

Transferts de chaleur et de masse dans les composites fibres-polymère soumis au feu

Valentin BIASI^{1*}, Gillian LEPLAT¹, Frédéric FEYEL²

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

²ONERA - The French Aerospace Lab - F-92322 Châtillon, FRANCE

*(auteur correspondant : valentin.biasi@onera.fr)

Résumé - Les matériaux composites fibres-polymère se dégradent sous l'effet de flux thermiques importants. On se propose d'étudier les transferts de chaleur et de masse qui se produisent au sein de ce type de matériau pour des géométries 2D. L'ensemble des constituants formant le composite en dégradation sont homogénéisés et l'écoulement des gaz est décrit par une loi de Darcy. La dégradation d'un disque fibres de verre / résine phénolique est étudiée lorsque celui-ci est soumis à un flux laser gaussien constant au cours du temps.

Nomenclature

A	Coefficient pré-exponentiel
C_P	Capacité calorifique, J/kg/K
E_A	Énergie d'activation, J/mol
h	Enthalpie, J/kg
k	Conductivité thermique, W/m/K
K	Perméabilité, m ²
M	Masse molaire, kg/mol
n	Ordre de réaction
P	Pression, Pa
Q	Chaleur de réaction, J/kg
T	Température, K
v_g	Vitesse de filtration, m/s
Y	Fraction massique

Symboles grecs

α	Absorptivité
ε	Émissivité
φ	Fraction volumique
μ	Viscosité dynamique, kg/m/s
ν	Coefficient stœchiométrique massique
ρ	Masse volumique, kg/m ³
$\dot{\omega}$	Débit volumique, kg/m ³ /s

Indices

$c - v$	Char - Vierge
$s - g$	Gaz - Solide
$i - J$	Constituant - Nb de constituants
$j - J$	Constituant gaz - Nb de constituants gaz
$m - M$	Réaction - Nb de réactions

1. Introduction

Avec l'utilisation croissante des composites dans les structures aéronautiques, la modélisation de la tenue de ces matériaux sous fortes contraintes thermiques et mécaniques devient un enjeu majeur pour les avionneurs, d'autant plus lorsque l'intégrité de la structure est menacée dans le cas d'incidents de type feu par exemple. Le développement d'outils numériques capables d'évaluer finement les dégradations subies par ce type de composites lors d'un incendie est source d'améliorations des structures aéronautiques dès la conception jusqu'à la certification.

La description fine et précise de tels systèmes est délicate, car elle implique les effets combinés de plusieurs phénomènes. La prise en compte des seuls transferts conductifs est satisfaisante pour modéliser les transferts de chaleur dans un matériau composite soumis à des flux limités (inférieurs à $20kW/m^2$) [1]. Des transferts thermiques radiatifs et convectifs ont lieu entre le matériau et l'environnement extérieur. Si les flux thermiques s'avèrent plus importants, des transformations par pyrolyse et/ou oxydation se produisent et viennent modifier la composition du matériau. Les propriétés macroscopiques du composite évoluent alors en fonction de l'état de dégradation de celui-ci [1]. Ces transformations impliquent aussi l'apparition de

gaz de décomposition, qui sont transportés jusqu'à l'extérieur du matériau où ils peuvent interagir avec les fluides présents dans l'atmosphère environnante (avec inflammation éventuelle). La littérature propose déjà plusieurs modèles de dégradation des composites tenant compte des transformations subies par le matériau. Les premiers modèles proposés par Henderson et al. [2] considèrent le composite en dégradation comme un mélange de matière vierge et dégradée. Cette approche a été modifiée et complétée, notamment par Florio et al. [3], Sullivan et Salomon [4], Dimitrienko [5] et Galgano et al. [6], mais uniquement en 1D et lorsque le matériau est soumis à un flux thermique constant et connu.

Bien que les études sur la dégradation thermique des composites soient généralement restreintes à ces hypothèses, l'éjection des gaz de décomposition aux parois et leur inflammation éventuelle peuvent provoquer une émission importante de chaleur [7]. Dans le cas d'une flamme impactant sur un composite, les échanges entre le milieu fluide réactif et les gaz de décomposition éjectants modifient le flux thermique reçu par le composite et donc sa dégradation. La prise en compte de ces échanges nécessite de considérer les effets multidimensionnels de la dégradation, ce qui n'est traité que dans quelques études récentes [8].

En vue de proposer une modélisation de la dégradation des composites tenant compte des interactions aux parois avec une flamme, le modèle présenté s'attache à décrire la dégradation thermo-chimique d'un matériau composite soumis à un flux connu. Une approche en deux dimensions est retenue pour décrire les transferts de chaleur et de masse dans un milieu orthotrope. Le matériau en décomposition est assimilé à un milieu poreux multi-constituants permettant de décrire l'écoulement interne de la phase gazeuse depuis sa formation jusqu'à son éjection afin d'obtenir les conditions d'interfaces (flux thermiques et massiques, composition des gaz éjectés) nécessaires pour un couplage futur avec un solveur de la partie fluide.

2. Modélisation

Un matériau composite en dégradation est représenté dans le modèle par un mélange de différents solides et gaz. Les solides peuvent être des fibres ou de la résine à l'état vierge ou dégradé, ou bien représenter l'ensemble de la phase solide à l'état vierge ou à l'état dégradé (aussi appelé *char*). La phase gazeuse du matériau est considérée comme un mélange de différents gaz supposés parfaits. On note i l'indice des constituants solides ou gazeux parmi les I constituants pris en compte et j l'indice des constituants gazeux parmi les J gaz pris en compte.

On introduit ρ_i la masse volumique absolue du constituant i , φ_i sa fraction volumique et Y_i sa fraction massique. Pour tous les constituants solides, on fait l'hypothèse que leur masse volumique est constante ($\rho_i = \rho_{i0}$ si $i \in \{s\}$). La masse volumique de l'ensemble du matériau est donné par la relation :

$$\rho = \sum_{i=1}^I \rho_i \varphi_i \quad (1)$$

La porosité, notée φ_g , est définie comme la fraction volumique de la phase gazeuse :

$$\varphi_g = \sum_{j=1}^J \varphi_j \quad (2)$$

2.1. Propriétés homogénéisées du matériau

La masse molaire M de la phase gazeuse est donnée à partir de la valeur de chaque j constituant gazeux :

$$M = \frac{1}{\varphi_g} \sum_{j=1}^J \varphi_j M_j \quad (3)$$

Concernant l'émissivité ε et l'absorptivité α du matériau, elles dépendent uniquement des valeurs des constituants solides, pondérées par leur fraction volumique (ce qui correspond aux fractions de surface de chaque constituant i solide) :

$$\varepsilon = \frac{1}{\varphi_s} \sum_{i=1}^{I-J} \varphi_i \varepsilon_i \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{1}{\varphi_s} \sum_{i=1}^{I-J} \varphi_i \alpha_i \quad \text{avec} \quad i \in \{s\} \quad (4)$$

avec φ_s la fraction volumique de l'ensemble des solides. La capacité calorifique moyenne C_P du matériau correspond à la pondération de celle de chacun des constituants par leur fraction massique.

$$C_P = \sum_{i=1}^I C_{P_i} Y_i \quad (5)$$

avec C_{P_i} la capacité calorifique du constituant i . Chaque C_{P_i} est définie par une fonction polynomiale de la température. Les enthalpies de chaque constituant ou de l'ensemble du matériau sont calculées par intégration de C_P entre la température initiale T_0 et la température T à l'instant considéré :

$$h_i = \int_{T_0}^T C_{P_i}(\tau) d\tau \quad \text{et} \quad h = \int_{T_0}^T C_P(\tau) d\tau \quad (6)$$

La conductivité thermique équivalente du matériau est quant à elle définie comme un tenseur d'ordre 2 dans le repère du domaine défini. Pour tous les J constituants gazeux, les tenseurs $\overline{\overline{k}}_j$ associés sont proportionnels à la matrice identité. Que le constituant i soit considéré comme isotrope ou orthotrope, chacun des coefficients du tenseur dépend de la température par une loi polynomiale. La relation entre le tenseur de conductivité thermique équivalent du matériau et ceux de chacun des constituants est donnée par une loi de mélange :

$$\overline{\overline{k}} = \sum_{i=1}^I \varphi_i \overline{\overline{k}}_i \quad (7)$$

La pression P dans la phase gazeuse suit la loi des gaz parfaits. Le nombre de Reynolds dans le milieu étant faible [9], l'équation de conservation de la quantité de mouvement peut être homogénéisée en une loi de Darcy, reliant la vitesse de filtration \mathbf{v}_g au gradient de pression ∇P :

$$\mathbf{v}_g = -\frac{K}{\mu_g} \nabla P \quad (8)$$

avec μ_g la viscosité dynamique des gaz et K la perméabilité du milieu. Cette dernière valeur suit une loi exponentielle entre sa valeur initiale K_v et sa valeur finale K_c :

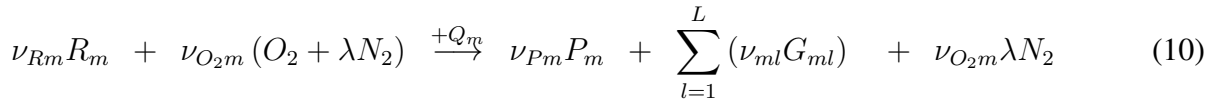
$$K = K_v^{1-\varphi_g} K_c^{\varphi_g} \quad (9)$$

2.2. Réactions chimiques

On considère un ensemble de M réactions de dégradations des constituants de la phase solide. On fait l'hypothèse que seuls les constituants de la phase solide se dégradent et que les produits gazeux de réactions sont inertes. On note ν les coefficients stœchiométriques massiques des différentes réactions. Les constituants intervenants dans la réaction m sont :

- R_m un seul réactif solide
- $O_2 + \lambda N_2$ l'air en présence : valable s'il y a des réactions d'oxydation
- P_m un seul produit solide
- les G_{ml} produits gazeux : gaz l sur L émis lors de la réaction m .

La $m^{\text{ième}}$ réaction s'écrit sous la forme :



avec λ le ratio massique de N_2 sur O_2 dans l'air, soit 3.26. On note Q_m la chaleur massique générée ou consommée lors de la réaction m par rapport à la quantité de R_m consommée.

On introduit les $\dot{\omega}_{im}$, taux de réactions du constituant i pour la réaction m . Le taux de réaction du réactif R de la réaction m suit une loi d'Arrhenius simple :

$$\dot{\omega}_{Rm} = -f(O_2) (\rho_R \varphi_R)_0 \left(\frac{\rho_R \varphi_R}{(\rho_R \varphi_R)_0} \right)^{n_m} A_m \cdot \exp \left(\frac{-E_{A_m}}{RT} \right) \quad (11)$$

avec A_m , E_{A_m} et n_m les paramètres de la loi d'Arrhenius pour la réaction m . Les termes indicés 0 correspondent aux quantités au début de la dégradation (état initial). Le terme $f(O_2)$ correspond au facteur permettant de tenir compte de la concentration en O_2 sur le taux de destruction de R_m dans les réactions d'oxydation. Ce terme vaut :

$$f(O_2) = 1 \text{ si } \nu_{O_2 m} = 0, \quad f(O_2) = \left(\frac{\rho_{O_2} \varphi_{O_2}}{(\rho_{O_2} \varphi_{O_2})_0} \right)^{n_{O_2 m}} \text{ sinon} \quad (12)$$

Les taux de destructions ou de formations des autres i espèces participants à la réaction m sont liés à $\dot{\omega}_{Rm}$ par la relation :

$$\dot{\omega}_{im} = \pm \frac{\nu_{im}}{\nu_{Rm}} \dot{\omega}_{Rm} \quad (13)$$

Le signe de l'équation 13 est positif si i est un réactif et négatif si i est un produit dans m . À partir de ces valeurs, on peut obtenir le taux de réaction (formation et destruction) global du constituant i :

$$\dot{\omega}_i = \sum_{m=1}^M \dot{\omega}_{im} \quad (14)$$

Il est aussi intéressant de connaître d'un point de vue énergétique le taux de chaleur global généré ou consommé par l'ensemble des réactions en cours. On note ce terme ($\dot{\omega}_R Q$) :

$$(\dot{\omega}_R Q) = \sum_{m=1}^M \dot{\omega}_{Rm} Q_m \quad (15)$$

avec Q_m la chaleur massique de la réaction m par quantité de R_m consommée.

2.3. Lois de conservation

La forme des équations de conservations correspondent aux équations locales moyennées. Les équations de conservations de la masse sont établies pour chaque constituant i solide ou gazeux. Pour les constituants solides, les variations de masses sont liées aux réactions de dégradations ou formations de l'espèce solide considérée. Il n'y a pas de termes de transport des solides vers l'extérieur du volume. Le bilan de masse sur le constituant i solide s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i \varphi_i) = \dot{\omega}_i \quad (16)$$

Pour les constituants gazeux, les variations de masse sont liées aux réactions de dégradation mais aussi au transport des espèces. Ce terme de transport résulte de l'éjection des gaz pilotée par les gradients de pression (loi de Darcy). La conservation de masse pour chaque j constituant gazeux prend la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_j \varphi_j) = -\nabla \cdot \left(\frac{Y_j}{Y_g} \rho_g \mathbf{v}_g \right) + \dot{\omega}_j \quad (17)$$

Cette dernière loi de conservation est valable pour O_2 s'il est présent. Si l'on considère que les différences de températures entre les constituants solides et la phase gazeuse ne sont pas trop importantes, on peut supposer qu'il y a équilibre thermique local au sein du matériau. On néglige dans le bilan d'énergie tous les termes de travail échangé avec le milieu extérieur, les termes d'énergie cinétique et d'énergie potentielle.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho h) = -\nabla \cdot (-k \nabla T + h_g \rho_g \mathbf{v}_g) + (\dot{\omega}_R Q) \quad (18)$$

Le terme de gauche représente la variation temporelle d'énergie interne. À droite, on trouve en premier lieu le terme de flux externe. Ce terme se décompose en un terme de conduction thermique classique et un second lié au transport de gaz de pyrolyse. Enfin, le dernier terme représente les sources volumiques de chaleur générées par l'ensemble des M réactions. L'ensemble des équations de conservations forme un système de $I + 1$ équations aux dérivées partielles qu'il convient de résoudre.

3. Résolution numérique

Un solveur a été développé pour résoudre ce problème en 2D (plan ou axisymétrique) au cours du temps. La méthode des volumes finis est utilisée pour discrétiser les différentes quantités conservées au centre de chaque cellule du maillage. Les variables naturelles du système ($T, P, \rho, \varphi_i, Y_i$) sont interpolées linéairement pour chacune des faces du maillage et toutes les propriétés du matériau sont déterminées à partir de ces variables naturelles. Les gradients sont calculés aux centres des faces à partir des valeurs de champs aux centres des cellules adjacentes (théorème du gradient). L'intégration temporelle du système se fait suivant un schéma theta-implicite. Afin d'éviter des problèmes de divergence du système, on intègre les termes sources volumiques (réactions de dégradation) à l'aide de sous-pas de temps explicites.

4. Cas d'étude

4.1. Conditions de simulation

Une évaluation du solveur 2D a été réalisée en utilisant les propriétés du composite H41N (fibres de verre / résine phénolique) étudié par Henderson et al. [2]. Trois constituants sont utilisés pour décrire le composite en dégradation : la phase solide vierge (indiquée "v"), la phase

solide char (indiquée “c”) et la phase gazeuse (indiquée “g”). Le tableau 1 résume les propriétés de ce matériau, dont les valeurs de conductivités thermiques ont été modifiées pour apporter un caractère orthotrope au cas présenté.

ρ_v	$[kg/m^3]$	2040.6	K_v	$[m^2]$	2.60×10^{-18}
ρ_c	$[kg/m^3]$	1980.7	K_c	$[m^2]$	1.14×10^{-16}
M_g	$[kg/mol]$	18.35×10^{-3}	$\varepsilon_v - \alpha_v$	$[-]$	0.6
k_{v_x}	$[W/m/K]$	$1.12 + 3 \times 10^{-3}T$	$\varepsilon_c - \alpha_c$	$[-]$	0.9
k_{v_y}	$[W/m/K]$	$0.35 + 5 \times 10^{-4}T$	μ_g	$[kg/m/s]$	$8.0 \times 10^{-6} + 2.5 \times 10^{-8}T$
k_{c_x}	$[W/m/K]$	$1.12 + 3 \times 10^{-3}T$	$\varphi_{g_{ini}}$	$[-]$	0.113
k_{c_y}	$[W/m/K]$	$0.35 + 5 \times 10^{-4}T$	$\varphi_{g_{fin}}$	$[-]$	0.274
k_g	$[W/m/K]$	$-8.4 \times 10^{-3} + 1.4 \times 10^{-4}T$	Q	$[J/kg]$	234×10^3
C_{Pv}	$[J/kg/K]$	$791.3 + 1.09T$	A	$[-]$	1.98×10^{29}
C_{Pc}	$[J/kg/K]$	$600.4 + 1.02T$	E_A	$[J/mol]$	2.6×10^5
C_{Pg}	$[J/kg/K]$	$2096 + 1.05T$	n	$[-]$	17.33

Tableau 1 : Propriétés modifiées du H41N (températures en Kelvin)

Le domaine sur lequel la dégradation est simulée est un disque de $80mm$ de diamètre et de $4.16mm$ de hauteur. Un flux laser gaussien est appliqué sur la face supérieure du cylindre, centré sur l’axe de symétrie. Le domaine de calcul est représenté par un rectangle de $40mm$ suivant l’axe X (demi-largeur du disque) et de $4.16mm$ suivant l’axe Y . Ce domaine est décomposé en mailles rectangulaires uniformément distribuées de dimensions $1mm$ en X et $0.208mm$ en Y . Le pas de temps retenu pour la résolution vaut $0.1s$.

Toutes les limites du domaine sont considérées à pression atmosphérique ($P_0 = 101\,325Pa$). On néglige tous les phénomènes de convection aux parois et on prend en compte les transferts radiatifs avec le milieu extérieur (à température fixée de $293K$). À l’état initial, l’ensemble du domaine est à la température $T_0 = 293K$ et à pression atmosphérique P_0 . L’atmosphère environnante est considérée comme inerte et une seule réaction pilote la dégradation (dont les coefficients d’Arrhenius E_A , A et n sont détaillés dans le tableau 1), faisant réagir la phase vierge “v” pour former de la phase dégradée “c” et des gaz de décomposition “g” en consommant une quantité d’énergie Q . Entre $t = 0s$ et $t = 400s$, on applique un flux laser gaussien dont l’intensité maximale vaut $318.3W/m^2$ et sa largeur est égale à $20mm$ (valeur en $1/e^2$).

4.2. Discussions

La figure 1 représente une vue miroir du domaine à 4 instants de la dégradation après le début de l’exposition au flux laser. À droite de l’axe, on peut observer l’évolution des champs de températures et à gauche les champs de pressions. Les vitesses de filtration des gaz de décomposition sont représentées par des vecteurs sur les parois limites du domaine uniquement. La figure 2 présente les températures et les fractions massiques de matière vierge restante et la figure 3 montre les pressions, le tout extrait le long de l’axe de symétrie aux 4 instants détaillés dans la figure 1.

Dès le début de la dégradation, la température en face avant est suffisamment importante ($940^\circ C$ à 50 secondes) pour que la dégradation puisse avoir lieu. On peut observer sur la figure 2 que la fraction massique de matière vierge a diminué significativement en face avant après 50 secondes de dégradation ($Y_v = 0.45$). La consommation de la phase vierge entraîne la formation de gaz de décomposition, provoquant une augmentation importante de la pression interne ($P = 10.4 \times 10^5 Pa$ à 50 secondes), qui tendent à s’accumuler autour de l’axe de symétrie (voir Figure 1). Les faces externes étant à pression atmosphérique, un gradient de pression se crée et permet d’amorcer l’écoulement de ces gaz vers l’extérieur du matériau.

Après 100 secondes de dégradation le pic de pression interne continue d’augmenter et atteint

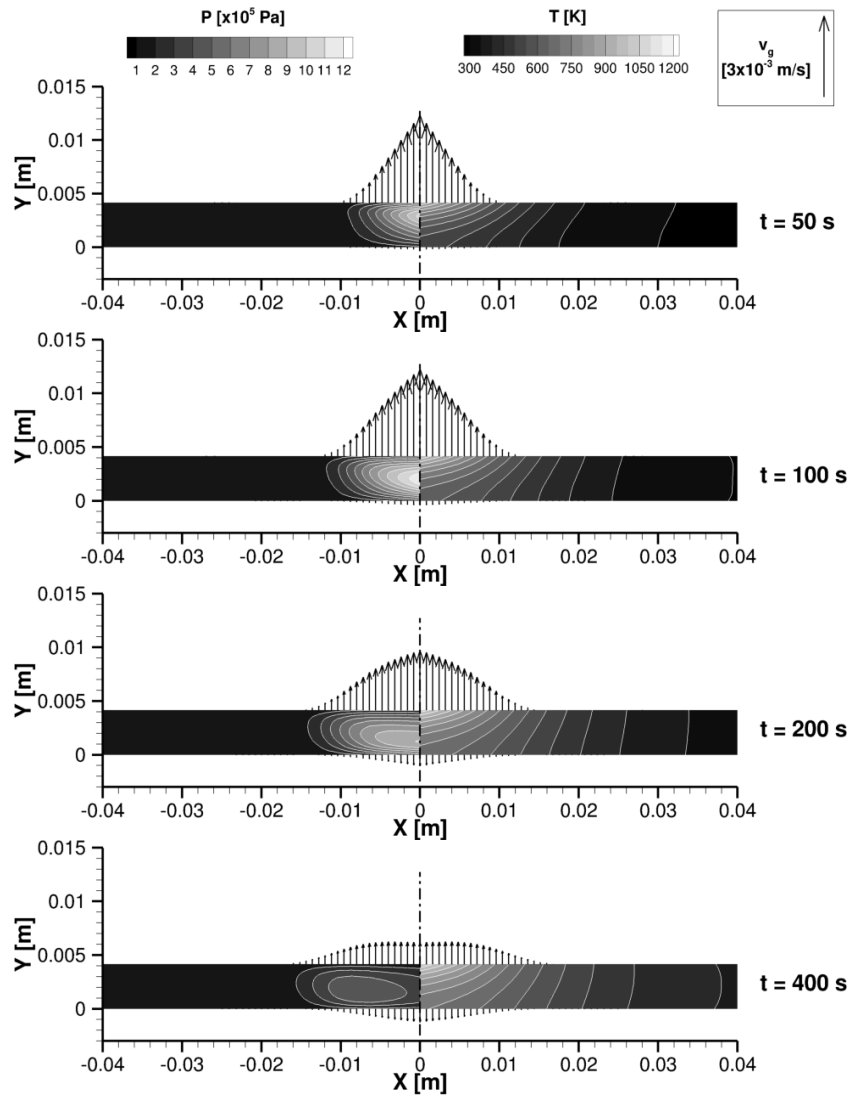


Figure 1 : Champs de température (zone de droite), de pression (zone de gauche) et vecteurs vitesses de filtration aux parois à différents instants

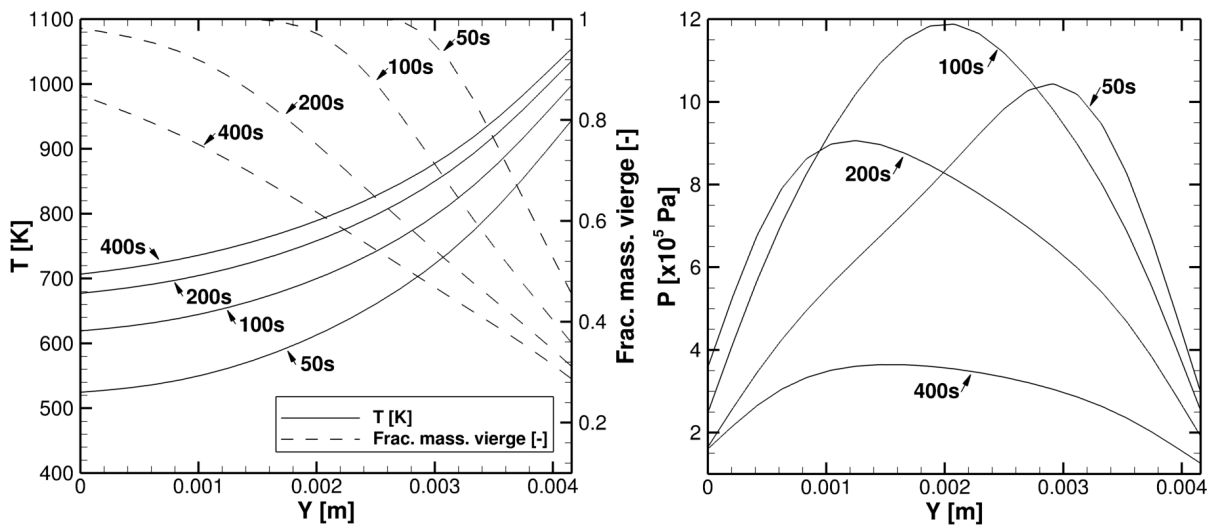


Figure 2 : Température et fraction massique de matière vierge le long de l'axe de symétrie

Figure 3 : Pression interne le long de l'axe de symétrie

la valeur de $11.8 \times 10^5 Pa$. Les gaz de décomposition s'échappent essentiellement en face avant et très peu en face arrière. Cette différence de vitesses de filtration s'explique par la variation de la perméabilité au cours de la dégradation. La perméabilité croît lors de la dégradation, caractérisant le fait qu'une zone peu dégradée soit peu perméable. Le pic de pression dans le matériau décroît dans les instants suivants pour atteindre $9.6 \times 10^5 Pa$ à 200 secondes. La dégradation du matériau a atteint la face arrière comme le montre la valeur de fraction massique de matière vierge en figure 2 ($Y_v = 0.98$), ce qui crée une augmentation de la vitesse de filtration dans cette zone. La perméabilité ayant augmenté sur toute l'épaisseur du matériau, les gaz produits s'échappent plus facilement et la pression interne décroît brutalement passant à $3.6 \times 10^5 Pa$ au bout de 400 secondes. Le profil de sortie des gaz de décomposition en face supérieure tend à s'uniformiser sur une plus large surface (voir Figure 1) et le maximum de pression du domaine ne se situe plus sur l'axe de symétrie mais se déplace radialement vers l'extérieur du disque.

5. Conclusion

Le modèle présenté a été utilisé pour simuler les dégradations sur la plupart des composites soumis à flux thermique constant non-uniforme. La description unitaire de chaque constituant dans cette formulation a permis de décrire plus finement les transformations, mais s'accompagne aussi un effort de caractérisation des propriétés plus important. L'aspect bidimensionnel du modèle rend compte de l'évolution particulière du profil de vitesses d'éjection des gaz. Le cas d'étude simple développé ici présente de précieuses informations sur le comportement thermo-chimique du matériau et les conditions attendues aux parois en vue d'une future étude de l'interaction entre le matériau en dégradation et une flamme simulée.

Références

- [1] A.P. Mouritz and A.G. Gibson. *Fire Properties of Polymer Composite Materials*. Springer, 2006.
- [2] J.B. Henderson and T.E. Wiecek. A mathematical model to predict the thermal response of decomposing, expanding polymer composites. *Journal of Composite Materials*, 21(4) :373–393, January 1987.
- [3] J. Florio, J.B. Henderson, F.L. Test, and R. Hariharan. A study of the effects of the assumption of local-thermal equilibrium on the overall thermally-induced response of a decomposing, glass-filled polymer composite. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 34(1) :135–147, January 1991.
- [4] R.M. Sullivan and N.J. Salamon. A finite element method for the thermochemical decomposition of polymeric materials - 1. theory. *International Journal of Engineering Science*, 30(4) :431–441, April 1992.
- [5] Yu.I. Dimitrienko. Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures : 1. materials. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 28(5) :453–461, October 1997.
- [6] A. Galgano, C. Di Blasi, C. Branca, and E. Milella. Thermal response to fire of a fibre-reinforced sandwich panel : Model formulation, selection of intrinsic properties and experimental validation. *Polymer Degradation and Stability*, 94(8) :1267–1280, August 2009.
- [7] A.P. Mouritz, Z. Mathys, and A.G. Gibson. Heat release of polymer composites in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(7) :1040–1054, July 2006.
- [8] C. Luo and P.E. DesJardin. Thermo-mechanical damage modeling of a glass-phenolic composite material. *Composites Science and Technology*, 67(7-8) :1475–1488, June 2007.
- [9] N. Puiroux. *Transferts Thermiques et d'Humidité dans les Matériaux Composites Ablatables : Effet des Hétérogénéités*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.