer la réponse thermique d'un matériau composite sous l'effet d'un flux thermique parfaitement contrôlé et connu. Cette approche, basée sur l'utilisation d'un chauffage laser émettant un faisceau continu de distribution gaussienne à haute puissance, permet de découpler la dynamique de flamme, et les incertitudes associées, de la dégradation thermo-chimique du matériau tout en intégrant les effets d'une excitation thermique hétérogène sur la surface du matériau. Le second avantage de cette expérience est le contrôle précis des conditions d'expérience impossible à assurer lors d'un essai feu standard.

Cette étude expérimentale, complétée d'analyses post-essais, vient apporter une base de données importante pour la validation du code de calcul MoDeTheC. La réponse thermique mesurée est pilotée par la conduction de la chaleur dans le matériau fortement orthotrope mais également par les différentes transformations du matériau qui affectent localement à la fois ses propriétés thermophysiques et la production de gaz de décomposition transportés dans le matériau dont la porosité augmente significativement dans les zones dégradées. Les résultats de simulation reproduisent de façon très satisfaisante ce comportement y compris en ce qui concerne la dégradation interne du matériau. Cependant et compte tenu des flux de chaleur très élevés appliqués sur les matériaux éprouvettes testés, des phénomènes d'endommagement mécanique par délaminage du stratifié se produisent dans la seconde partie des essais avec l'apparition de ruptures matricielles depuis la zone dégradée et se propageant vers la périphérie du matériau. Ces phénomènes se traduisent macroscopiquement par une chute des transferts de chaleur dans l'épaisseur visible clairement sur les mesures et les coupes microscopiques, et qui limitent à ce jour le domaine d'application du code de calcul.

1. Introduction

Cette étude s'intéresse à la compréhension des phénomènes multiphysiques liés à la dégradation des matériaux composites soumis au feu. À cette fin, une modélisation des transferts de chaleur et de masse en milieu poreux orthotrope représentatif d'un composite stratifié est proposée en prenant en compte les transformations chimiques et leurs effets. Les résultats de simulation sont confrontés à des mesures expérimentales réalisées avec un montage original sous conditions contrôlées afin d'isoler les phénomènes modélisés grâce notamment à l'utilisation d'un laser en guise de source de chaleur.

2. Approche expérimentale

2.1. Présentation du matériau d'étude

La dégradation d'un matériau composite stratifié composé de résine époxy renforcée par des fibres de carbone est étudiée. Le matériau, T700M21, est communément utilisé dans l'industrie aéronautique pour la fabrication de pièces structurales et son comportement sous forte contrainte thermique est analysé dans une configuration de 16 plis, d'épaisseur finale $4.16mm$, avec l'empilement quasi-isotrope suivant : $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ, 0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_{sym}$. La caractérisation expérimentale des propriétés est réalisée à l'échelle aussi bien de la matière (quelques mg) que du matériau (quelques g) considérant un pli ou l'ensemble du stratifié.

2.2. Description du montage BLADE

Le montage BLADE (Banc Laser de cAractérisation et DEgradation) de l'ONERA est utilisé pour cette étude et présenté en figure 1. Ce montage original repose sur un principe simple. Une éprouvette de $80 \times 80mm^2$ est placée sur un porte-échantillon à l'intérieur d'une cavité d'essais régulée en température et pression. Un laser continu infrarouge de longueur d'onde $\lambda = 1080nm$ et de puissance maximale $50W$ constitue la source de chaleur du système permettant de chauffer la face avant du matériau avec un faisceau gaussien collimaté à $\varnothing = 21.8mm @ 1/e^2$. Le temps d'exposition est contrôlé précisément à l'aide d'un obturateur électronique à faible temps de réponse et réfléchissant en position fermée le faisceau incident vers un puits de chaleur. Enfin, une caméra infrarouge mesure l'évolution du champ de température instationnaire en face arrière de l'éprouvette au travers d'un hublot en $ZnSe$.

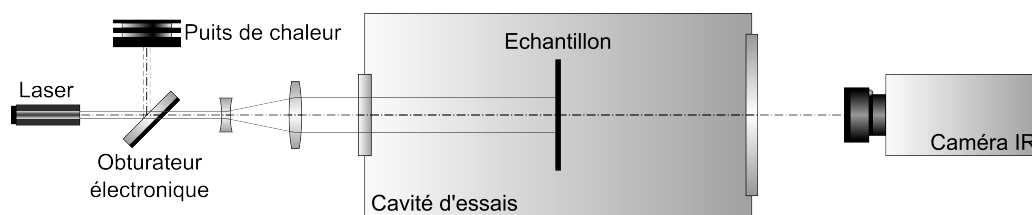


Figure 1 - Illustration du montage BLADE

Le dispositif a le double avantage de permettre d'une part un parfait contrôle des conditions d'essais en abaissant notamment la pression dans la cavité afin de s'affranchir des échanges de chaleur par convection qui sont difficilement quantifiables expérimentalement. D'autre part, l'utilisation d'un laser permet d'éliminer les incertitudes liées à l'emploi d'une flamme comme source de chaleur. En effet, la complexité des phénomènes de combustion et des échanges thermiques couplés rend délicate toute interprétation des résultats et discutable la valeur du flux de chaleur estimée. Dans cette étude, la distribution de flux de chaleur est caractérisée par méthode inverse de conduction de la chaleur. Le profil gaussien du flux de chaleur génère un échauffement thermique non uniforme à la surface du matériau permettant de mettre en évidence

expérimentalement l'anisotropie des transferts de chaleur dans le matériau et ainsi d'obtenir une base de données pour la validation du code de calcul MoDeTheC.

Ce montage peut être utilisé à deux fins distinctes. Dans un premier temps, pour une densité de puissance laser relativement faible (de l'ordre de $20kW/m^2$) et pour des temps d'exposition courts (de l'ordre de quelques secondes), les essais sur le montage BLADE permettent de déterminer les propriétés thermophysiques globales du matériau d'étude suivant une méthode inverse détaillée dans [1]. Contrairement à la méthode flash utilisée conventionnellement pour la mesure de diffusivité thermique, cette méthode originale permet de caractériser simultanément le tenseur de conductivité thermique ainsi que la capacité calorifique à l'aide de fonctions linéaires de la température. Dans un second temps, le même échantillon est soumis à un flux de chaleur suffisamment élevé (de l'ordre de $200kW/m^2$) pour que le matériau se dégrade et sur des durées plus longues (de l'ordre de plusieurs centaines de secondes) afin de suivre la réponse thermique du matériau également par thermographie infrarouge en face arrière. L'amplitude de l'élévation de température mesurée est telle qu'il est nécessaire d'effectuer les mesures avec plusieurs temps d'intégration associés chacun à une gamme de température pour laquelle la caméra a fait l'objet d'un étalonnage dédié. Cette précaution est nécessaire pour conserver une résolution importante et une incertitude faible sur les mesures quantitatives réalisées mais elle complexifie la mise en œuvre et le traitement des données après essai.

3. Modélisation de la dégradation thermo-chimique

Afin de représenter physiquement la dégradation d'un composite, une modélisation du comportement thermo-chimique du matériau est proposée. Elle est basée sur une description multi-constituants du matériau comprenant la partie solide, résine et fibres à l'état vierge ou dégradé, et la phase gazeuse, mélange équivalent ou espèces séparées, produite lors des réactions chimiques. Le modèle présenté se concentre sur les phénomènes thermo-chimiques afin de simuler les transferts de chaleur et de masse en milieu orthotrope, à porosité croissante, en prenant en compte les transformations des constituants solides et le transport, avec échanges énergétiques, des constituants gazeux ainsi créés. Les phénomènes mécaniques et endommagements du matériau sont supposés négligeables dans le modèle, de même que les gaz sont supposés parfaits et à l'équilibre thermique local avec la phase condensée.

3.1. Formulation mathématique du problème

La formulation mathématique du problème repose sur un ensemble d'équations de conservation détaillées ci-dessous :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i \varphi_i) = \underbrace{\dot{\omega}_i}_{\text{Production de } i} ; \quad \frac{\partial}{\partial t} (\rho_j \varphi_j) = - \underbrace{\nabla \cdot \left(\frac{Y_j}{Y_g} \rho_g \mathbf{v}_g \right)}_{\text{Transport de } j} + \underbrace{\dot{\omega}_j}_{\text{Production de } j}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho h) = \underbrace{\nabla \cdot (k \nabla T)}_{\text{Conduction}} - \underbrace{\nabla \cdot (h_g \rho_g \mathbf{v}_g)}_{\text{Transport de } g} + \underbrace{\dot{Q}_{\mathcal{R}}}_{\text{Production d'énergie}} ; \quad \mathbf{v}_g = - \frac{K}{\mu_g} \nabla P$$

Pour chaque constituant solide i , la variation de la masse est reliée au terme de production ou consommation par les réactions chimiques. Une équation similaire pilote la variation de la masse des constituants gazeux j avec l'ajout d'un terme lié au transport. L'équation suivante présente l'unique bilan d'énergie du système avec le terme classique de conduction de chaleur associé à nouveau à un terme de transport représentant l'énergie advectée par la phase gazeuse et enfin un terme source volumique lié au caractère endothermique ou exothermique des réactions chimiques. Enfin, les écoulements à faible nombre de Reynolds rencontrés dans le milieu poreux

permettent de réduire le bilan de quantité de mouvement à la loi classique de Darcy reliant la vitesse de filtration des gaz au gradient de pression interne via le tenseur de perméabilité. Le système d'équations fortement non-linéaires est présenté ci-après et détaillé dans [2].

3.2. Solveur et méthodes numériques

Le modèle, présenté dans la section précédente, a fait l'objet du développement d'un solveur numérique dédié nommé MoDeTheC. Il repose sur une formulation volumes finis des équations pour des configurations géométriques 2D planes ou axisymétriques reposant sur des maillages non-structurés généralisés. Une méthode d'*operator splitting* est utilisée pour intégrer numériquement le système au cours du temps. L'erreur d'intégration est minimisée en séparant les opérateurs de diffusion et réactions d'une part et d'advection d'autre part pour la résolution. Cette approche permet d'intégrer temporellement le système advectif en utilisant un θ -schéma implicite linéarisé associé à une sous-discrétisation en pas de temps sous critère CFL. L'évaluation des flux advectif est assurée par un schéma décentré amont du premier ordre. Quant à l'intégration du système diffusif/réactif, elle repose sur un θ -schéma implicite et un schéma centré pour la discrétisation spatiale.

4. Étude de la dégradation laser du T700M21

L'analyse du comportement thermique du matériau composite stratifié T700M21 lorsqu'il se dégrade sous l'effet du flux laser est effectuée complémentirement à l'aide du montage BLADE et du code MoDeTheC pour respectivement les approches expérimentale et numérique du problème multiphysique. Les sections suivantes sont consacrées tout d'abord à la présentation des principales propriétés physiques du matériau étudié pour lequel un effort important a été porté autant du point de vue de la caractérisation expérimentale que de la modélisation associée, avant que ne soient présentés les résultats de l'étude concernant la dégradation du matériau.

4.1. Propriétés du matériau

4.1.1. Processus chimiques réactionnels

Une analyse thermo-gravimétrique (ATG) mise en œuvre sous atmosphère oxydante sur une éprouvette de 20mg du matériau supposée thermiquement mince a montré que la dégradation du matériau se déroule selon 3 réactions globales successives se traduisant par une perte de masse en fonction de la température. La première est attribuée à la pyrolyse de la résine produisant des gaz et un résidu solide carbonisé nommé *char*. Ce résidu solide se dégrade à son tour par oxydation (cette réaction ne se produisant pas sous atmosphère inerte) lorsque la température augmente pour former un autre mélange gazeux et ne laisser que les fibres du matériau composite qui se dégraderont à leur tour par oxydation au-delà de $T = 1000K$. Ces températures n'étant pas atteintes dans les expériences présentées par la suite, seules les deux premières réactions sont prises en compte et modélisées grâce à 2 lois d'Arrhenius tracées sur la courbe en trait plein des figures 2. Ce schéma réactionnel de dégradation conduit à une description à 5 constituants du matériau : la résine, les fibres, le *char*, les gaz de pyrolyse et les gaz d'oxydation.

4.1.2. Identification et modélisation des propriétés

Le matériau composite à l'état vierge est caractérisé expérimentalement et principalement à l'aide du montage BLADE pour les propriétés thermophysiques. D'autre part, les intermédiaires réactionnels doivent être caractérisés de manière à obtenir leur propriétés physiques ainsi que l'évolution de ces propriétés lors de la dégradation. À l'état final, suite aux trois réactions, le matériau solide est entièrement dégradé et transformé en gaz. L'intermédiaire réactionnel

précédent représente uniquement le réseau de fibres nues soit le squelette du matériau. Pour cet état, les propriétés (densité, capacité calorifique et perméabilité du milieu correspondant) du graphite pur sont utilisées pour les fibres. Pour le premier état intermédiaire composé du *char* renforcé par les fibres de carbone, il est également caractérisé sur le montage BLADE à partir d'une éprouvette pré-dégradée au four suivant un protocole défini par le modèle cinétique de dégradation. Que ce soit pour la caractérisation avec le montage BLADE de l'état vierge ou du premier intermédiaire réactionnel, l'identification des propriétés repose sur une hypothèse de milieu homogène orthotrope. Une méthode d'homogénéisation de Mori-Tanaka inverse est alors adoptée pour déterminer à partir des propriétés du matériau stratifié homogénéisé, les propriétés de chaque constituant (ici la résine seule, le *char* et les fibres). Il est ainsi possible de reconstruire ensuite, à partir des avancements de réaction calculés et des expressions de propriétés homogénéisées à l'échelle du pli, l'évolution de ces propriétés tout au long de la dégradation comme tracés sur les figures 2(a) et 2(b). Le solveur MoDeTheC intègre ensuite ces propriétés pour les homogénéiser à l'échelle du stratifié suivant l'empilement connu.

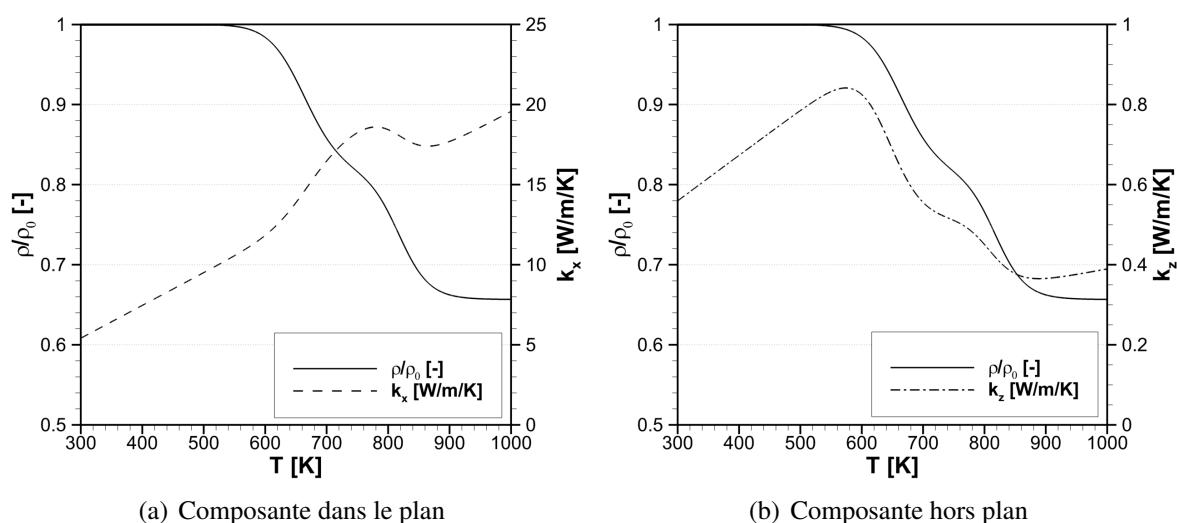


Figure 2 - Évolution de la conductivité thermique apparente homogénéisée à l'échelle du pli du T700M21 suivant une dégradation de type ATG à 5K/min

4.2. Conditions d'essais

Trois échantillons du matériau composite T700M21 sont placés successivement dans l'enceinte d'essai régulée à une température de l'ordre de $T_{ini} = 292K$. Les échantillons sont stabilisés en température avant l'essai sous l'unique effet des transferts radiatifs avec les parois de la cavité et il en est de même pour les échanges thermiques durant l'essai compte tenu de l'absence de transfert par convection à basse pression. Le protocole d'essai consiste simplement à soumettre ensuite l'éprouvette au flux de chaleur généré par le laser durant 300s puis arrêter le laser et laisser le matériau se refroidir durant 50s supplémentaires. La densité de flux de chaleur incident sur la face avant du matériau est présentée en figure 3.

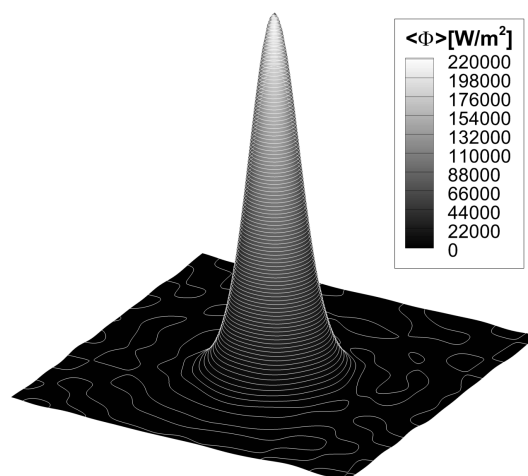


Figure 3 - Distribution de densité de flux laser identifié par méthode inverse

4.3. Analyse des résultats

Le domaine de calcul représente le demi-plan de coupe transverse médian du matériau dans une approche 2D axisymétrique. Il est représenté en symétrie miroir dans les figures 4 et 5(c). Les éventuels effets de bord sont supposés négligeables. La figure 4 montre la pression interne à gauche et la température à droite extraites à trois instants de la simulation instationnaire réalisée dans les conditions des essais de dégradation avec un flux laser appliqué sur la face supérieure du matériau tel qu'il est présenté. Ces résultats mettent en évidence que la température augmente très rapidement induisant une activation des réactions chimiques. Ces transformations provoquent l'apparition d'espèces gazeuses à haute température qui se traduit par une augmentation de la pression interne dans le matériau. Dès les premiers instants et jusqu'à 100s après le début de l'exposition au flux laser, les gaz s'accumulent principalement autour de l'axe de symétrie avant de se déplacer vers la périphérie du matériau dans les instants suivants. Les gaz sont créés et transportés depuis le front de réaction avec une éjection se faisant préférentiellement vers la face avant du matériau bien que le gradient de pression soit du même ordre de grandeur dans la direction de la face avant d'une part et de la face arrière d'autre part. Ce phénomène, visible avec le tracé des vecteurs vitesse de filtration des gaz sur la figure 4, est directement lié à l'évolution de la perméabilité du matériau, initialement très faible (de l'ordre de $K_P = 10^{-20} m^2$), qui augmente très rapidement dans les zones dégradées pour atteindre des valeurs de l'ordre de $K_P = 10^{-13} m^2$ à $10^{-11} m^2$.

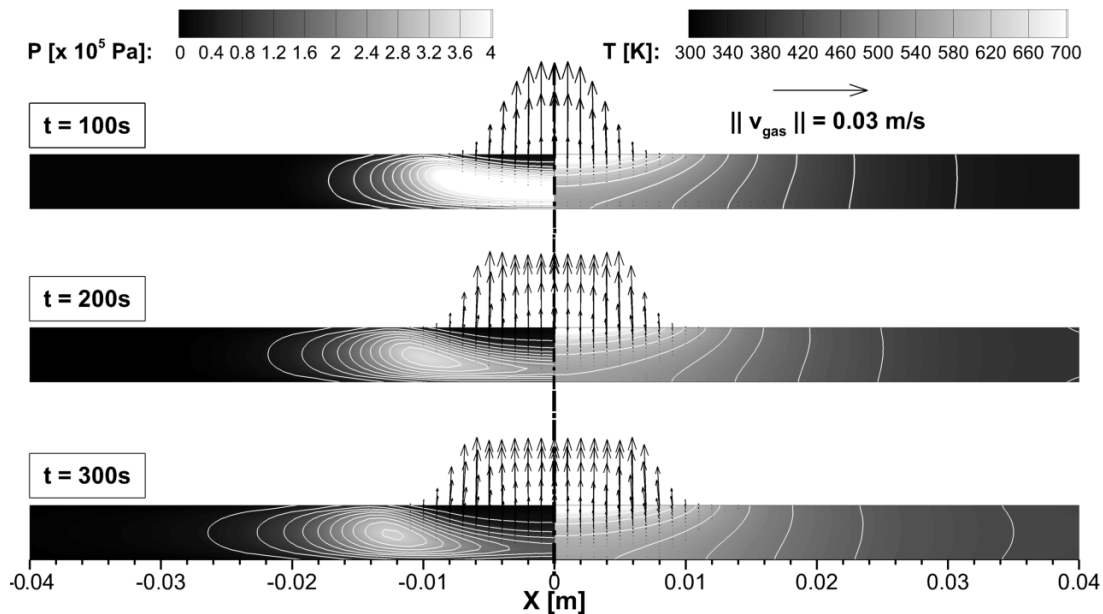
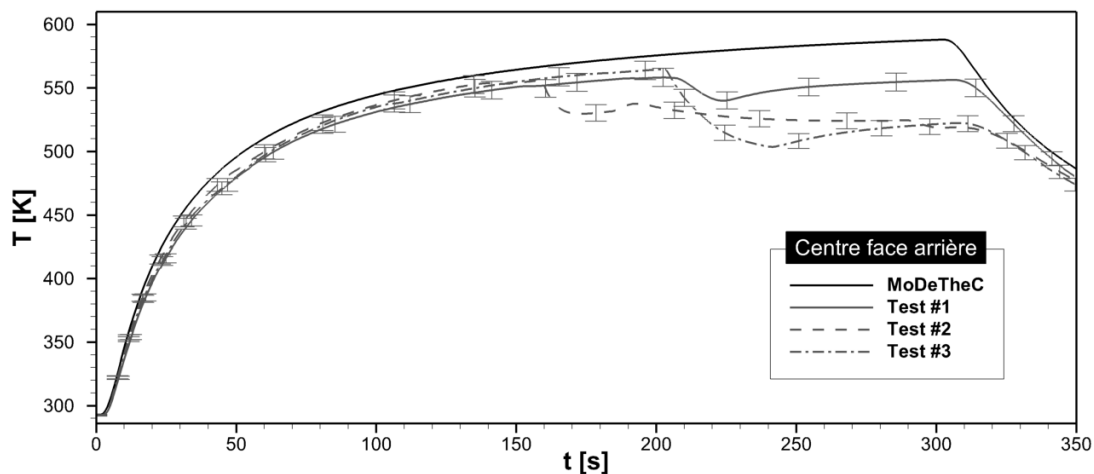


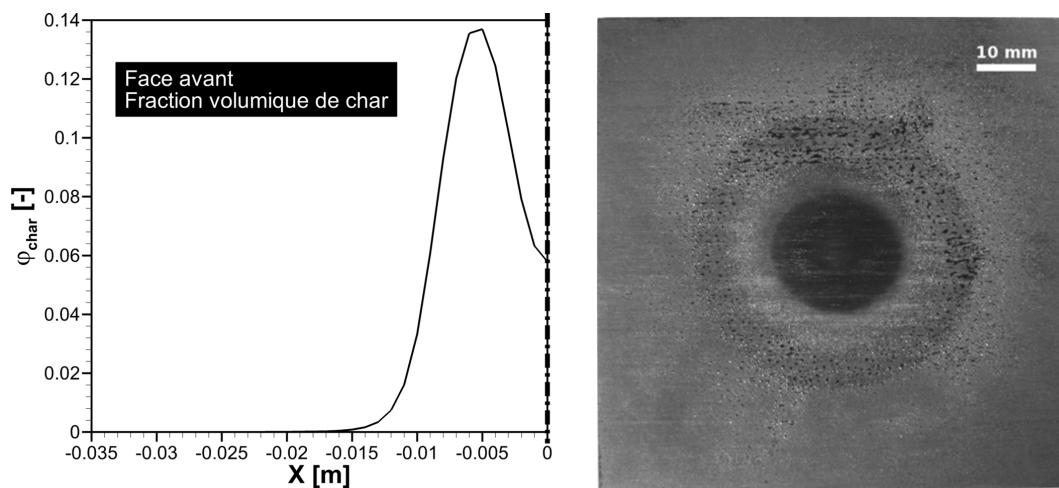
Figure 4 - Champs instantanés de pression et température associés aux vecteurs vitesse de gaz dans le matériau calculés avec le solveur MoDeTheC

L'évolution de la température extraite des mesures par thermographie infrarouge réalisées au centre de la face arrière pour la dégradation de 3 échantillons dans les mêmes conditions (traits gris dans la figure 5(a)) met en évidence une très bonne reproductibilité des essais dans les premières 150s. La montée en température est pilotée par l'équilibre énergétique entre le flux laser incident et les échanges par rayonnement avec les parois de la cavité mais également par les réactions chimiques de pyrolyse et oxydation qui transforment le matériau. Néanmoins, dans la seconde partie de l'essai, se produit depuis la région centrale de l'éprouvette une chute brutale de la température dont l'amplitude et l'instant d'apparition semblent du moins aléatoire sinon peu reproductible. Ce phénomène est la signature thermique d'un endommagement du matériau par délaminage qui crée des fissures matricielles dont la propagation soudaine dans la

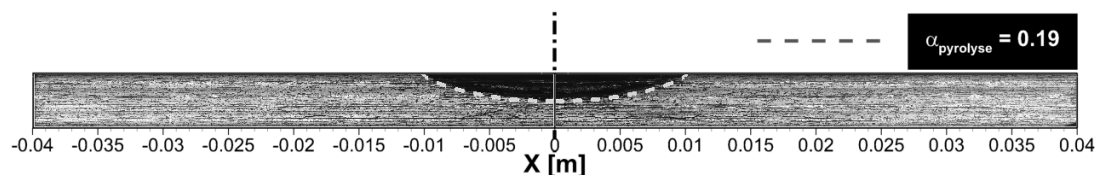
direction du plan crée une barrière thermique et freine les transferts de chaleur dans l'épaisseur.



(a) Évolution de la température au centre de la face arrière du matériau



(b) Profil final de fraction volumique de *char* en face avant du matériau et photographie post-essai



(c) Plan de coupe transverse médian et avancement de réaction de pyrolyse

Figure 5 - Comparaison des résultats expérimentaux et numériques

La même extraction réalisée avec le résultat du calcul MoDeTheC (trait plein noir dans la figure 5(a)) montre que la réponse thermique du matériau est très bien capturée par le modèle de dégradation thermo-chimique avant que l'endommagement ne se produise. L'analyse des profils spatiaux de température (non tracés ici) confirme également cet accord. Les écarts observés, compte tenu des incertitudes de la mesure par thermographie infrarouge (émissivité et étalonnage), restent faibles et peuvent s'expliquer par les incertitudes associées à l'amplitude du flux laser à si haute puissance et aux valeurs des propriétés du matériau à haute température.

La visualisation de la face avant du matériau présentée en figure 5(b) montre une zone centrale composée de fibres nues suivie d'un anneau de matière carbonisée. La comparaison avec le résultat du calcul MoDeTheC à l'issue des 300s de chauffe montre que le *char* créé au centre du matériau a ensuite été consommé par la seconde réaction chimique, laissant apparaître un pic

sur le profil final tracé en figure 5(b) qui, par symétrie de révolution autour de l'axe de symétrie, forme cet anneau de *char*. Néanmoins, la totalité du *char* n'est pas consommée à l'issue du calcul contrairement aux observations expérimentales. Au-delà de cet anneau, la photographie met en évidence une phase condensée liquide avec la présence de gouttelettes de résine fondue dont la taille diminue avec la distance au centre du matériau. Enfin, l'illustration du plan de coupe transverse médian en figure 5(c) fait apparaître une zone dégradée suivant l'épaisseur du matériau dont la superficie s'étend au-delà du diamètre défini par le maximum de fraction volumique de *char* en face avant. Cependant, le tracé de l'isocontour d'avancement de la réaction de pyrolyse $\alpha_{pyrolyse} = 0.19$ extrait de la simulation et superposé à la coupe expérimentale semble coïncider parfaitement avec la topologie qualitative de la dégradation interne du matériau. Ce point appuie la bonne capacité du modèle à reproduire les transferts anisotropes de chaleur et de masse au sein du matériau soumis à une charge thermique contrôlée et non-uniforme. Cette valeur correspond également au seuil observable d'apparition du *char* ($\alpha_{pyrolyse} \sim 0.20$) mentionné par Mouritz et al. [3].

5. Conclusion

Cette étude repose sur deux points fondamentaux et complémentaires. D'une part, la modélisation de phénomènes multiphysiques se produisant lors de la dégradation d'un composite soumis au feu nécessite de découper le problème en briques élémentaires de manière à comprendre dans un premier temps les phénomènes en jeu et en proposer un modèle adapté et représentatif. Dans ce sens, le modèle proposé se base sur une approche multidimensionnelle des transferts de chaleur et de masse associée à une description multiconstituant du matériau nécessaire pour suivre les transformations chimiques et leur effet sur les propriétés et échanges énergétiques. D'autre part, cette brique élémentaire thermochimique est confrontée à une expérience de validation isolant elle-même les phénomènes ciblés de manière à limiter les biais introduits dans l'analyse des résultats. Ainsi, la complexité d'une flamme est remplacée par un faisceau laser parfaitement stable et contrôlé, éliminant par la même occasion les couplages aérothermiques flamme/paroi associés. Cette expérience a permis de fournir des informations importantes sur l'analyse de la réponse thermique du matériau complétée par des observations post-essais qui consolident l'approche proposée autant d'un point de vue qualitatif que quantitatif, exception faite de l'apparition de l'endommagement du matériau par délaminage qui limite l'analyse.

Ces premiers résultats prometteurs peuvent être améliorés en portant l'effort sur l'amélioration des méthodes de caractérisation expérimentale à haute température aussi bien sur l'analyse de l'effet de la phase liquide (résine fondue) sur la dégradation d'un point de vue du transport sachant que la contribution énergétique est prise en compte dans les chaleurs de réaction $Q_{\mathcal{R}}$. Enfin, un couplage fort et volumique avec les phénomènes mécaniques devra être pris en compte pour l'étude des transferts de chaleur et de masse en milieu non isocore et endommagé.

Références

- [1] G. LEPLAT & V. BIASI : Méthode d'homogénéisation avancée appliquée à l'identification des propriétés thermophysiques des matériaux composites soumis au feu. *In Congrès de la Société Française de Thermique*, La Rochelle, FR, 2015.
- [2] V. BIASI, G. LEPLAT, F. FEYEL & P. BEAUCHÊNE : Heat and mass transfers within decomposing carbon fibers/epoxy resin composite materials. *In 11th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, Atlanta, US, 2014.
- [3] A.P. MOURITZ, S. FEIH, E. KANDARE, Z. MATHYS, A.G. GIBSON, P.E. DES JARDIN, S.W. CASE & B.Y. LATTIMER : Review of fire structural modelling of polymer composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(12):1800 – 1814, 2009.