



HAL
open science

Modélisation de la dégradation d'un matériau composite carbone-époxy soumis à une sollicitation thermo-mécanique couplée. Application aux réservoirs d'hydrogène de type IV

Camille Mercadé Mercadé

► To cite this version:

Camille Mercadé Mercadé. Modélisation de la dégradation d'un matériau composite carbone-époxy soumis à une sollicitation thermo-mécanique couplée. Application aux réservoirs d'hydrogène de type IV. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2017. Français. NNT : 2017ESMA0027 . tel-01696237

HAL Id: tel-01696237

<https://theses.hal.science/tel-01696237>

Submitted on 30 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEURE DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET D'AÉROTECHNIQUE

(Diplôme National – Arrêté du 25 mai 2016)

École Doctorale :

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique

Secteurs de Recherche : Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces &
Fluide, Thermique, Combustion

Présentée par :

Camille MERCADÉ

**MODÉLISATION DE LA DÉGRADATION D'UN MATÉRIAU COMPOSITE CARBONE-
ÉPOXY SOUMIS À UNE SOLlicitATION THERMO-MÉCANIQUE COUPLÉE.
APPLICATION AUX RÉSERVOIRS D'HYDROGÈNE DE TYPE IV**

Directeurs de thèse : Damien Halm et Thomas Rogaume

Soutenue le 30 novembre 2017

devant la Commission d'Examen

JURY

Président

Jean-Claude Grandidier Professeur, ISAE - ENSMA, Poitiers

Rapporteurs

Pascal Boulet Professeur, LEMTA, Université de Lorraine

Thierry Désoyer Professeur, LMA, École Centrale Marseille

Membres

Béatrice Fuster Ingénieure, Cheffe de projet R&D, Air Liquide, Jouy-en-Josas

Éric Guillaume Docteur, Président Efectis France, Saint Aubain

Damien Halm Professeur, ISAE - ENSMA, Poitiers

Thomas Rogaume Professeur, Institut Pprime, Université de Poitiers

"We are all in the gutter, but some of us are looking at the stars"
Oscar Wilde

REMERCIEMENTS

Il existe beaucoup de métaphores pour tenter de rendre compte de ce qu'est une thèse. Certains disent que c'est un marathon, d'autres la comparent à une grossesse. Dans ces cas-là, il y a la notion de durée ou de distance et donc de fin. Mais dans d'autres cas, quand on ne sait ni *quand*, ni *comment* ni même *si* elle va se terminer, ces métaphores ne me donnent pas entièrement satisfaction. De mon point de vue, une thèse est comparable à une course d'orientation que l'on devrait effectuer sans boussole ni carte, mais en suivant certains chemins et à l'aide de certaines personnes croisées sur la route, qui donneraient des indications. Durant ma thèse j'ai croisé beaucoup de personnes, sur ces chemins, et cette page est faite pour les en remercier chaleureusement.

Je tiens tout d'abord à remercier Damien, mon directeur de thèse. Merci à toi pour tout ce que tu as fait pour moi. J'ai beaucoup appris à ton contact, et cela va bien au-delà de l'aspect scientifique puisque tu es devenu un ami. Merci pour les conseils que tu m'as prodigués, ton optimisme sans faille et ton humour.

Merci également à toi Thomas, on s'est bien marré lors des GDR Feux.

Mes remerciements vont ensuite aux membres de mon jury qui ont eu assez de courage et de curiosité intellectuelle pour lire ce manuscrit. Merci à Pascal Boulet, thermicien, et Thierry Désoyer, mécanicien, pour avoir rapporté cette thèse. Merci à Jean-Claude Grandidier d'avoir accepté de présider le jury. Merci à Béatrice Fuster et Éric Guillaume d'avoir apporté leur expertise respectivement en réservoirs d'hydrogène et en décomposition thermique. Finalement je n'ai qu'un regret suite à ma soutenance, celui de n'avoir pas su déterminer quel phénomène, de la thermique ou de la mécanique, l'emportait... Les débats ont été animés mais n'ont pas permis de répondre à cette question ! ;-)

Merci aux membres du Labex Interactifs, sans qui cette thèse n'aurait pas pu être financée.

Je tiens à remercier tous ceux avec qui j'ai ri, pleuré, déménagé, bu un coup au Moe's ou au PLB, passé une soirée, à qui j'ai raconté ma vie, qui m'ont aidée ou soutenue à un moment ou à un autre, bref que j'ai côtoyés de près ou de loin pendant ces années de dur labeur :

- mes cobureaux : Luc, Tung, Saverio, Mohamed, Cédric, Arün, Julie, Caroline, Lucille, Wissam
- mes collègues de travail, qu'ils soient doctorants, post-doctorants, ATER : Julien, Amélie et Mathieu, Émeline, Layla, Vincent, Aurélien, Tomoki, Sélim, Sami, Clément, Alice, Ahmad, Ravi, François, Marina, Pierre, Maxime, Romain, Kahina, Benjamin, Étienne, Simon, Yen, Abdelkibir, Quang.
- les membres de l'ATEM, car « ATEM on t'aime », du BDD ou de l'ADDICT, qui donnent l'occasion aux membres du labo de sortir de leur train-train quotidien de temps à autre.
- les permanents (ou pas) : notamment Denis, Sylvie, Carole, Yves, Éric, Véronique, Laurence, Florence, Guillaume, Marc, Maxime, Médéric.
- l'aide technique, informatique (sur Abaqus) et logicielle : Mikaël, Gérald, Alison, Xavier
- les filles du secrétariat et de la compta : Brigitte, Karine, Éliane, Francine
- la bibliothèque de l'ENSMA : Bénédicte
- Et enfin *the last but not the least*... le trio du Resto U ! Caroline, Sylvain et Anaïs, merci pour les discussions éclectiques et enflammées sur la politique et le transhumanisme... et les sorties.

Pour terminer, je tenais à adresser un message à ceux qui sont encore dans la galère de la thèse : je vous envoie tous mes encouragements et vœux de réussite. Vous allez y arriver !

TABLE DES MATIERES

TABLE DES FIGURES	7
LISTE DES TABLEAUX	13
INTRODUCTION.....	15
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES POLYMERES ET DU COMPORTEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX COMPOSITES CFRP	19
1 INTRODUCTION.....	20
2 DECOMPOSITION THERMIQUE DES POLYMERES.....	21
2.1 GENERALITES SUR LA DECOMPOSITION THERMIQUE	21
2.1.1 PROCESSUS DE DECOMPOSITION THERMIQUE.....	21
2.1.2 DIFFERENTES CLASSES DE POLYMERES	21
2.2 MODELISATION DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES POLYMERES : GENERALITES	22
2.2.1 MECANISME CINETIQUE : EQUATIONS GENERALES	22
2.2.2 EQUATIONS DE LA CHALEUR POUR UN SOLIDE EN DECOMPOSITION	24
2.2.3 PARAMETRES THERMIQUES ET CINETIQUES	26
2.2.4 CAS DES APPROCHES A CINETIQUE INFINIMENT RAPIDE.....	29
2.3 MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE ORGANIQUE/THERMODURCISSABLE	30
2.3.1 DECOMPOSITION DES COMPOSITES A MATRICE THERMODURCISSABLE : GENERALITES	30
2.3.2 DECOMPOSITION DU MATERIAU COMPOSITE FIBRES DE CARBONE- MATRICE EPOXY	32
3 ENDOMMAGEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX COMPOSITES POLYMERES RENFORCES DE FIBRES DE CARBONE, CFRP (CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS)..	38
3.1 LES MECANISMES ELEMENTAIRES DE L'ENDOMMAGEMENT.....	38
3.1.1 ENDOMMAGEMENTS A L'ECHELLE DE CHAQUE CONSTITUANT.....	38
3.1.2 ENDOMMAGEMENTS A L'ECHELLE DU PLI.....	39
3.1.3 ENDOMMAGEMENTS A L'ECHELLE MATERIAU	40
3.2 LOIS DE COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES STRATIFIES	41
3.2.1 UNE APPROCHE PAR CRITERES : PROGRESSIVE FAILURE ANALYSIS.....	41
3.2.2 L'ENDOMMAGEMENT MODELISE : CONTINUUM DAMAGE MECHANICS	43
3.2.3 BILAN	50
CONCLUSION DE L'ETAT DE L'ART	51
CHAPITRE 2 : CONSTRUCTION ET DESCRIPTION DU MODELE COUPLE.....	53
0 INTRODUCTION.....	54
1 RECENSEMENT DES COUPLAGES.....	55

1.1 DECOMPOSITION THERMIQUE : DEPENDANCE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE AU CHARGEMENT MECANIQUE	55
1.2 COMPORTEMENT MECANIQUE, ENDOMMAGEMENTS	56
1.2.1 DEPENDANCE A LA TEMPERATURE DU COMPORTEMENT MECANIQUE	56
1.2.2 DEPENDANCE A L'ETAT DE DECOMPOSITION THERMIQUE	58
1.2.3 CONCLUSION SUR LES FACTEURS INFLUANT SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE	64
1.3 PARAMETRES THERMIQUES ET TRANSFERTS DE CHALEUR	64
1.3.1 DEPENDANCE A L'ETAT DE DECOMPOSITION	64
1.3.2 DEPENDANCE DES TRANSFERTS DE CHALEUR AU CHARGEMENT MECANIQUE.....	66
1.4 CONCLUSION : COUPLAGES RETENUS DANS LE MODELE	68
2 DESCRIPTION DU MODELE ENTIEREMENT COUPLE	70
2.1 COMPORTEMENT MECANIQUE, ENDOMMAGEMENTS.....	70
2.1.1 CRITERES D'INITIATION ET LOIS D'EVOLUTION DES ENDOMMAGEMENTS	70
2.1.2 EVOLUTION DES PARAMETRES MECANQUES AVEC LA TEMPERATURE (AVANT LA DECOMPOSITION).....	76
2.1.3 INFLUENCE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE.....	78
2.2 TRANSFERTS DE CHALEUR	84
2.3 DECOMPOSITION THERMIQUE.....	86
3 IMPLEMENTATION NUMERIQUE	91
3.1 IMPLEMENTATIONS ISSUES DE LA LITTERATURE	91
3.2 IMPLEMENTATION PROPOSEE	92
3.2.1 UMAT (COMPORTEMENT MECANIQUE DU MATERIAU).....	92
3.2.2 UMATHT (COMPORTEMENT THERMIQUE DU MATERIAU).....	93
4 CONCLUSION DU CHAPITRE 2	94
<i>CHAPITRE 3 : SIMULATION DU COMPORTEMENT COUPLE DU MATERIAU A L'ECHELLE DE L'EPROUVETTE.....</i>	<i>97</i>
1 INTRODUCTION.....	98
2 PREAMBULE SUR LE PROJET FIRECOMP	99
3 IDENTIFICATION DES PARAMETRES DE LA LOI DE COMPORTEMENT MECANIQUE	
101	
3.1 IDENTIFICATION DES PARAMETRES MECANQUES.....	103
3.1.1 ENDOMMAGEMENT DU COMPOSITE PAR RUPTURE DES FIBRES	104
3.1.2 ENDOMMAGEMENT PAR DECOHESION DE L'INTERFACE FIBRE-MATRICE.....	105
3.1.3 ENDOMMAGEMENT PAR DELAMINAGE	107
3.1.4 ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION MATRICIELLE.....	107
3.2 TRACTIONS SUR LES EPROUVETTES QUASI-ISOTROPES.	108
3.3 CONCLUSION DE LA PARTIE 3.....	109

4	CINETIQUE DE DECOMPOSITION THERMIQUE ET PARAMETRES THERMIQUES	111
4.1	PREAMBULE : RESULTATS OBTENUS AVEC DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA MATRICE SEULE	111
4.2	DETERMINATION DES PARAMETRES DU MECANISME CINETIQUE DANS LE CAS D'UNE DEGRADATION COMPLETE DU COMPOSITE	118
4.2.1	RESULTATS EN ATG SOUS AIR (LITTERATURE).....	119
4.2.2	MODELISATION DE LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION THERMIQUE	120
4.3	DETERMINATION DES PARAMETRES THERMIQUES DANS LE CAS D'UNE DEGRADATION COMPLETE DU COMPOSITE	122
4.3.1	EPAISSEUR DE CHARBON	122
4.3.2	DETERMINATION DES PARAMETRES THERMIQUES	125
	CONCLUSION DE LA PARTIE 4.....	135
5	PREDICTIONS DU MODELE CONCERNANT LE COUPLAGE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE ET DU COMPORTEMENT MECANIQUE.....	136
5.1	TRACTION APRES DECOMPOSITION THERMIQUE : VALIDATION DE L'APPROCHE COUPLEE	136
5.1.1	TRACTIONS APRES EXPOSITION DES EPROUVETTES [90 ₂ , ±12 ₂].....	136
5.1.2	TRACTIONS APRES EXPOSITION DES EPROUVETTES [90, ±45, 90, ±12] (QUASI-ISOTROPES) ...	138
5.2	PREDICTION DU COMPORTEMENT COUPLE SUR DES EPROUVETTES [±45₃]	140
5.2.1	VITESSE DE TRACTION DE 1MM/MIN ET DENSITE DE FLUX DE 20KW/M ² (N°1)	141
5.2.2	VITESSE DE TRACTION DE 1MM/MIN ET DENSITE DE FLUX DE 50KW/M ² (N°2)	142
5.2.3	VITESSE DE TRACTION DE 1MM/MIN ET DENSITE DE FLUX DE 100KW/M ² (N°3)	143
5.2.4	VITESSE DE TRACTION DE 0.2MM/MIN ET DENSITE DE FLUX DE 100KW/M ² (N°4)	145
5.2.5	VITESSE DE TRACTION DE 5MM/MIN ET DENSITE DE FLUX DE 100KW/M ² (N°5)	147
5.2.6	RESUME DES RESULTATS DES CALCULS COUPLES ET CONCLUSION	148
6	CONCLUSION DU CHAPITRE 3	150
7	ANNEXE CHAPITRE 3	151
7.1	TRACTION A DIFFERENTES TEMPERATURES DES ECHANTILLONS [90 ₆]	151
7.2	TRACTION A DIFFERENTES TEMPERATURES DES ECHANTILLONS [90 ₂ , ±12 ₂].....	152
7.3	TRACTION A DIFFERENTES TEMPERATURES DES ECHANTILLONS [±45 ₃].....	152
7.4	TRACTION A DIFFERENTES TEMPERATURES DES ECHANTILLONS [90, ±45, 90, ±12] (QUASI-ISOTROPES).....	153
	<i>CHAPITRE 4 : PREDICTION DU COMPORTEMENT DE RESERVOIRS D'HYDROGENE HYPERBARES EN CONDITIONS DE SERVICE ET EN CAS D'INCENDIE.....</i>	<i>155</i>
1	INTRODUCTION.....	156
2	MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS	157
2.1	PRESENTATION DU RESERVOIR ETUDIE ET SCENARI D'ECLATEMENT	157
2.2	MAILLAGE ET GEOMETRIE UTILISES.....	158
2.3	PARAMETRES THERMIQUES ET MECANIQUES DES CONSTITUANTS DU RESERVOIR	161

3	COMPORTEMENT MECANIQUE DU RESERVOIR A TEMPERATURE FIXEE	163
3.1	COMPORTEMENT A TEMPERATURE AMBIANTE	163
3.1.1	RUPTURE DES FIBRES.....	163
3.1.2	DECOHESION DE L'INTERFACE FIBRE-MATRICE	165
3.1.3	DELAMINAGE.....	166
3.1.4	FISSURATION MATRICIELLE.....	167
3.1.5	SYNTHESE : ROLE DES DIFFERENTS ENDOMMAGEMENTS DANS LA RUPTURE A TEMPERATURE AMBIANTE.....	168
3.2	COMPORTEMENT DU RESERVOIR A 80°C	169
4	COMPORTEMENT DU RESERVOIR EN CAS D'INCENDIE.....	171
4.1	RESULTATS EXPERIMENTAUX - PROJET FIRECOMP	171
4.2	CHARGEMENT ET CONDITIONS AUX LIMITES.....	173
4.3	CHAMPS DE TEMPERATURE OBTENUS EXPERIMENTALEMENT [16] ET PAR LA MODELISATION 173	
4.4	OBSERVATIONS DE L'ECLATEMENT A 700 BAR	174
4.5	ECLATEMENT POUR DIFFERENTES PRESSIONS INTERNES	177
4.6	FUSION DU LINER ET ECLATEMENT DU RESERVOIR.....	178
5	CONCLUSION DU CHAPITRE 4.....	182
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	185
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	189

Table des figures

Figure 1 : Transferts de chaleur au sein d'un solide en décomposition [33]	24
Figure 2 : ML (perte de masse) (à gauche) et MLR (vitesse de perte de masse) (à droite) du Kydex obtenues en ATG à 10K/min [36]	26
Figure 3 : ML (à gauche) et MLR (à droite) du Kydex obtenues en ATG à 10K/min [36]	27
Figure 4 : Modélisation de la décomposition thermique par front de pyrolyse [44]	29
Figure 5 : Composite phénolique décomposé thermiquement exposé à 50kW/m ² pendant 325s [48]..	30
Figure 6 : Fissures matricielles observées après décomposition (MEB) [48]	31
Figure 7 : Observations de fibres entourées de charbon sur un composite à matrice phénolique (MEB) [48]	31
Figure 8 : Exposition des fibres après décomposition de la matrice (MEB) [48]	31
Figure 9 : Délaminage (flèches noires) observé sur un composite polyester décomposé [48].....	32
Figure 10 : Vue en coupe d'un matériau après décomposition [50].....	32
Figure 11 : Températures mesurées et modélisées pour un matériau carbone-époxy [42].....	34
Figure 12 : MLR obtenue à 30KW/m ² pour le matériau carbone-époxy en cône calorimètre [42]	35
Figure 13 : Perte de masse des fibres de carbone T700S pour une ATG à 20°C/min sous air et sous azote [59]	35
Figure 14 : Perte de masse des fibres de carbone sous air à température fixée [59]	36
Figure 15 : Evolution de la masse normalisée d'un composite époxy-carbone en ATG sous azote [22]	36
Figure 16 : Evolution de la perte de masse en ATG du composite sous air [22]	37
Figure 17 : évolution de la dérivée de la perte de masse (MLR) du composite en ATG sous air [22] .	37
Figure 18 : Propagation d'une fissuration matricielle à l'échelle microscopique [60]	38
Figure 19 : Visualisation de fibres au Microscope électronique à balayage [61].....	39
Figure 20 : Schéma d'un pli et de son orientation [62]	39
Figure 21 : Décohésion de l'interface fibre-matrice observée au Microscope électronique à balayage [63]	39
Figure 22 : Rupture de fibres (en haut à gauche), rupture par fissures matricielles (en haut à droite), rupture de l'interface fibre/matrice (en bas) [8]	40
Figure 23 : Microdélaminage en extrémité de fissure matricielle [64], [65].....	40
Figure 24 : Endommagements observés dans les composites stratifiés [11].....	41
Figure 25 : Enveloppe de rupture donnée par le critère de Liu et Tsai [66].....	42
Figure 26 : Mécanismes d'endommagement présents dans le mésomodèle [71]	45
Figure 27 : Modélisation du composite au sein du mésomodèle [71]	46
Figure 28 : Exemple d'une approche multi-échelle de la rupture progressive [77]	49
Figure 29 : 1. Microfissuration transverse, 2. Délaminage local, 3. Endommagement diffus, 4. Délaminage diffus [79].....	50
Figure 30 : Temps d'inflammation en fonction de la contrainte imposée pour un flux de 75kW/m ² et pour des composites verre-vinylester et verre-polyester [82].....	55
Figure 31 : Taux de dégagement de chaleur d'un composite verre-polyester, contraint en traction ou compression et avec un flux de 75kw/m ² [82]	56
Figure 32 : Résistance en traction expérimentale d'un CFRP unidirectionnel de -20°C à 100°C [83] .	56
Figure 33 : Courbes de traction de la matrice pure L135i à différentes températures (modélisation) [84]	57
Figure 34 : Perte de module schématisée au passage de la transition vitreuse [85]	57
Figure 35 : Effet de la décomposition thermique du MXBE-350 sur sa dilatation [86].....	59
Figure 36 : Délaminage observé sur un composite (vue en coupe) exposé à 75kW/m ² pendant 4 minutes [88]	60
Figure 37 : Composite verre-vinyl ester en partie décomposé [48]	61
Figure 38 : Epaisseur de charbon en fonction du temps d'exposition [48].....	61

Figure 39 : Rigidités normalisées en traction, expérimentales et modélisées [48].....	62
Figure 40 : Schéma du front de combustion, épaisseur de charbon d_c et épaisseur délaminée d_d [49] .	64
Figure 41 : Absorptivité du composite carbone-époxy en cône calorimètre à 35kW/m ² [94]	66
Figure 42 : Influence de la rupture des fibres sur la conductivité longitudinale d'un composite carbone-époxy. Comparaison du résultat expérimental et du résultat prédit par la Méthode Eléments Finis [97]	67
Figure 43 : Evolution de la résistance thermique longitudinale d'un composite carbone-époxy suite à des ruptures de fibres [97]	67
Figure 44 : Evolution de la différence de résistance thermique sur un composite carbone époxy, entre matériau sain et délaminé, en fonction du rapport des conductivités fibre/matrice et pour deux maillages différents [97].....	68
Figure 45 : Evolution de l'endommagement de Hashin avec la déformation équivalente [99].....	72
Figure 46 : Variables d'endommagement régularisée ($\tau c = 60s$) et non régularisée des fibres	74
Figure 47 : Comparaison des modules de composites hybrides <i>pennisetum purpureum</i> /verre, traités et non traités, et d'une matrice époxy pure, en fonction de la température [105]	77
Figure 48 : Exemple d'influence de la température sur la rigidité	78
Figure 49 : Représentation schématique d'une exposition à un flux [21].....	78
Figure 50 : Comparaison des résultats obtenus expérimentalement (points) et par la modélisation (lignes) avec le modèle de la contrainte moyenne pour un flux de 50kW/m ² , pour lequel les paramètres sont choisis [21]	79
Figure 51 : Contrainte de compression pour différents flux reçus en fonction du temps à rupture [21]	80
Figure 52 : Influence des paramètres sur la variable $ddéc$	82
Figure 53 : Evolution de la rigidité dans la direction des fibres d'un composite carbone-époxy dans le modèle, de 20°C à 500°C avec $\varphi dec = 10$ et $amid = 0.55$, avec une rigidité initiale issue de [22] .	83
Figure 54 : Evolution de la rigidité d'une matrice époxy, avec une rigidité initiale issue de [22].....	83
Figure 55 : Systèmes de coordonnées valable pour un pli du composite [116]	85
Figure 56 : Eprouvette de composite verre-vinyle ester après exposition au feu [117]	87
Figure 57 : Module des fibres de carbone en fonction de leur perte de masse [59]	87
Figure 58 : Vitesse de perte de masse (MLR) du composite carbone-époxy de l'étude, sous azote [22]	88
Figure 59 : Espèces représentées sous azote lors des deux réactions de décomposition du modèle	88
Figure 60 : Exemple d'une implémentation numérique pour un cas de couplages thermo-mécaniques [14]	92
Figure 61 : Eprouvette quasi-isotrope vue de dessus	99
Figure 62 : Conditions d'exposition au cône calorimètre des éprouvettes [22] : (a) et (b) : Porte-échantillon spécifique utilisé pour n'exposer qu'une longueur de 100mm au cône calorimètre, (c) Position du porte-échantillon.....	100
Figure 63 : Observation de la décohérence d'interface fibre-matrice sur une éprouvette [90 ₆] [22]	101
Figure 64 : Observation de la fissuration matricielle sur une éprouvette [$\pm 45_3$] [1]	101
Figure 65 : Observation du délaminage sur une éprouvette quasi-isotrope [1].....	101
Figure 66 : Vue schématique d'une éprouvette [$\pm 45_3$] utilisée (déplacement en flèches orange), nomenclature des dimensions.....	102
Figure 67 : Conditions aux limites en déplacement d'une éprouvette type	102
Figure 68 : Maillage d'une éprouvette, plan x-y de face, pour le calcul mécanique	103
Figure 69 : Maillage d'une éprouvette, plan z-x de face, pour un chargement mécanique	103
Figure 70 : Exemple d'une éprouvette modélisée et marqueurs pour suivre le déplacement, calculer la contrainte globale et la déformation macroscopique.....	104
Figure 71 : Simulation de la traction à 20°C d'une éprouvette orientée à 0°.....	105
Figure 72 : Traction d'une éprouvette orientée à 90° à température ambiante ; essais et simulation ..	106
Figure 73 : Essai et simulation de la traction à 20°C d'une éprouvette $\pm 12^\circ$	107
Figure 74 : Traction à 20°C d'une éprouvette orientée à $\pm 45^\circ$: essai [22] et simulation	108

Figure 75 : Traction d'une éprouvette quasi-isotrope à 20°C : essais [22] et simulation	109
Figure 76 : Perte de masse normalisée (à gauche) et sa dérivée (à droite) du composite, expérimentales [22] et modélisées en ATG, à 10°C/min sous azote.....	111
Figure 77 : Conditions expérimentales d'exposition des éprouvettes et dimensions du porte-échantillon [42]	112
Figure 78 : Températures expérimentales [42] et modélisées en cône calorimètre à 30kW/m ² dans les éprouvettes	112
Figure 79 : Vitesse de perte de masse expérimentale [42] et modélisée pour des éprouvettes épaisses sous cône calorimètre à 30kW/m ²	113
Figure 80 : Espèces représentées sous azote lors des deux réactions de décomposition du modèle ...	113
Figure 81 : Structure d'une éprouvette ±45° modélisée et sa surface recevant un flux (en rouge)	113
Figure 82 : Exemple de température à la surface de l'échantillon, mesurée et calculée, sur échantillon [90 ₆] [122]	114
Figure 83 : Densité de flux supplémentaire apportée par la flamme par rapport aux 35 kW/m ² incidents, déduite afin de reproduire la variation de température (sur échantillon [90 ₆] [122]).....	114
Figure 84 : Flux supplémentaire par rapport aux 35 kW/m ² incidents permettant de reproduire la variation de température, éprouvette quasi-isotrope [122].....	115
Figure 85 : Flux surfacique modélisé reçu par les éprouvettes (avec le temps d'inflammation des éprouvettes ±45°)	115
Figure 86 : Zone d'observation de l'avancement de la réaction (ici, avec un maillage de 0.5mm d'épaisseur sur une éprouvette ±45°)	116
Figure 87 : Avancement de la première réaction sous azote avec un maillage d'1mm et de 0.5mm d'épaisseur, dans l'épaisseur de l'éprouvette : résultats presque confondus.....	116
Figure 88 : Maillage adopté pour la simulation des transferts de chaleur	117
Figure 89 : Comparaison de l'effet de deux pas de temps différents (0.1s et 0.5s) sur l'épaisseur de charbon modélisée, pour un calcul mené sur une éprouvette [±45 ₃] avec les paramètres thermiques et cinétiques définitifs et un maillage de 0.2mm dans l'épaisseur	117
Figure 90 : Pertes de masse expérimentale [22] et obtenue avec le modèle sous azote pour l'éprouvette ±45°	118
Figure 91 : Perte de masse en ATG du composite sous air [22]	119
Figure 92 : Dérivée de la perte de masse du composite en ATG sous air [22]	119
Figure 93 : Séparation des étapes de décomposition du composite sous air à 10°C/min en ATG [22]	120
Figure 94 : Vitesse de perte de masse sous air expérimentale [22] et modélisée	122
Figure 95 : Visualisation de l'épaisseur de charbon formé (sur un matériau sandwich verre-polyester et balsa à gauche [124], sur un matériau à matrice phénolique à droite [48]).....	123
Figure 96 : Epaisseur de charbon <i>d</i> ₁ identifiée sur le matériau composite, épaisseur saine <i>d</i> ₂ , épaisseur totale <i>d</i> [22]	123
Figure 97 : Epaisseur de charbon après une exposition à 35kW/m ² en cône calorimètre pour des éprouvettes ±45° [22]	123
Figure 98 : Notations rappelées et direction de traction pour la détermination de l'épaisseur de charbon	124
Figure 99 : Comparaison des méthodes d'identification de l'épaisseur de charbon des éprouvettes ±45° après une exposition à 35kW/m ² en cône calorimètre [22]	125
Figure 100 : Espèces représentées sous air lors des deux réactions de décomposition du modèle	125
Figure 101 : Perte de masse des essais et expérimentale sur l'éprouvette [±45 ₃] après une exposition à un flux de 35KW/m ²	130
Figure 102 : Epaisseur de charbon expérimentale [22], modélisée et choix d'un critère de transformation	131
Figure 103 : Evolution de la variable de décomposition <i>ddéc</i> en fonction de la variable de référence <i>Vref</i>	132

Figure 104 : Déroulement d'un calcul en deux étapes : exposition au flux lors de la première étape (étape 1) puis traction à température ambiante lors de la deuxième étape (étape 2).....	133
Figure 105 : Traction après exposition pendant 150s au cône à 35kW/m ² des éprouvettes [$\pm 45_3$] ; essais [22] et modèle.....	133
Figure 106 : Traction après exposition pendant 180s au cône à 35kW/m ² des éprouvettes [$\pm 45_3$] ; essais [22] et modèle.....	133
Figure 107 : Traction après exposition pendant 220s au cône à 35kW/m ² des éprouvettes [$\pm 45_3$] ; essais [22] et modèle.....	134
Figure 108 : Epaisseur de charbon expérimentale [22] et modélisée des éprouvettes [$\pm 45_3$], explication de la surestimation du modèle à 150s.....	134
Figure 109 : Déroulement d'un calcul complètement couplé (schéma).....	136
Figure 110 : Traction après exposition pendant 180s au cône à 35kW/m ² des éprouvettes [$90_2, \pm 12_2$] ; essais [22] et modèle	137
Figure 111 : Traction après exposition pendant 220s au cône à 35kW/m ² des éprouvettes [$90_2, \pm 12_2$] ; essais [22] et modèle	137
Figure 112 : Traction après exposition pendant 250s au cône à 35kW/m ² des éprouvettes [$90_2, \pm 12_2$] ; essais [22] et modèle	137
Figure 113 : Traction après exposition pendant 110s au cône à 35kW/m ² des éprouvettes [$90, \pm 45, 90, \pm 12$] ; essais [22] et modèle.....	138
Figure 114 : Traction après exposition pendant 140s au cône à 35kW/m ² des éprouvettes [$90, \pm 45, 90, \pm 12$] ; essais [22] et modèle.....	139
Figure 115 : Traction après exposition pendant 180s au cône à 35kW/m ² des éprouvettes [$90, \pm 45, 90, \pm 12$] ; essais [22] et modèle.....	139
Figure 116 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 20kW/m ² , sur une éprouvette [$\pm 45_3$].....	141
Figure 117 : Endommagement par fissuration matricielle lors d'un calcul couplé à 1mm/min de déplacement et 20kW/m ² sur une éprouvette [$\pm 45_3$], zoom sur le milieu de l'éprouvette à 41s.....	141
Figure 118 : Température (en K) supérieure à 80°C (en gris) à 41 secondes observée lors d'un calcul couplé à 1mm/min de déplacement et 20kW/m ² sur une éprouvette [$\pm 45_3$], zoom sur le milieu de l'éprouvette.....	141
Figure 119 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 50kW/m ² , sur une éprouvette [$\pm 45_3$].....	142
Figure 120 : Visualisation des contraintes de la fissuration matricielle à 28s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 50kW/m ² , sur une éprouvette [$\pm 45_3$] (zoom sur la partie centrale de l'éprouvette).....	142
Figure 121 : Température à 28s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 50kW/m ² , sur une éprouvette [$\pm 45_3$] (zoom sur la partie gauche de l'éprouvette). Mise en évidence de la zone où la température est supérieure à 80°C (en gris)	143
Figure 122 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [$\pm 45_3$].....	143
Figure 123 : Température à 22s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [$\pm 45_3$] (zoom sur la partie gauche de l'éprouvette). Mise en évidence de la zone où la température est supérieure à 80°C (en gris)	143
Figure 124 : Variable d'avancement α_1 de la réaction n°1 de décomposition à 22s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [$\pm 45_3$] (zoom sur la partie gauche de l'éprouvette). La zone où la décomposition est non négligeable est à peine visible (en couleur).....	144
Figure 125 : Variable d'endommagement diffus pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [$\pm 45_3$] (zoom sur le milieu de l'éprouvette), à 22s. Mise en évidence de la zone où la température a une influence.....	144

Figure 126 : Visualisation des contraintes de cisaillement à 22s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [±45 ₃] (zoom sur le milieu de l'éprouvette).....	145
Figure 127 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 0.2mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [±45 ₃].....	145
Figure 128 : Température à 24s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 0.2mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [±45 ₃] (zoom sur la partie gauche de l'éprouvette). Mise en évidence de la zone où la température est supérieure à 80°C (en gris)	145
Figure 129 : Visualisation des contraintes de cisaillement à 24s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 0.2mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [±45 ₃] (zoom sur le milieu de l'éprouvette).....	146
Figure 130 : Variables V _{ref} et 1-d _{déc} à 24s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 0.2mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [±45 ₃] (zoom sur quelques mailles au milieu de l'éprouvette)	146
Figure 131 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 5mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [±45 ₃].....	147
Figure 132 : Variable d'endommagement diffus à 14s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 5mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [±45 ₃] (zoom sur le milieu de l'éprouvette).	147
Figure 133 : Température à 13s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 5mm/min et une exposition de 100kW/m ² , sur une éprouvette [±45 ₃] (zoom sur le milieu de l'éprouvette). Mise en évidence de la zone où la température est supérieure à 80°C (en gris)	148
Figure 134 : Courbes de traction des éprouvettes [90 ₆] à 50°C. Essais [22] et simulation	151
Figure 135 : Courbes de traction des éprouvettes [90 ₆] à 80°C. Essais [22] et simulation	151
Figure 136 : Courbes de traction des éprouvettes [90 ₆] à 150°C. Essais [22] et simulation	151
Figure 137 : Courbes de traction des éprouvettes [90 ₂ , ±12 ₂] à 20°C, 50°C, 80°C et 150°C. Essais [22] et simulation	152
Figure 138 : Courbes de traction des éprouvettes [±45 ₃] à 50°C Essais [22] et simulation	152
Figure 139 : Courbes de traction des éprouvettes [±45 ₃] à 80°C. Essais [22] et simulation	152
Figure 140 : Courbes de traction des éprouvettes [±45 ₃] à 150°C. Essais [22] et simulation	153
Figure 141 : Courbes de traction des éprouvettes quasi-isotropes à 50°C. Essais [22] et simulation .	153
Figure 142 : Courbes de traction des éprouvettes quasi-isotropes à 80°C. Essais [22] et simulation .	153
Figure 143 : Courbes de traction des éprouvettes quasi-isotropes à 150°C. Essais [22] et simulation	154
Figure 144 : Photographie d'un réservoir bobiné carbone-époxy fabriqué par Hexagon [16].....	157
Figure 145 : Schéma en coupe des différents éléments d'un réservoir d'hydrogène de type IV [6]	157
Figure 146 : Mode d'éclatement du réservoir, sain (à gauche) et non sain (à droite) [98]	158
Figure 147 : Différents types d'enroulements pour les réservoirs de type IV [11].....	158
Figure 148 : Enchevêtrement des mèches au cours d'un enroulement hélicoïdal [138]	159
Figure 149 : Géométrie axisymétrique du réservoir.....	159
Figure 150 : Variation d'angle dans la virole, matérialisée par le changement de couleur	159
Figure 151 : Maillage du réservoir (axisymétrique).....	160
Figure 152 : Maillage détaillé : le dôme à gauche, un détail du dôme à droite.....	160
Figure 153 : Différentes zones de maillages en fonction de la taille de maille et de son type	161
Figure 154 : Schéma axisymétrique du réservoir, chargements et conditions aux limites purement mécaniques.....	163
Figure 155 : Déplacement radial en fonction de la pression imposée avec prise en compte seule de la rupture des fibres.....	164
Figure 156 : Rupture des fibres dans la virole pour différentes pressions (en gris, le liner)	164
Figure 157 : Déplacement radial du réservoir avec et sans endommagement de l'interface.....	165
Figure 158 : Endommagement d'interface fibre-matrice, au niveau du dôme et de la virole de 300 à 1400Bar	166

Figure 159 : Propagation du délaminage dans le réservoir de 200 à 1400Bar	167
Figure 160 : Déplacement radial avec et sans endommagement par fissuration matricielle	167
Figure 161 : Propagation de l'endommagement diffus dans la virole de 400 à 1400Bar	168
Figure 162 : Déplacements radiaux à pression croissante, à 80°C et 20°C	169
Figure 163 : Progression de la rupture des fibres dans le réservoir (virole) à une température de 80°C	170
Figure 164 : Configuration expérimentale d'incendie du réservoir [12]	172
Figure 165 : Position des thermocouples afin de relever la température lors des essais au feu [16]...	172
Figure 166 : Vue axisymétrique du réservoir ; configuration du cas couplé	173
Figure 167 : Placement des thermocouples 11 et 12 lors des essais [16]	173
Figure 168 : Températures des essais [16] et obtenues avec le présent modèle	174
Figure 169 : Déplacement radial obtenu par le modèle pour une pression interne de 700Bar et 100kW/m ² , dans le cas où seule la rupture des fibres est prise en compte	174
Figure 170 : Evolution de l'endommagement des fibres dans la virole de 200s à 300s à 700 Bar (endommagement de 0 à 0.1 en couleur, >0.1 en gris)	175
Figure 171 : Evolution de l'endommagement des fibres dans le dôme de 235s à 327s à 700 Bar (endommagement de 0 à 0.1 en couleur, >0.1 en gris)	176
Figure 172 : Déplacement radial selon la présence ou absence d'endommagement d'interface couplé à la rupture des fibres en condition d'incendie à 700Bar	177
Figure 173 : Déplacements radiaux selon différentes pression internes, obtenus par le calcul, pour un réservoir exposé à 100kW/m ²	177
Figure 174 : Temps d'éclatement en fonction de la pression interne : essais [16] et modèle	178
Figure 175 : à gauche : endroit où la température du liner est mesurée pour évaluer son temps de fusion ; à droite : température du liner (modèle) d'un réservoir recevant un flux de 100kW/m ²	179
Figure 176 : Temps de fuite en fonction de la pression interne : essais [16] et modèle	179
Figure 177 : Rupture des fibres observée dans le réservoir avec une pression interne de 330Bar - calculs	180
Figure 178 : Evolution de $fdéc = 1 - ddéc$ dans la virole de 620 à 803 secondes d'exposition à un flux de 100kW/m ²	180
Figure 179 : Comparaison de l'épaisseur endommagée mécaniquement par la rupture des fibres et de l'épaisseur atteinte par la décomposition à 330Bar et 100kW/m ² , après 620 secondes d'exposition ..	181

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés des fibres T700S à température ambiante [51].....	33
Tableau 2 : Termes d'interactions utilisés dans différents critères de rupture [66]	42
Tableau 3 : Expression des critères de Hashin [67].....	43
Tableau 4 : Propriétés thermiques du composite verre-vinylester, sain et décomposé (T est la température en °C) [93].....	65
Tableau 5 : Correspondance des paramètres temporels et de régularisation visqueuse	73
Tableau 6 : Correspondance des empilements et des notations des éprouvettes utilisées	99
Tableau 7 : Dimensions des éprouvettes selon leur empilement (essais et simulations) et épaisseur des plis	102
Tableau 8 : Notations adoptées pour les paramètres mécaniques	103
Tableau 9 : Propriétés mécaniques des fibres de carbone à température ambiante [51]	104
Tableau 10 : Propriétés mécaniques du composite à température ambiante pour un taux volumique de fibres de 60% et sans aucune porosité [51]	105
Tableau 11 : Propriétés mécaniques du composite à température ambiante retenues pour le matériau de l'étude [51]	105
Tableau 12 : Module élastique du composite dans la direction des fibres à 20°C et 150°C [51].....	105
Tableau 13 : Paramètres retenus pour la rupture des fibres.....	105
Tableau 14 : Module élastique dans la direction transverse de 20°C à 150°C	106
Tableau 15 : Paramètres retenus pour l'endommagement d'interface fibre-matrice de 20°C à 150°C	106
Tableau 16 : Paramètres retenus pour la rupture en délaminage	107
Tableau 17 : Module du composite en cisaillement à différentes températures.....	108
Tableau 18 : Paramètres retenus pour la fissuration matricielle.....	108
Tableau 19 : Résultats des tractions expérimentales et simulées pour les éprouvettes quasi-isotropes	109
Tableau 20 : Paramètres cinétiques de la décomposition thermique du composite sous azote	111
Tableau 21 : Paramètres thermiques optimisés pour le composite sous azote d'après les résultats expérimentaux de [42].....	113
Tableau 22 : Paramètres cinétiques retenus pour la décomposition thermique du composite sous air	121
Tableau 23 : Nomenclature des différents matériaux correspondant aux étapes de la décomposition	126
Tableau 24 : Liste des paramètres thermiques à déterminer pour chaque matériau impliqué dans la décomposition	126
Tableau 25 : Propriétés thermiques estimées du matériau sain [42]	126
Tableau 26 : Conductivité des fibres et de la matrice utilisées pour le calcul de la conductivité du matériau sain dans la direction des fibres.....	127
Tableau 27 : Propriétés thermiques estimées du matériau sain	127
Tableau 28 : Bilan des paramètres thermiques connus et inconnus à ce stade.....	128
Tableau 29 : Paramètres thermiques du composite	129
Tableau 30 : Paramètres retenus pour calculer le coefficient de décroissance des modules	132
Tableau 31 : Contraintes maximales des essais [22] et de la simulation lors de la traction après exposition des éprouvettes [$\pm 45_3$]	134
Tableau 32 : Contraintes maximales obtenues par les essais [22] et la simulation pour les éprouvettes [$90_2, \pm 12_2$].....	138
Tableau 33 : Contraintes maximales obtenues par les essais [22] et la simulation pour les éprouvettes [$90, \pm 45, 90, \pm 12$].....	140
Tableau 34 : Calculs couplés détaillés.....	140
Tableau 35 : Temps à rupture et contraintes maximales des calculs couplés sur les éprouvettes $\pm 45^\circ$	148
Tableau 36 : Dimensions des mailles en fonction des zones de la Figure 153.....	161
Tableau 37 : Propriétés thermiques du liner et des embases [16].....	161

Tableau 38 : Propriétés mécaniques du liner et des embases [16]	162
Tableau 39 : Temps de calcul CPU jusqu'à l'éclatement du réservoir avec et sans endommagement d'interface.....	166
Tableau 40 : Temps de calcul CPU jusqu'à l'éclatement du réservoir, avec et sans prise en compte de la fissuration matricielle	168
Tableau 41 : Récapitulatif du rôle de chaque endommagement dans la rupture du réservoir	169
Tableau 42 : Comparaison des temps d'éclatement à 700Bar obtenus par différentes méthodes	174
Tableau 43 : Temps d'éclatement en fonction de la pression interne (modèle).....	178

Introduction

De nombreuses structures de la vie quotidienne sont pensées, par leur forme et le matériau dans lequel elles sont fabriquées, pour pouvoir supporter des chargements mécaniques. On peut citer les bâtiments, les voitures, les avions et moyens de transport en général, les moteurs... Le chargement auquel ces structures doivent résister peut par exemple être de type statique (bâtiment), dynamique (cas de crash), ou de fatigue (pièces de moteurs). Toutefois, lorsque ces structures subissent une agression thermique importante (que cela soit par trempe, incendie ou gel), leurs propriétés mécaniques sont souvent dégradées, et ce de manière parfois irrémédiable. Le type d'agression thermique, la charge supportée et le matériau impliqué vont déterminer le devenir de la structure.

La question de la tenue au feu des structures et des matériaux en général est donc un sujet d'étude répandu et il est nécessaire de prédire le comportement de la structure en cas d'incendie. Cela implique de connaître le comportement mécanique des matériaux utilisés dans une telle situation et lorsque le chargement est à la fois thermique et mécanique. Des couplages thermo-mécaniques entrent ici en jeu, *via* notamment la perte de tenue mécanique. Afin de prédire le devenir d'une structure en cas d'incendie, la problématique à résoudre doit donc répondre aux questions suivantes : quels sont précisément les couplages ? Comment se manifestent-ils ? Comment les prendre en compte ? Enfin, quels sont les outils numériques et expérimentaux à disposition pour les mesurer et les modéliser ? Ces couplages et la façon dont ils sont modélisés constituent un verrou scientifique important dans le domaine de la prédiction de la tenue mécanique des matériaux en cas d'incendie, tant le sujet est vaste.

En particulier, la tenue au feu des matériaux composites constitue un sujet d'étude contemporain. Les principales applications de ces matériaux se retrouvent dans les transports, qu'ils soient terrestre, ferroviaire, maritime ou aérien. En effet, actuellement, l'un des principaux objectifs de la recherche est de réduire la consommation énergétique des véhicules, notamment par leur allègement. L'utilisation des matériaux composites renforcés de fibres (CFRP) s'inscrit dans cette dynamique, garantissant des propriétés mécaniques intéressantes tout en réduisant le poids des structures. Parmi les composites, les matériaux constitués de fibres de carbone et de matrice époxy connaissent un fort essor, que cela soit dans le transport aérien (ils représentent par exemple 50% de la masse de l'Airbus 350 XWB) ou dans les véhicules automobiles. Ils sont également utilisés dans la fabrication des réservoirs de stockage d'hydrogène de type IV. Auparavant, les réservoirs hyperbares contenant de l'hydrogène étaient constitués de métal, mais la propension de l'hydrogène à réagir chimiquement avec les métaux, ainsi que l'endommagement de ces structures sous chargement cyclique, a conduit les industriels à leur trouver une alternative. Ainsi, certains réservoirs sont désormais constitués d'une coque externe en matériau composite bobiné carbone-époxy afin de garantir leur tenue mécanique, et d'un liner interne en polymère, ayant la particularité de ne pas réagir chimiquement avec l'hydrogène gazeux et assurant l'étanchéité de la structure.

Dans le cadre d'une fabrication et d'une utilisation à grande échelle de ces réservoirs d'hydrogène, tous les stades de leur utilisation et de leur vie doivent être envisagés. La fiabilité du réservoir et en particulier, son innocuité, doivent être garanties. Un des principaux risques présent lors de l'utilisation d'un réservoir hyperbare est son éclatement. Pour ce faire, les situations habituelles suivantes sont notamment étudiées :

- Les cycles de remplissage rapide [1], [2], [3], [4], [5]. Le réservoir dans son ensemble subit alors des cycles de fatigue, à des températures supérieures à la température ambiante. En effet, l'hydrogène présent dans le réservoir s'échauffe du fait de la pression et de la vitesse de remplissage souhaitées.
- L'éclatement du réservoir dans des situations nominales d'utilisation et prenant en compte le coefficient de sécurité des normes inhérentes aux réservoirs de type IV [6], [7], [8], [9], [10],

[11]. Pour cela, l'endommagement du matériau composite est mesuré expérimentalement et modélisé, afin de pouvoir analyser finement ses mécanismes d'initiation et de propagation.

- Le choc d'objets sur la coque externe en composite [12], qui a tendance à endommager en profondeur le matériau, notamment par décohésion entre ses plis (i.e. délaminage).
- Plus généralement, l'optimisation du dimensionnement et de l'orientation des plis constituant la coque en composite [13].

Ces sollicitations mécaniques pourtant quotidiennes affectent grandement la durée de vie du matériau composite, et donc, du réservoir, mais des situations exceptionnelles telles que son incendie doivent également être envisagées. En effet, lors d'un incendie, la coque externe du réservoir en composite se décompose thermiquement [14], car la matrice époxy est un matériau polymère combustible. Ce phénomène de décomposition thermique est connu pour réduire sensiblement les propriétés mécaniques des matériaux [15]. Ainsi, il est constaté que l'incendie d'un réservoir hyperbare entraîne son éclatement en quelques minutes [16]. Cette configuration où un réservoir de type IV est sujet à la fois à un chargement mécanique (dû à sa pression interne) et à une agression thermique fait l'objet de quelques études expérimentales, notamment au sein des projets de recherche H2E¹ [17], FireComp ou d'essais dédiés (de type « bonfire ») [14], [18], [19]. Toutefois, afin de connaître le devenir du réservoir dans différentes sollicitations (densité de flux reçu, durée de l'exposition au feu, lieu de l'agression thermique, pression interne...), il est nécessaire de mener un grand nombre d'essais. Mais du fait du coût et de la lourdeur de ces essais, ils restent rares. Il apparaît donc indispensable de mettre en place des outils de modélisation numérique afin de prédire le comportement du réservoir en cas d'incendie. Quelques modèles rendant compte des couplages thermomécaniques ([14], [20]) existent mais il peut leur être reproché d'attribuer un comportement mécanique relativement simple au réservoir. En effet, ces modèles se limitent souvent à faire appel à des critères de rupture [14] ou à une approche considérant l'éclatement instantané du réservoir inévitable dès lors qu'un pli du réservoir est rompu [16]. Cette dernière approche, appelée communément *First Ply Failure*, ne permet pas d'établir un mécanisme de rupture précis quant à l'éclatement pli après pli. Concernant les modèles de décomposition thermique, de transferts de chaleur et de prise en compte des couplages thermo-mécaniques, ils restent relativement simples et basés sur des constats empiriques [21]. La décomposition thermique est notamment modélisée sous la forme d'une seule réaction cinétique (mécanisme à une étape).

Il apparaît alors important de faire appel à des modèles mécaniques, de décomposition thermique et mécaniques plus complexes afin d'estimer plus finement le poids relatif de chaque phénomène physique sur la ruine finale d'une structure, et d'établir des mécanismes de propagation précis, que celle-ci soit thermique, chimique (par la décomposition) ou mécanique.

Partant de ce constat, le but de ce travail est de proposer un outil numérique comprenant un modèle de comportement mécanique apte à simuler l'endommagement du matériau rendant compte de la dégradation, mais également dans le cas de chargements couplés thermo-mécaniques. Pour ce faire, les travaux de thèse sont déclinés de la façon suivante.

Tout d'abord, un état de l'art est effectué dans le premier chapitre, concernant la décomposition thermique des polymères. La façon dont les matériaux composites renforcés de fibres s'endommagent est passée en revue.

Les couplages qu'il est nécessaire d'implémenter dans le modèle étant déterminés ainsi que la description de celui-ci sont détaillés au sein du second chapitre. Le modèle comporte trois parties distinctes afin de résoudre de façon couplée les équations du comportement mécanique, de la décomposition thermique et des transferts de chaleur. Plus précisément, le comportement mécanique est modélisé par quatre lois d'endommagement rendant compte de la rupture des fibres, de la décohésion

¹ Horizon Hydrogen Energy

d'interface fibre-matrice, du délaminage et de la fissuration matricielle. La modélisation adoptée pour la décomposition thermique traduit la transformation du matériau en charbon en deux étapes réactionnelles successives. Les paramètres thermiques effectifs font alors référence à ces trois états de la matière. Dans l'approche développée, la décomposition thermique est considérée comme affectant le comportement mécanique de la même façon qu'un endommagement mécanique classique. Enfin, le second chapitre présente le détail de l'implémentation numérique adoptée, i.e. la description de l'outil de modélisation mis en place lors de cette thèse.

Afin de pouvoir utiliser cet outil numérique pour un matériau composite en particulier, les paramètres doivent être identifiés. Le troisième chapitre porte ainsi sur la détermination de l'ensemble de ces paramètres. Ceux-ci ont trait à la fois au comportement mécanique, *via* les lois d'endommagement mécanique, les modules élastiques et les coefficients de Poisson, à la décomposition thermique *via* les paramètres cinétiques et aux transferts de chaleur, *via* les paramètres thermiques. Certains paramètres (mécaniques, thermiques notamment) présentent des dépendances à la température, ce qui est également à prendre en compte. La dépendance à la température des paramètres mécaniques s'explique par la transition vitreuse de la matrice qui réduit notablement la rigidité. La variation de certains paramètres thermiques avec la température s'explique elle par la modification des transferts de chaleur, notamment lorsque le matériau change de nature, au cours de sa décomposition. L'identification de ces paramètres est effectuée à l'échelle de l'éprouvette afin de découpler les mécanismes en présence. Pour ce faire, de nombreux résultats expérimentaux issus du projet FireComp [22] sont utilisés. Afin de déterminer les paramètres mécaniques à température constante, des tractions monotones isothermes sur des éprouvettes de différents empilements sont simulées. Concernant les paramètres du couplage thermomécanique, des tractions monotones après exposition au feu sont simulées. Les calculs en traction isotherme et traction après exposition sont comparés aux résultats expérimentaux du projet FireComp [22]. Enfin, des calculs simulant un chargement mécanique couplé à une agression thermique sont menés. Les paramètres ainsi déterminés font l'objet d'une validation sur des éprouvettes d'empilements différents.

CHAPITRE 1 :

Etat de l'art de la décomposition thermique des polymères et du comportement mécanique des matériaux composites CFRP

1 Introduction

L'application finale de ce travail de doctorat est la modélisation de l'incendie d'un réservoir d'hydrogène hyperbare. Sa coque externe est formée de fibres de carbone et de matrice époxy, et est alors sujette à une décomposition thermique, tout en étant soumise à un chargement mécanique dû à la pression interne du réservoir. Ainsi, pour modéliser les phénomènes en présence lors de l'incendie d'un réservoir hyperbare, on a besoin de connaître le comportement mécanique du matériau composite, sa décomposition thermique et les transferts de chaleur ayant lieu lors de l'incendie du réservoir. Ce premier chapitre a donc pour but de situer les enjeux scientifiques de ce travail de doctorat et d'effectuer un état de l'art des connaissances et méthodes de description de la décomposition thermique des composites et de leur endommagement mécanique.

La première partie porte sur la décomposition thermique des polymères. Les processus de décomposition thermique sont décrits. Les approches actuelles les plus avancées en matière de modélisation de la décomposition sont présentées, et la façon dont les paramètres cinétiques et thermiques sont classiquement déterminés dans la littérature, est exposée. Le cas particulier des matériaux composites à matrice polymère est également abordé, classe à laquelle le matériau de l'étude appartient.

La seconde partie a pour sujet l'endommagement des matériaux composites. Les types de dégradation mécanique constatés expérimentalement à chaque échelle sont décrits : les fibres, la matrice, le pli. Puis différents modèles de comportement mécanique sont cités et décrits. La distinction est faite entre l'approche de la rupture par critères, *Progressive Failure Analysis*, et la modélisation de l'endommagement à l'aide de lois thermodynamiques, *Continuum Damage Mechanics*.

2 Décomposition thermique des polymères

2.1 Généralités sur la décomposition thermique

2.1.1 *Processus de décomposition thermique*

La combustion d'un polymère intervient lorsqu'il est exposé à un éclairage énergétique suffisant et qu'il s'échauffe. Si l'énergie apportée (souvent une température critique associée est considérée) est suffisamment élevée, la rupture de chaînes moléculaires i.e. sa décomposition thermique, se produit. Celle-ci entraîne la production, la libération et la migration au sein du solide puis en zone gazeuse de composés volatils. Sous certaines conditions, notamment de température et d'atmosphère oxydante, la libération de ces gaz en surface va induire leur combustion, créant une flamme. Celle-ci joue alors le rôle de source de chaleur supplémentaire, elle augmente la température au sein du matériau et alimente le phénomène de décomposition du matériau pouvant conduire à un processus auto-entretenu de combustion. La combustion d'un solide comprend ainsi cinq étapes distinctes : l'échauffement du matériau, sa décomposition (et la migration des gaz), l'inflammation de ceux-ci et enfin, la propagation du feu [23].

Deux processus de décomposition thermique peuvent être distingués : la décomposition ou pyrolyse peut intervenir sous l'effet seul de la température, et dans ce cas elle est appelée thermolyse, ou sous l'effet conjugué de la température et de l'oxygène, auquel cas elle est appelée thermo-oxydation [24]. Dans le cas de la thermolyse, les liaisons entre les molécules se brisent du fait que l'énergie apportée est supérieure à l'énergie de liaison ; la thermolyse se produit au-delà d'une certaine énergie apportée au matériau, laquelle est classiquement corrélée à une température appelée température critique. La présence d'oxygène permet d'accélérer le phénomène de thermolyse en créant une réaction en chaîne par arrachement d'atomes d'hydrogène. L'oxygène étant un facilitateur de décomposition, la thermo-oxydation a lieu à des températures plus basses que la thermolyse.

2.1.2 *Différentes classes de polymères*

Deux classes de polymères peuvent être distinguées :

- La première, constituée des polymères thermoplastiques, a un processus de fabrication par polymérisation réversible, du fait de la souplesse de conformation tridimensionnelle des molécules. Cette réversibilité a des conséquences sur leur décomposition thermique. En effet, au-delà d'une certaine température, le polymère va se liquéfier et des bulles vont se former (dans la mésophase) et se mouvoir jusqu'à la surface du solide, bulles formées du fait du craquage thermique et de la libération de composés volatils. Un exemple est le PMMA qui est un matériau de référence dont la décomposition thermique et la combustion font l'objet de nombreux travaux [25]. Les thermoplastiques sont largement étudiés dans la sécurité incendie car ils entrent dans la composition d'objets du quotidien : citons également le polycarbonate (CDs, écrans d'ordinateur, stylos) et le PPUF utilisé par exemple dans les rembourrages de canapés [26].
- La seconde est celle des polymères thermodurcissables et des polymères cellulosiques (i.e. à base de cellulose, tels que le bois). Lors de la fabrication des thermodurcissables, un réseau moléculaire tridimensionnel dense et peu mobile est formé. Les thermodurcissables et les polymères cellulosiques ont un processus de décomposition thermique différent des

thermoplastiques, puisqu'aucune bulle n'est formée lors de leur décomposition. Certaines études s'intéressent alors au résidu carboné formé à leur surface², appelé charbon.

Il convient alors de distinguer les comportements des polymères en fonction du fait qu'ils génèrent [27] ou pas [28] du charbon au cours de leur décomposition thermique. De nombreux travaux sont alors conduits par la communauté scientifique pour représenter numériquement les processus associés.

2.2 Modélisation de la décomposition thermique des polymères : généralités

La décomposition thermique des solides est un phénomène central, responsable de la production de gaz combustibles à l'origine de la naissance et de la propagation de la combustion. La modélisation de ce phénomène doit englober à la fois les transferts de masse dus à la libération des gaz et les transferts de chaleur impliquant la hausse de température du solide (engendrant l'agitation moléculaire et la rupture des liaisons). Il est donc important de comprendre les mécanismes cinétiques de production des composés volatils et de quelle façon les transferts thermiques ont lieu. C'est là tout l'enjeu des paragraphes qui suivent.

Est expliqué ce qu'est un mécanisme cinétique, puis, est abordé le couplage décomposition thermique et transferts de chaleur, où des approches de détermination des paramètres thermiques et cinétiques sont citées ainsi que leur utilisation dans les modèles. Enfin, des approches plus simples de modélisation sont décrites.

2.2.1 Mécanisme cinétique : équations générales

La décomposition thermique est un phénomène ayant lieu à l'échelle atomique et moléculaire, i.e. à l'échelle de l'Angström ($\approx 10^{-15}\text{m}$), dont les conséquences sont mesurées de façon micro- ou mésoscopique. Il est possible de modéliser les phénomènes ayant lieu à l'échelle atomique de façon exhaustive, et c'est ce à quoi s'intéresse le domaine de la dynamique moléculaire [29]. Chaque collision moléculaire donnant lieu à une réaction à cette échelle est connue, ainsi, cette approche fait appel à un niveau de détail trop important, générant des temps de calcul prohibitifs. Classiquement, le sujet de la décomposition thermique est traité d'un point de vue plus global, par la mesure et la détermination de la perte de masse affectant le solide. Cette détermination repose alors, à l'échelle macroscopique, sur la prise en compte de réactions globales.

Le mécanisme cinétique de décomposition peut être formé d'une ou plusieurs étapes, successives ou concurrentes, et qui sont responsables d'une partie de la perte de masse que le solide subit lors de sa montée en température. Ci-dessous sont donnés la définition du mécanisme cinétique polyréactionnel et un exemple de détermination des paramètres le constituant.

Nous nous plaçons dans le cas le plus général, où la décomposition thermique est modélisée par un mécanisme doté de plusieurs étapes, cas courant (par exemple dans les études [30], [31], [32]). Chaque étape réactionnelle i est alors caractérisée par son taux de réaction $\frac{d\omega_i}{dt}$, obéissant à une loi d'Arrhenius [24] comme suit :

$$\text{Eq. 2-1} \quad \frac{d\omega_i}{dt} = A_i * m_i^{n_i} * \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) * y_{O_2}^\delta$$

² résidu qui peut aussi être observé dans le cas de certains thermoplastiques

Avec	ω_i	taux de conversion de la réaction i
	$\frac{d\omega_i}{dt}$	taux de réaction
	A_i	coefficient pré-exponentiel
	n_i	ordre de la réaction
	m_i	masse de réactif i à l'instant t
	E_i	énergie d'activation de la réaction
	R	constante des gaz parfaits
	T	température à l'instant t
	y_{O_2}	concentration de l'oxygène présent dans la réaction (vaut 1 dans l'air et 0 sous atmosphère inerte)
	δ	$\delta = 0$ si pyrolyse (i.e. absence d'oxygène) ; $\delta = 1$ si oxydation.

La vitesse de perte de masse $\frac{dm_i}{dt}$ s'exprime comme suit :

$$\text{Eq. 2-2} \quad \frac{dm_i}{dt} = \nu_i \frac{d\omega_i}{dt}$$

Avec ν_i le coefficient stœchiométrique de la réaction i.

Ainsi, chaque étape correspond à une certaine perte de masse.

Puis, en additionnant chacune des pertes de masse occasionnées par les réactions individuelles, la perte de masse totale mesurée m_{tot} est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Eq. 2-3} \quad \frac{dm_{tot}}{dt} = \sum_{i=1}^p \frac{dm_i}{dt}$$

avec p le nombre total d'étapes réactionnelles.

Pour modéliser ces étapes, le degré d'avancement α_i est utilisé pour chacune d'elles :

$$\text{Eq. 2-4} \quad \alpha_i = \frac{m_{i,0} - m_i(t)}{m_{i,0} - m_{i,f}}$$

Avec	$m_i(t)$	masse de réactif i à l'instant t
	$m_{i,0}$	masse initiale de réactif i
	$m_{i,f}$	masse finale de réactif i

Pour avoir un mécanisme réactionnel complet, les quatre paramètres (A_i, E_i, n_i, ν_i) inconnus doivent être déterminés pour $i \in [1..p]$. Pour ce faire, la démarche généralement adoptée repose sur l'utilisation de méthodes d'optimisation inverse (de type algorithmes génétiques) ayant pour enjeu de déterminer les paramètres permettant de reproduire le plus fidèlement possible les courbes précédemment obtenues expérimentalement de perte de masse (ML, *Mass Loss*) et de vitesse de perte de masse (MLR, *Mass*

Loss Rate) en fonction de la température. Le mécanisme cinétique est alors déterminé indépendamment ou en même temps que les paramètres thermiques du modèle, comme et cela est expliqué dans le paragraphe 0, qui décrit le couplage entre ces mécanismes cinétiques et les transferts de chaleurs et la façon dont tous ces paramètres sont recherchés.

2.2.2 Equations de la chaleur pour un solide en décomposition

Le cas général souvent détaillé dans la littérature est celui d'un solide recevant, sur une de ses faces, un éclairciment énergétique, comme le montre la Figure 1 issue de l'étude de Rein [33] :

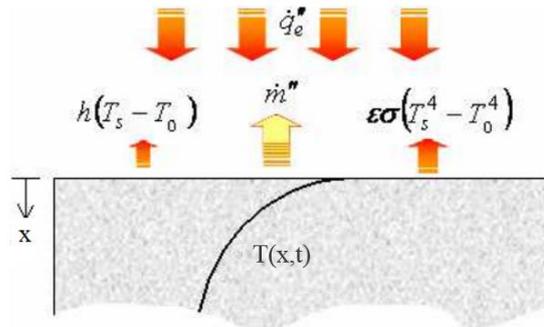


Figure 1 : Transferts de chaleur au sein d'un solide en décomposition [33]

- Figure 1
- q_e'' quantité de chaleur (surfaccique) provenant de l'extérieur
 - h coefficient de convection
 - T_0 température ambiante
 - T_s température de surface
 - ϵ coefficient d'émissivité
 - σ constante de Stefan-Boltzmann
 - m'' quantité de chaleur perdue par libération des gaz de la décomposition

Le bilan thermique final fait intervenir (Figure 1) :

- la chaleur perdue par convection $q_{conv}'' = h(T_s - T_0)$
- la chaleur perdue par rayonnement $q_{ray}'' = \epsilon\sigma(T_s^4 - T_0^4)$
- la chaleur perdue par le solide lors de sa décomposition m'' (détails donnés plus bas)
- la chaleur reçue de l'extérieur q_e''

Il faut également prendre en compte la conduction qui est régie par la loi de Fourier. Pour rappel, si le solide n'était pas le siège d'une décomposition thermique, l'équation de la chaleur monodimensionnelle serait la suivante [33] :

Eq. 2-5

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial q_a''}{\partial x}$$

- Avec
- ρ masse volumique du solide
 - C_p capacité thermique du solide
 - T température du solide
 - λ conductivité du solide
 - q_a'' terme source radiatif

Ainsi, dans un cas usuel de transferts de chaleur, les paramètres thermiques à connaître sont la conductivité, la masse volumique, la capacité thermique, l'émissivité, et le coefficient de convection. Or, dans le cas d'un matériau subissant une décomposition thermique, la situation se complexifie, du fait de la dévolatilisation des gaz. En effet :

- Cela crée des pores et/ou des bulles, modifiant la structure même du matériau³ ce qui agit alors sur les propriétés thermiques du matériau à chaque instant. Sur cet aspect, l'hypothèse première faite dans la plupart des travaux de la littérature travaillant à l'échelle mésoscopique ou de la matière, est celle de l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL) [34]. Cette hypothèse stipule qu'en chaque point du matériau, la température des gaz et celle du solide sont égales. Ainsi, les transferts locaux existant au sein des pores entre solide et gaz ne sont pas modélisés et le matériau est considéré comme homogène localement. Cependant, cette hypothèse ne dispense pas de devoir prendre en compte dans l'équation de l'énergie la modification des paramètres thermiques du matériau au cours de sa décomposition. L'hypothèse est souvent faite que les gaz produits s'échappent instantanément, ainsi sont négligées la pression exercée par les gaz et les pores ou bulles formés et cette interaction du fluide avec la structure [34].
- Par ailleurs, une certaine quantité d'énergie est consommée (si le phénomène est endothermique) ou libérée (si le phénomène est exothermique) par la production des gaz. Cela est illustré sur la Figure 1 par le terme \dot{m}'' . Il est admis que selon les matériaux et l'atmosphère dans laquelle ils sont placés, leur décomposition aura un comportement différent. L'oxydation est souvent exothermique alors que la pyrolyse est endothermique (comme dans [34]). Dans l'équation de la chaleur, cela se traduit par des enthalpies de réaction positives ou négatives.

Les études de Henderson *et al.* ([34], [35]) rendent compte des transferts de chaleur ayant lieu au sein d'un matériau en décomposition et en particulier, au sein de certains matériaux composites. L'équation de la chaleur prend alors la forme suivante :

Eq. 2-6
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x}(\dot{m}_g h_g) - Q_i \frac{\partial}{\partial t} \rho$$

Avec ρ masse volumique du solide
 h enthalpie
 h_g enthalpie des gaz
 T température du solide
 λ conductivité thermique
 \dot{m}_g débit de gaz
 Q_i chaleur de décomposition
 t temps en secondes
 x variable spatiale en mètre

Les transferts de chaleur pris en compte sont la conduction (premier terme du membre de droite), la convection des gaz produits par la réaction de pyrolyse (second terme du membre de droite) et le refroidissement induit par la dégradation thermique (troisième terme du membre de droite).

³ Ces phénomènes sont décrits page 13 pour les matériaux composites renforcés de fibres

2.2.3 Paramètres thermiques et cinétiques

Tout d'abord est expliqué de quelle(s) façon(s) les paramètres thermiques (intervenant dans l'équation de la chaleur Eq. 2-6) et cinétiques (pilotant la décomposition 2.2.3.1) peuvent être déterminés. Ensuite, la façon de calculer les paramètres thermiques à chaque instant est décrite.

2.2.3.1 Détermination des paramètres thermiques et cinétiques

On distingue deux cas⁴ :

- les paramètres cinétiques sont déterminés indépendamment des paramètres thermiques,
- les paramètres thermiques et cinétiques sont déterminés conjointement.

Les deux cas sont discutés ci-dessous.

Dans le cas où les paramètres cinétiques sont choisis indépendamment des paramètres thermiques, le mécanisme cinétique et les paramètres qui s'y rattachent sont déterminés à partir d'expériences, par exemple à l'échelle de la matière⁵, grâce à des Analyses ThermoGravimétriques (ATG) ([30], [36]). Le principe général de l'ATG est de soumettre un échantillon de matériau de quelques dizaines de microgrammes à une rampe de température connue, et de mesurer la perte de masse que ce chauffage occasionne [24]. L'ATG permet de s'affranchir des transferts de chaleur internes au solide car l'échantillon est assez petit pour être considéré comme thermiquement fin au vu de son nombre de Biot [22]. Ainsi, il est admis que la température du solide est celle du four dans lequel il est décomposé en ATG. Un exemple de courbes obtenues (ML et MLR) en ATG est donné Figure 2, pour le cas du Kydex dont la décomposition est étudiée dans [36] :

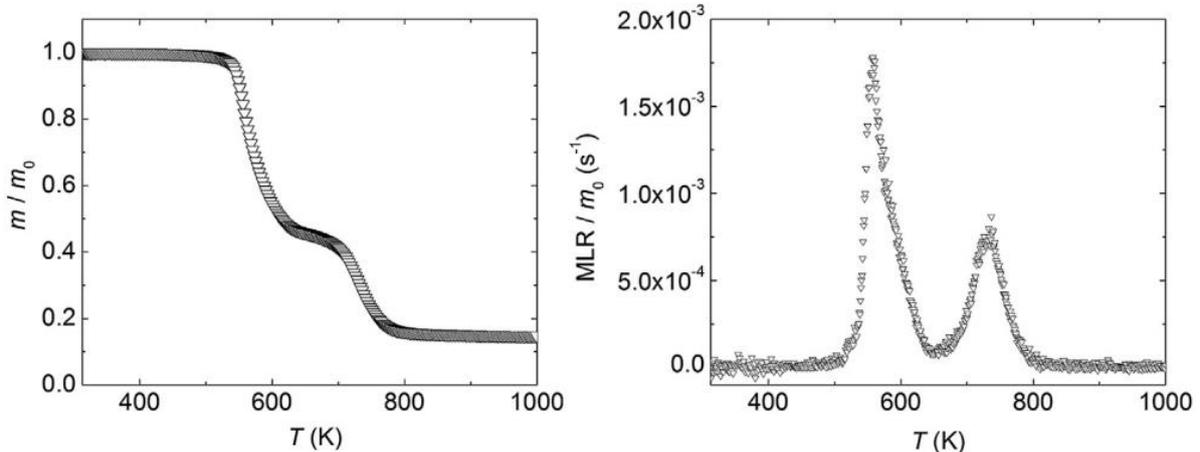


Figure 2 : ML (perte de masse) (à gauche) et MLR (vitesse de perte de masse) (à droite) du Kydex obtenues en ATG à 10K/min [36]

Les tracés de ML et de MLR permettent d'identifier les étapes de décomposition thermique. En effet, chaque variation de masse représente une étape de décomposition et donc une réaction. Sur cet exemple précis de la Figure 2, il est mis en évidence que la perte de masse a lieu en deux grandes étapes car la courbe de MLR présente deux pics. Dans l'étude [36], au vu des deux pics de la courbe de MLR, la cinétique du Kydex est modélisée par deux réactions successives :

⁴ A noter que seul le cas des approches à cinétique dite « finie » est abordé dans ce paragraphe 2.2.3.1

⁵ i.e. pour une masse de quelques dizaines de microgrammes



Avec v_i coefficient stœchiométrique de la réaction n°i
 Kydex_{int} nom du matériau intermédiaire formé à la fin de la réaction 1
 Kydex_{char} nom du matériau final charbonné formé à la fin de la réaction 2

Les paramètres (A_i, E_i, n_i, v_i) choisis par une méthode itérative semi-manuelle [36], permettent d'obtenir des courbes de ML et de MLR reproduisant de façon satisfaisante ce qui est observé en ATG (Figure 3, [36]) :

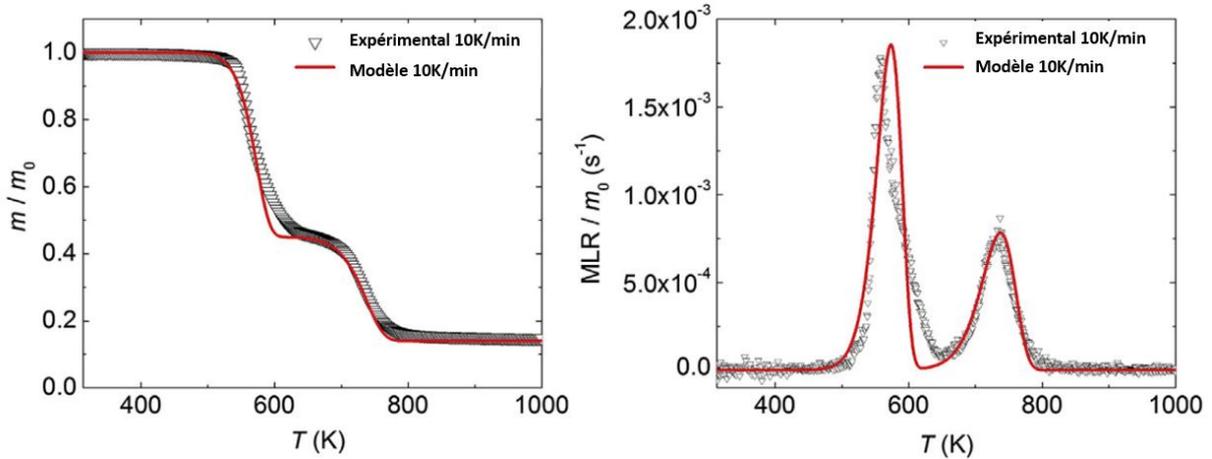


Figure 3 : ML (à gauche) et MLR (à droite) du Kydex obtenues en ATG à 10K/min [36]

La méthode utilisée pour reproduire les courbes de ML et MLR de l'étude [36] est une optimisation manuelle. Mais dans d'autres cas plus complexes, le processus d'optimisation est complètement automatisé, par exemple lorsque le nombre de réactions impliquées dans le mécanisme réactionnel est plus important. Dans l'étude de Rein *et al.* [30], le mécanisme de décomposition de la mousse polyuréthane est modélisé par cinq réactions différentes, à la fois successives et simultanées. Avec plus d'inconnues (les paramètres) que d'équations (les courbes d'Analyse de données Thermogravimétriques), il existe une infinité de solutions, i.e. une infinité de combinaisons de paramètres possibles. Pour pallier ce problème et optimiser ces paramètres, différentes techniques sont disponibles, par exemple les Algorithmes Génétiques (A.G.) qui sont adoptés dans [30], le *Shuffled Complex Evolution* [37] ou encore les essais de particules [38]. Le principe général de ces méthodes est le même : grâce à des tirages aléatoires, les populations de paramètres sont soumises à des lois d'évolution, qui sélectionnent les meilleurs jeux de paramètres, i.e. ceux qui donnent le résultat le plus proche de l'expérimental (courbes d'ATG par exemple). Il est possible de donner des bornes aux paramètres de départ pour qu'ils gardent des valeurs plus physiques, i.e. correspondant à leurs valeurs expérimentales, si celles-ci sont connues ou estimées. Pour plus de détails concernant le fonctionnement des Algorithmes Génétiques, le lecteur est invité à se reporter à [30] où ils sont utilisés. Une fois que les paramètres cinétiques ont été déterminés, différentes méthodes existent pour fixer les paramètres thermiques du matériau, qui varient au cours de la décomposition. Ces paramètres sont en effet difficiles ou impossibles à déterminer expérimentalement. C'est pourquoi des techniques d'optimisation inverse (encore les A.G. par exemple) sont utilisées. Certains codes comme FDS [39] ou Gpyro [19-20] ont été développés afin d'affecter des valeurs aux paramètres thermiques. Toutefois, cette détermination peut aussi se faire manuellement comme dans l'étude Chaos *et al.* [37], où l'on s'intéresse aux transferts de chaleur et à la décomposition thermique d'une éprouvette de PMMA placée dans un Fire Propagation Apparatus. Les paramètres thermiques sont déterminés par estimations successives afin de trouver des valeurs qui font correspondre au mieux les résultats expérimentaux et les résultats numériques.

Dans le cas où les paramètres thermiques et cinétiques sont trouvés conjointement par optimisation inverse, le code de calcul utilisé, comme FDS [39] ou Gpyro [19-20], doit être couplé aux Algorithmes Génétiques.

Ces méthodes utilisant des techniques d'optimisation sont pratiques car elles requièrent moins de résultats expérimentaux. Cependant, il a été montré que plus le nombre de paramètres à déterminer est important, plus un effet de compensation des paramètres existe, ce qui diminue le sens physique des paramètres obtenus [41]. Ainsi, un équilibre est à trouver entre un nombre de paramètres assez grand pour obtenir une perte de masse bien modélisée et un nombre de paramètres assez petit pour qu'ils gardent un sens physique et que l'effet de compensation soit limité.

Quelle que soit la méthode de détermination utilisée, les paramètres thermiques et cinétiques d'un matériau vont ensuite pouvoir servir pour des études ultérieures de prédiction.

2.2.3.2 Valeur des paramètres thermiques à chaque instant

Si les paramètres cinétiques ne varient pas avec le temps ou la température (sauf leur changement d'une réaction à l'autre), les paramètres thermiques doivent être recalculés à chaque instant. Dès lors que le matériau se décompose et est représenté comme tel dans un modèle, ses propriétés thermiques changent, ce qui a été expliqué dans les paragraphes précédents 2.2.1 et 2.2.2. Si ce n'est pas le cas, le matériau est dit « inerte » et de tels cas sont détaillés plus bas [42].

Ainsi, que le mécanisme de décomposition choisi soit mono- soit polyréactionnel, les paramètres thermiques de chaque matériau intermédiaire (correspondant aux étapes de décomposition thermique) entrent dans une loi des mélanges permettant de calculer la valeur des paramètres globaux à chaque instant, loi des mélanges exprimée comme suit [43] :

$$\text{Eq. 2-7} \quad P_{moy} = \sum_{j=1}^m X_j P_j$$

Avec P_{moy} propriété thermique moyennée, utilisée dans le calcul de transferts thermiques
 j n° d'espèce
 m nombre total d'espèces
 X_j fraction volumique ou massique de l'espèce j , selon que la propriété soit intensive ou extensive
 P_j propriété thermique correspondant à l'espèce j

Dans l'étude [43], la masse volumique, la conductivité et la capacité thermique de chaque espèce condensée dépendent de la température. L'exemple de la masse volumique est donné ci-dessous :

$$\text{Eq. 2-8} \quad \rho_j(T) = \rho_{0,j} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_{\rho,j}}$$

Avec T température en K
 T_0 température de référence en K
 $\rho_j(T)$ masse volumique de l'espèce j , à la température T
 $\rho_{0,j}$ masse volumique de l'espèce j initialement (à T_0)
 T_0 température ambiante ou de référence en K

$n_{\rho,j}$ exposant sans dimension propre à l'espèce j et à la propriété ρ

Cet exemple de loi des mélanges et de dépendance des paramètres de chaque espèce à la température, met en évidence le couplage fort existant entre les transferts de chaleur et la décomposition thermique. En effet, les paramètres thermiques et physiques dépendent des avancements des réactions, ces derniers variant eux-mêmes avec la température *via* le calcul de la décomposition thermique.

Bien sûr, plus un modèle contient d'informations et est précis, plus le modélisateur a besoin d'informations expérimentales pour le faire fonctionner.

2.2.4 Cas des approches à cinétique infiniment rapide

Les approches à cinétique infiniment rapide ou semi-empiriques, comme leur nom l'indique, considèrent que le matériau se décompose instantanément, passant de l'état sain à l'état dégradé lorsque sa température atteint et dépasse une certaine température critique, dite température de pyrolyse [44].

Dans [44], une méthodologie est proposée afin de déterminer la température de pyrolyse de tous les matériaux produisant du charbon. Le principe du modèle de front de pyrolyse est de diviser le matériau en deux parties, à savoir un matériau vierge et un matériau complètement décomposé i.e. charbon. Contrairement à l'approche à cinétique finie, il n'y a donc pas une infinité d'états intermédiaires entre le matériau vierge et le matériau décomposé. Un front de pyrolyse isotherme et infiniment fin définit alors la frontière entre ces deux matériaux. La Figure 4 illustre le principe de cette modélisation et résume les équations utilisées [44] :

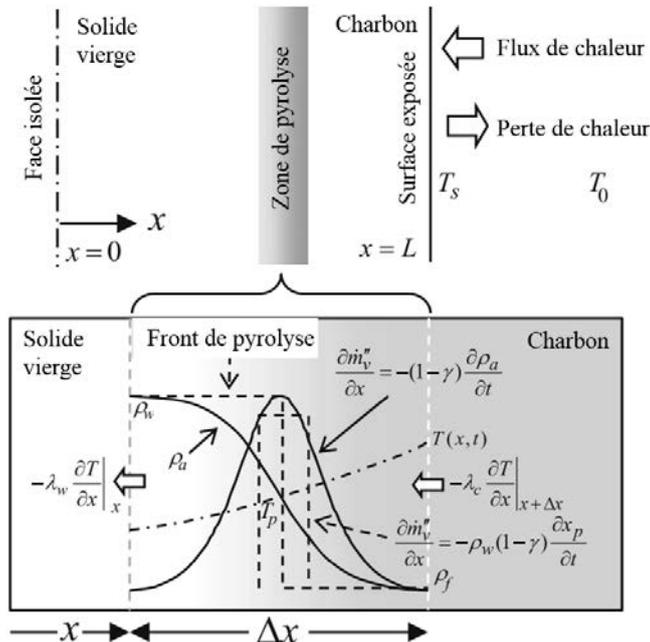


Figure 4 : Modélisation de la décomposition thermique par front de pyrolyse [44]

- Figure 4
- ρ_w masse volumique du matériau vierge
 - λ_w conductivité du matériau vierge
 - ρ_f masse volumique du matériau décomposé
 - ρ_a masse volumique du matériau en cours de décomposition
 - λ_c conductivité du matériau décomposé
 - T_p température de pyrolyse

$$\begin{array}{ll}
 x_p & \text{coordonnée pour laquelle } T=T_p \\
 \dot{m}_v'' & \text{débit massique des composés volatiles produits} \\
 \gamma & \frac{\rho_f}{\rho_w}
 \end{array}$$

La Figure 4 permet de comprendre le principe de cette approche [44] et met en évidence que la température de pyrolyse correspond au moment où la réaction de décomposition est à moitié réalisée. Le but de l'approche est de trouver la température pour laquelle une même quantité d'énergie dépensée résulte en une même perte de masse, que cela soit par la méthode du front de pyrolyse ou par une cinétique finie. Afin de valider le modèle, les résultats sont comparés à ceux d'un modèle doté d'une cinétique finie, permettant de valider la méthodologie proposée. Sous réserve que la température de pyrolyse soit déterminée précisément, le concept peut être réutilisé.

2.3 Matériaux composites à matrice organique/thermodurcissable

La décomposition thermique des solides est un domaine de la combustion dite « hétérogène » car des espèces solides et gazeuses interagissent dans des réactions chimiques. C'est un sujet pluridisciplinaire, il comprend à la fois des aspects de chimie (la théorie de la chimie des gaz est transposée aux solides), de transferts de masse et de transferts thermiques fortement instationnaires. Les processus engendrent des transformations de la structure du matériau. A cette complexité peut s'ajouter celle du matériau de départ en lui-même, par une structure composite notamment. Le problème s'en trouve alors d'autant plus difficile à résoudre. De fait, peu de travaux traitent ([45], [46], [47]) de façon aussi détaillée la décomposition des matériaux composites que celle des solides homogènes comme le PMMA par exemple. Les matériaux composites possèdent une structure hétérogène, étant constitués de plusieurs entités différentes. Le matériau de la présente étude est un composite constitué de fibres de carbone et de matrice époxy, l'état de l'art qui est réalisé par la suite est donc centré sur la décomposition thermique des matériaux composites renforcés de fibres i.e. contenant un polymère thermodurcissable tel que le vinylester, le polyester ou la matrice époxy. Il existe de nombreuses sortes de composites à matrice thermodurcissable. Dans la plupart des études, le composite est étudié dans son ensemble, sans séparer les éléments constitutifs que sont la matrice et les fibres ([45], [46], [47]). En effet, ces études sont effectuées à l'échelle centimétrique, bien supérieure à l'échelle du pli qui elle, est submillimétrique.

Tout d'abord est mise en évidence la méthodologie utilisée pour rendre compte de la décomposition des composites renforcés de fibres en général (2.3.1), puis, l'attention est portée sur la décomposition thermique des composites constitués de fibres de carbone et de matrice époxy (2.3.2). Par décomposition thermique, il est compris l'ensemble de la cinétique et des transferts de chaleur.

2.3.1 Décomposition des composites à matrice thermodurcissable : généralités

2.3.1.1 Phénomènes observés durant la décomposition thermique

Les polymères thermodurcissables produisent du charbon lors de leur décomposition, comme cela est montré dans les travaux de Mouritz *et al.* ([48], [49], [50]). La Figure 5 illustre la présence de charbon formé au cours de la décomposition d'un matériau composite fibres de verre-matrice phénolique [48] :

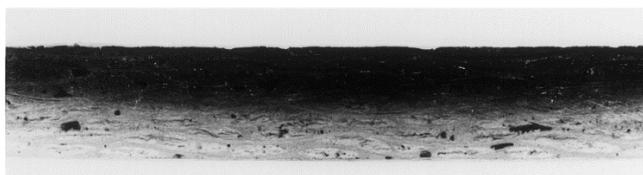


Figure 5 : Composite phénolique décomposé thermiquement exposé à 50kW/m² pendant 325s [48]

Des observations faites au microscope permettent de qualifier plus précisément et chronologiquement les conséquences de la dégradation thermique sur le matériau. Tout d'abord, des fissures matricielles sont formées lorsque la matrice commence à se dévolatiliser (Figure 6, [48]) :

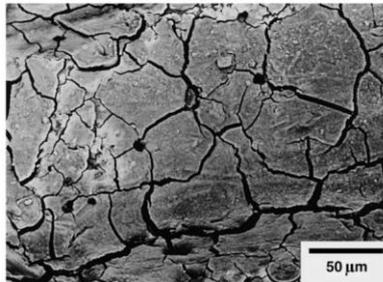


Figure 6 : Fissures matricielles observées après décomposition (MEB) [48]

Puis, lorsque la matrice continue à se décomposer, elle est transformée en charbon autour des fibres (Figure 7 [48]) :

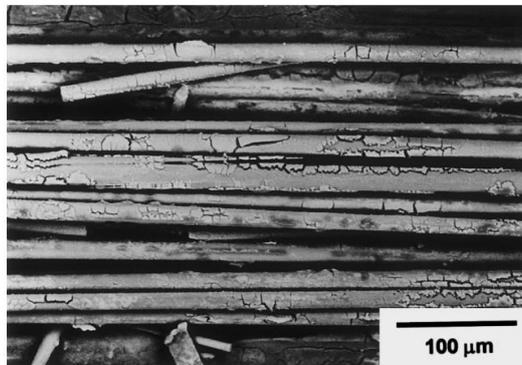


Figure 7 : Observations de fibres entourées de charbon sur un composite à matrice phénolique (MEB) [48]

Enfin, pour de longs temps d'exposition et une fois que la matrice est décomposée, les fibres sont complètement à nu (Figure 8, [48]). Elles sont ensuite vaporisées à leur tour.

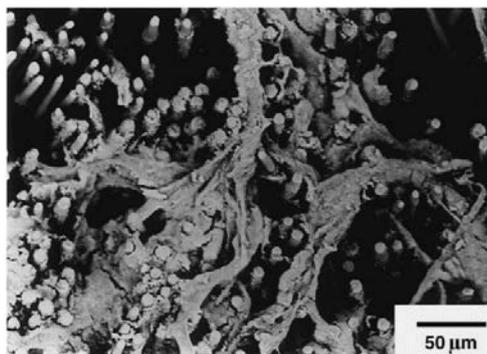


Figure 8 : Exposition des fibres après décomposition de la matrice (MEB) [48]

Des observations de la zone située derrière le charbon montrent une décohésion entre les plis du composite, autrement dit un délaminage (Figure 9, [48]). Cela peut s'expliquer par la différence de dilatation thermique entre la zone charbonnée et la zone située derrière.

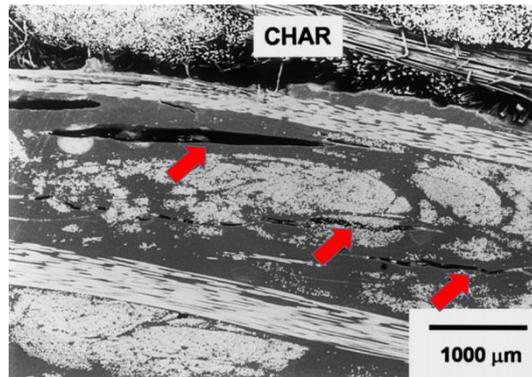


Figure 9 : Délaminage (flèches noires) observé sur un composite polyester décomposé [48]

D'après les observations précédentes, différentes zones peuvent être repérées (Figure 10, [50]) :

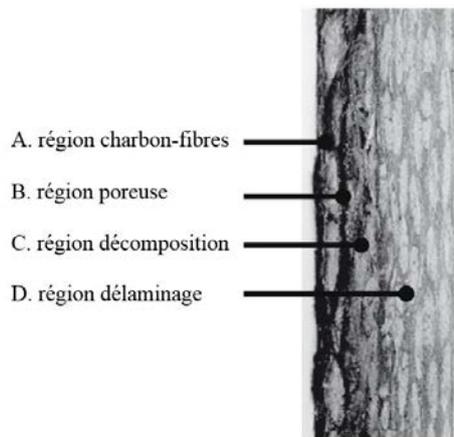


Figure 10 : Vue en coupe d'un matériau après décomposition [50]

La Figure 10 résume les différents états du matériau selon la température à laquelle il est exposé : une zone A où les fibres sont recouvertes de résidu de matrice, une zone B où la matrice est poreuse, une zone C où elle est en cours de décomposition et une dernière zone, située derrière le front de décomposition, où les plis sont en partie délaminationnés.

2.3.2 Décomposition du matériau composite fibres de carbone- matrice époxy

Quelques études se sont penchées sur le comportement thermique et la décomposition de matériaux composites formés d'une matrice époxy renforcée de fibres de carbone. Dans le paragraphe 2.3.2.1, des travaux ayant pour sujet les propriétés thermiques de ce matériau sont cités. Puis dans le paragraphe 2.3.2.2, la décomposition de ce composite est présentée à l'échelle de la matière grâce à des résultats obtenus en ATG.

2.3.2.1 Propriétés thermiques du composite carbone époxy

La modélisation des transferts thermiques ayant lieu au sein des polymères thermodurcissables est abordée dans la section 0. La particularité à prendre en compte dans le cas d'un matériau composite formé de fibres est l'anisotropie des transferts thermiques : en effet, les propriétés thermiques des fibres et de la matrice sont différentes.

Les fibres de carbone diffèrent peu d'un matériau composite à l'autre. Leurs propriétés sont donc trouvées aisément dans la littérature. Le fabricant Torayca donne pour les fibres T700S, les propriétés suivantes [51] :

Masse volumique	1800Kg/m ³
Capacité thermique	750J/Kg/K
Conductivité	9.4W/m/K

Tableau 1 : Propriétés des fibres T700S à température ambiante [51]

Dans le cadre d'un calcul de transferts thermiques, il est nécessaire de connaître la variation des propriétés thermiques des fibres avec la température.

- Leur capacité thermique est étudiée dans les travaux de Pradere *et al.* [52], qui montrent qu'elle est proche de celle du graphite pur. Les valeurs expérimentales [52] permettent d'exprimer ses variations avec la température sous forme d'un polynôme d'ordre 3 suivant :

$$C_p \text{ fibres} = 8 * 10^{-7} T^3 - 0,0031 T^2 + 4,4302 T - 356,55 \text{ en } J.Kg^{-1}.K^{-1}$$

où T est en Kelvin.

- Leur conductivité varie linéairement de 293K (température ambiante) à 350K [53], de 9.1W/m/K à 11.3W/m/K.

En ce qui concerne les matrices époxy, il en existe autant de sortes que de manières de les fabriquer. Le pré-polymère appelé matrice époxy est en grande majorité⁶ de type DGEBA, mais peut aussi être une matrice de bisphénol-formol par exemple. Cette matrice époxyde – dénommée communément matrice époxy – est employée avec un agent de réticulation appelé durcisseur. Il permet de former lors de sa réaction avec la matrice, un réseau tridimensionnel infusible. Les durcisseurs peuvent être de différents types, amine ou acide, qui comprennent eux-mêmes plusieurs sous-catégories. Par ailleurs, afin que la réaction de réticulation ait lieu plus rapidement et pour des températures diverses (notamment inférieures à la température ambiante), des adjuvants sont utilisés : ce sont par exemple des charges, des diluants, des solvants, qui peuvent être eux aussi de plusieurs types. Ainsi, bien que la chimie d'obtention d'une matrice époxy soit la même au départ, les produits ajoutés lors de la cuisson (tels que le durcisseur et les adjuvants) entraînent des différences de composition de la matrice époxy finale. Citons l'Araldite, l'EPIKOTE... Les secrets de mise au point ne sont pas donnés par les fabricants, c'est pourquoi il n'est pas possible de dire quelle est l'influence des additifs sur les propriétés thermiques obtenues. Toutefois, quelques études peuvent être citées :

- Assael *et al.* [54] mesurent une conductivité allant de 0.25W/m/K à 25°C sur une matrice époxy EPIKOTE 816LV. A 75°C, elle est de 0.29W/m/K.
- Sundqvist *et al.*[55] trouvent une conductivité de 0.20 W/m/K à pression atmosphérique et à 25°C sur une matrice époxy Araldite AW106. A 75°C, elle est de 0.21W/m/K
- Biasi [53] donne une conductivité de la matrice époxy M21 de 0.17W/m/K à 25°C.

Les auteurs ([54], [55]) remarquent que la teneur en durcisseur de matrice époxy fait varier la conductivité et la capacité thermique : avec une teneur plus élevée, ces paramètres augmentent.

Par ailleurs, l'étude [55] donne une valeur de $0.96 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ pour la diffusivité thermique et de 1.96kJ/kg/K pour la capacité thermique de la matrice.

Ainsi, des différences non négligeables existent entre les différentes valeurs trouvées, selon la sorte de matrice époxy étudiée. Il est mis en évidence que seule une mesure au cas par cas permet de connaître

⁶ représentant 95% du tonnage mondial en 2010 d'après [147]

précisément les propriétés thermiques d'une matrice époxy donnée, car les composés utilisés ne sont que rarement communiqués par le fabricant.

Concernant le matériau carbone-époxy complet, il existe de nombreuses études portant sur un matériau carbone-époxy dans la littérature ([53], [56], [57], [58]) mais comme cela a déjà été constaté dans ce paragraphe, peu pourront servir au présent mémoire puisque dans chaque travail effectué, la matrice époxy est différente et donc, son comportement thermique l'est aussi. Celui du matériau composite associé change donc également.

Le matériau composite qui servira de support aux simulations présentées dans cette thèse est le sujet d'une étude effectuée par Hidalgo *et al.* [42]. Des éprouvettes de composite de 29mm d'épaisseur sont exposées à des flux de 15 et 30kW/m² en cône calorimètre sous atmosphère inerte. La température à certains endroits de l'épaisseur est mesurée grâce à des thermocouples placés dans les éprouvettes, la perte de masse et sa dérivée sont relevées grâce à une balance. Une méthode inverse est utilisée afin de déterminer les paramètres thermiques du matériau (dans l'épaisseur), correspondant à chaque flux de chaleur reçu. L'exemple de la comparaison des températures obtenues par les essais et la modélisation est donné Figure 11 [42] :

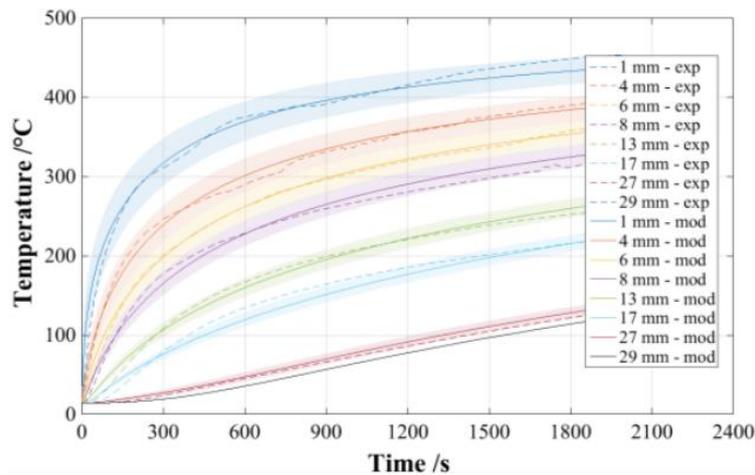


Figure 11 : Températures mesurées et modélisées pour un matériau carbone-époxy [42]

Par ailleurs, la courbe de dérivée de perte de masse obtenue à 30kW/m² en cône calorimètre [42] est la suivante Figure 12 :

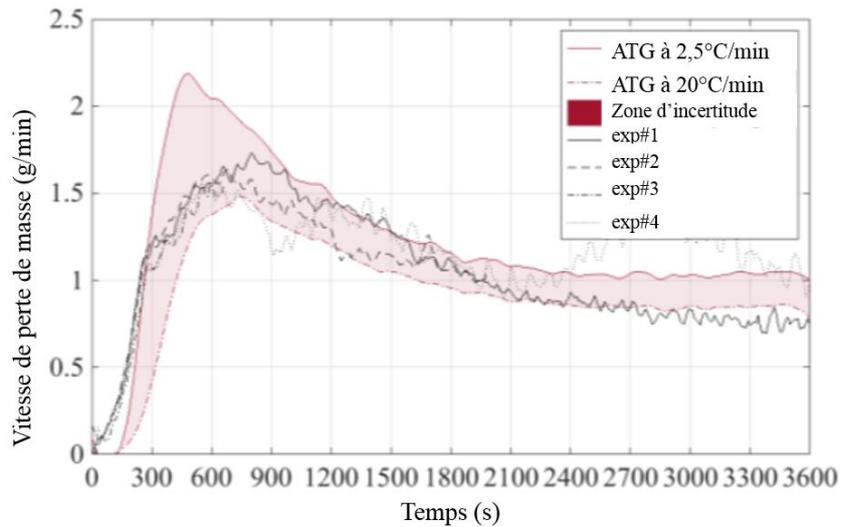


Figure 12 : MLR obtenue à 30KW/m² pour le matériau carbone-époxy en cône calorimètre [42]

La comparaison des résultats obtenus par les auteurs (cf. Figure 11 et Figure 12), permet de valider la méthode de détermination inverse utilisée [42]. A 30 kW/m², les paramètres effectifs retenus sont les suivants :

- une conductivité constante $k = 0.48W/m/K$
- une capacité thermique $C_p = 389 * (\frac{T}{20})^{0.76}$ où T est la température en °C
- la masse volumique $\rho = 1350kg/m^3$

Il est toutefois important de noter que cette approche n'est valable que sous atmosphère inerte et les auteurs soulignent sa non validité sous air [42].

2.3.2.2. Décomposition à l'échelle de la matière

La composition des fibres de carbone change peu d'un matériau composite à l'autre, elles sont constituées de carbone sous forme solide, aussi appelé graphite [52]. Feih a notamment étudié ce sujet [59]. La masse restante des fibres de carbone en ATG est présentée Figure 13 [59], sous atmosphère inerte (sous azote en noir) et sous atmosphère oxydante (sous air en rouge) :

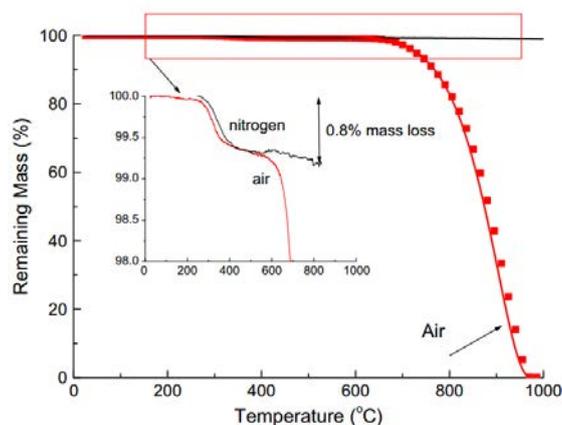


Figure 13 : Perte de masse des fibres de carbone T700S pour une ATG à 20°C/min sous air et sous azote [59]

D'après la Figure 13, les fibres de carbone ne se décomposent pratiquement pas sous azote, ne perdant que 0.8% de leur masse initiale lors de l'ATG. La thermolyse des fibres peut donc être considérée comme négligeable. En revanche sous air, leur décomposition est complète.

Afin d'avoir une idée plus précise de la température à laquelle les fibres commencent à se décomposer, l'évolution de leur masse lorsqu'elles sont placées sous air pour différentes températures est présentée Figure 14 [59] :

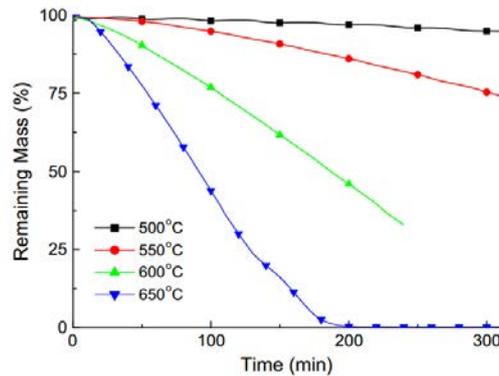


Figure 14 : Perte de masse des fibres de carbone sous air à température fixée [59]

D'après la Figure 14, placées dans un four à température fixée, l'oxydation des fibres commence à être non négligeable au-delà de 550°C puisque la perte de masse totale dépasse les 25% après 100 minutes d'exposition.

Les résultats des ATG réalisées sous azote du composite carbone époxy de Quach *et al.* [22] sont présentés Figure 15 :

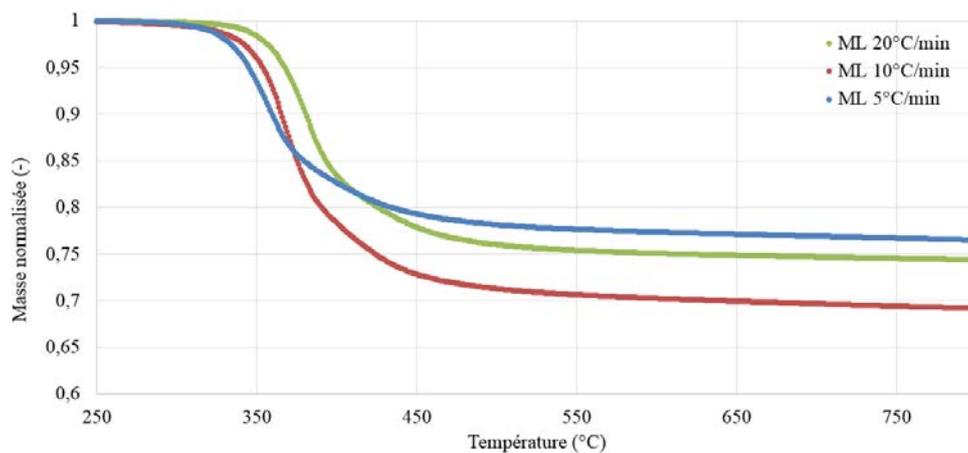


Figure 15 : Evolution de la masse normalisée d'un composite époxy-carbone en ATG sous azote [22]

D'après la Figure 13, la perte de masse des fibres sous azote est pratiquement inexistante. Ainsi, c'est la matrice seule, qui subit une décomposition sous azote Figure 15. La fraction de masse perdue par le composite en ATG avoisine alors la fraction massique de matrice présente au sein du composite, soit dans cette étude, environ 30% [22].

La Figure 16 présente l'évolution de la masse normalisée du composite obtenue en ATG sous air :

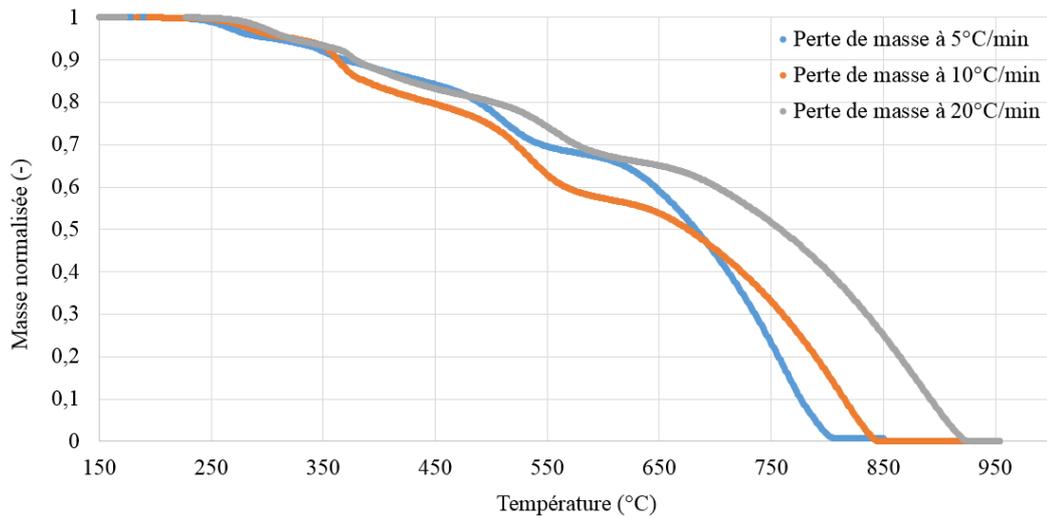


Figure 16 : Evolution de la perte de masse en ATG du composite sous air [22]

Les paragraphes précédents permettent de s'attendre aux résultats de la Figure 16, obtenus en ATG sous air : la perte de masse de l'échantillon est totale au-delà de 950°C. En effet, les fibres sont alors complètement oxydées (cf. Figure 13) et la matrice subit une thermolyse située en grande partie à des températures inférieures à 550°C (cf. Figure 15). La dérivée de la perte de masse de ces mêmes essais [22] est présentée Figure 17 :

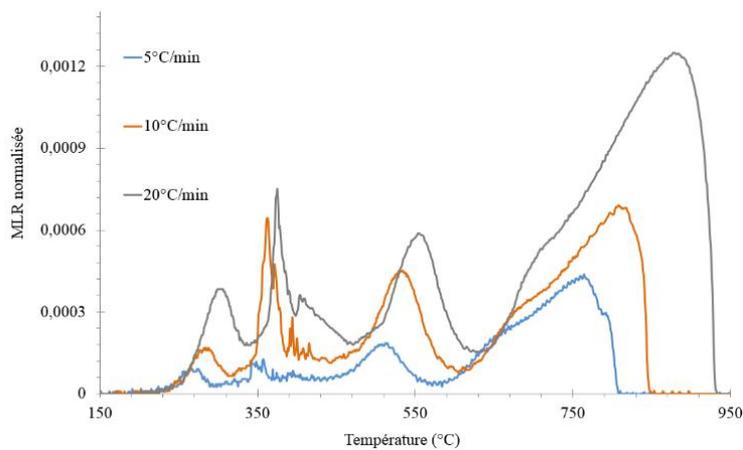


Figure 17 : évolution de la dérivée de la perte de masse (MLR) du composite en ATG sous air [22]

Grâce à l'association des courbes de ML et de MLR, la décomposition thermique du matériau carbone-époxy de l'étude est mieux appréhendée. Il est mis en évidence que selon l'atmosphère considérée, cette décomposition sera très différente : alors que sous azote, la perte de masse est de 30% environ (Figure 15), elle est de 100% sous air (Figure 16). De plus, la décomposition thermique commence vers 350°C sous azote, alors que c'est 250°C sous air (Figure 17). Ainsi, il est important de définir dans le modèle, dans quelle atmosphère la décomposition thermique a lieu. Dans le cas de la présente étude, ce point est discuté au sein du chapitre 2.

3 Endommagement mécanique des matériaux composites polymères renforcés de fibres de carbone, CFRP (*Carbon Fiber Reinforced Plastics*)

L'état de l'art décrit ici se concentre sur les composites constitués d'une matrice en polymère renforcée de fibres de carbone, également appelés CFRP (*Carbon Fiber Reinforced Plastics*). Comme tous les matériaux, les CFRP sont sujets à endommagement, qui doit être connu et étudié afin de pouvoir prédire la tenue des structures face à des chargements mécaniques.

L'endommagement et la ruine des matériaux composites sont des phénomènes très complexes où plusieurs mécanismes différents apparaissent et interagissent. Ces phénomènes prennent naissance à l'échelle microscopique. Chaque constituant ou interface peut être affecté par un mécanisme d'endommagement. Dans le cadre de la prévision de la tenue de structures composites soumises à un chargement quelconque (qu'il soit mécanique, thermique ou couplé), il est indispensable d'une part de connaître les mécanismes de dégradation aux différentes échelles et, d'autre part, de proposer une modélisation des conséquences de cet endommagement sur le comportement mécanique du matériau et donc de la structure. C'est pourquoi ces mécanismes sont décrits en 3.1. Puis les modélisations de ces mécanismes constatés expérimentalement sont présentées en 3.2.

3.1 Les mécanismes élémentaires de l'endommagement

L'endommagement mécanique des matériaux est par définition la création irréversible de défauts dans le matériau. Il se produit lorsqu'à un endroit du matériau, la résistance est plus faible qu'ailleurs. Une partie du matériau rompt alors localement, ce qui se traduit par un report de la charge exercée sur une surface plus petite. Le chargement étant inchangé mais la surface diminuée, la contrainte imposée au matériau est localement plus élevée. Lorsque le chargement imposé augmente, la contrainte va peu à peu propager l'endommagement initial et amener à la rupture finale, ou ruine du matériau. Un matériau composite étant généralement constitué de plusieurs plis (dans le cas des stratifiés ou des bobinés), l'endommagement va d'abord toucher un pli puis se propager aux autres. Il est donc nécessaire de s'intéresser à l'endommagement à l'échelle de chaque constituant, puis à celles du pli et de l'éprouvette.

3.1.1 *Endommagements à l'échelle de chaque constituant*

3.1.1.1 Endommagement de la matrice

En plus des pores déjà présents au sein du matériau initial (dus à ses conditions de fabrication), lorsqu'elle est soumise à un chargement mécanique, la matrice est sujette à la formation de pores, qui vont coalescer et se propager pour donner naissance à des fissures Figure 18 [60] :

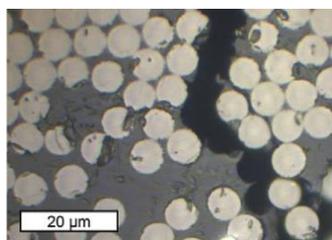


Figure 18 : Propagation d'une fissuration matricielle à l'échelle microscopique [60]

3.1.1.2 Rupture des fibres

Chaque fibre de carbone possède une certaine limite d'élasticité qui, lorsqu'elle est atteinte, entraîne la rupture de la fibre, que cela soit en traction ou en compression, par flambage. Les fibres rompues ont l'aspect suivant (Figure 19 [61]) :

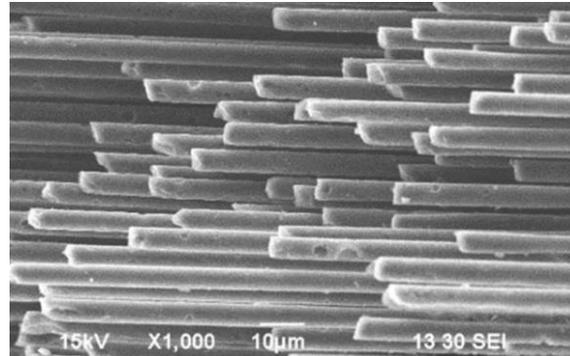


Figure 19 : Visualisation de fibres au Microscope électronique à balayage [61]

Le matériau composite étant constitué de plusieurs plis, il faut ajouter à ces mécanismes d'endommagement qui affectent indépendamment les fibres et la matrice, les mécanismes d'endommagement dus aux interactions entre ces deux entités. Ces interactions sont recensées dans les paragraphes suivants aux échelles supérieures, à savoir celles du pli et du matériau.

3.1.2 Endommagements à l'échelle du pli

L'étude est limitée aux plis dits unidirectionnels, i.e. au sein desquels toutes les fibres sont parallèles entre elles, en opposition aux matériaux « tissés » (Figure 20 [62]) :



Figure 20 : Schéma d'un pli et de son orientation [62]

A l'échelle du pli, il existe deux groupes d'endommagements. Le premier est dû à la propagation à tout le pli des endommagements touchant indépendamment fibres et matrice, à savoir la rupture des fibres et la fissuration matricielle. Le second est dû à la concentration des contraintes ayant lieu à l'interface (ou interphase) de la fibre et de la matrice et qui entraîne la décohésion puis la rupture d'interface Figure 21 [63] :

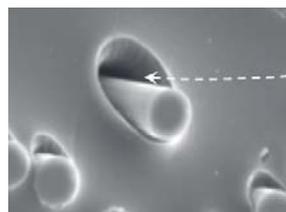


Figure 21 : Décohésion de l'interface fibre-matrice observée au Microscope électronique à balayage [63]

Ensuite, cette décohésion peut éventuellement se propager à tout le pli par fissuration matricielle (cf. Figure 18 [60]).

3.1.3 Endommagements à l'échelle matériau

L'étude [62] est ici limitée aux composites constitués de plis unidirectionnels, en opposition aux plis enchevêtrés ou tissés.

Les endommagements à l'échelle de l'éprouvette sont alors la somme des endommagements ayant lieu dans le plan du pli (endommagements intraplis ou intralaminaires) et des endommagements transversaux, ayant lieu hors plan, entre les plis (endommagements interplis ou interlaminaires).

Les endommagements intraplis ont déjà été évoqués dans le paragraphe précédent. La Figure 22 présente le résultat à l'échelle de l'éprouvette, de la rupture de fibres, par fissuration matricielle et par rupture de l'interface fibre-matrice. Les orientations indiquées sont celles des fibres au sein des plis, en comparant la direction de sollicitation par rapport à la direction des fibres (Figure 22 [8]) :

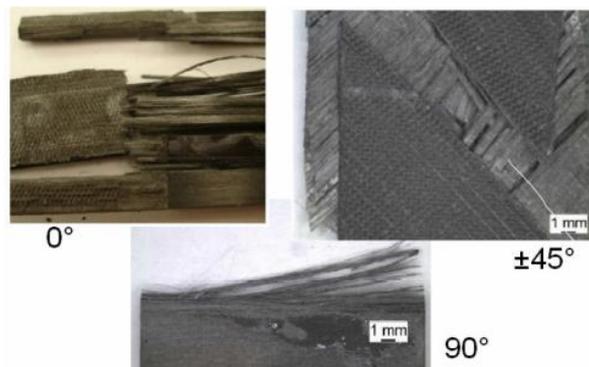


Figure 22 : Rupture de fibres (en haut à gauche), rupture par fissures matricielles (en haut à droite), rupture de l'interface fibre/matrice (en bas) [8]

L'endommagement interpli principal ayant lieu au sein des éprouvettes stratifiées est le délaminage, qui est une perte d'adhésion entre différents plis. Ce phénomène est illustré sur la Figure 23 [40, 41], qui montre une propagation des fissures matricielles jusqu'à l'interface entre deux plis. La fissure se propage alors en rupture d'interface (ou l'inverse), puis atteint le pli suivant, ce qui entraîne le décollement du pli fissuré par rapport au pli adjacent. Ainsi, ce phénomène ayant lieu dans le plan a des conséquences hors-plan [64], [65].

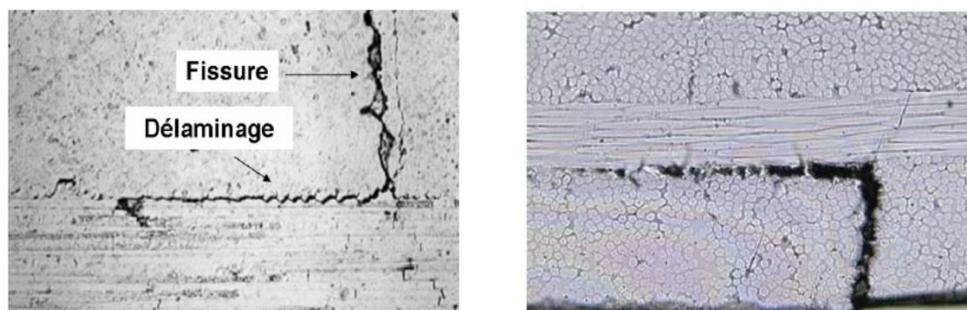


Figure 23 : Microdélaminage en extrémité de fissure matricielle [64], [65]

Le recensement effectué permet de faire le bilan présenté Figure 24, regroupant les principaux endommagements affectant les composites stratifiés [11] :

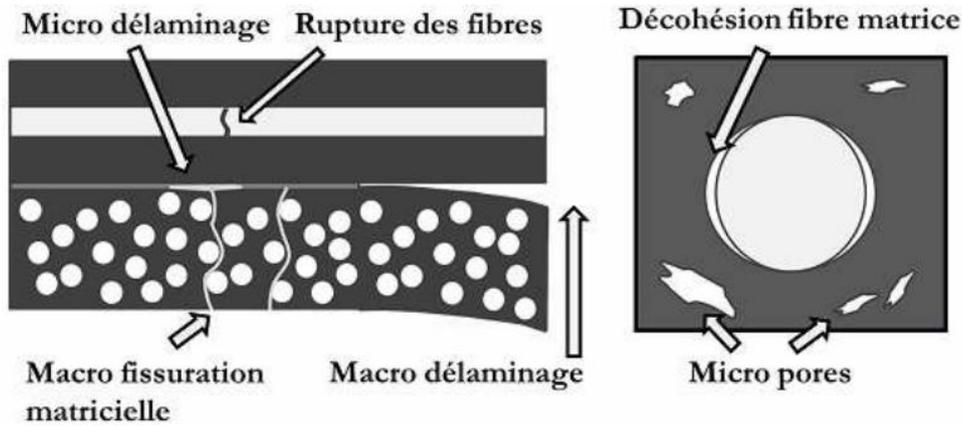


Figure 24 : Endommagements observés dans les composites stratifiés [11]

3.2 Lois de comportement mécanique des composites stratifiés

Dans la section 3.1 sont décrits les principaux mécanismes d'endommagements observés au sein du composite de l'étude, constitué de fibres de carbone et de matrice époxy. Différentes approches existent afin de modéliser les conséquences de ces endommagements sur les structures composites. On peut citer, entre autres la *Progressive Failure Analysis* (PFA) et la *Continuum Damage Mechanics* (CDM). Ces deux approches sont présentées ci-dessous et des exemples de leur utilisation sont détaillés.

3.2.1 Une approche par critères : Progressive Failure Analysis

La *Progressive Failure Analysis* a pour but de modéliser la rupture du matériau et la baisse des modules consécutive à cette rupture. Le principe de la PFA est de donner un ou des critères pour signaler une rupture locale du matériau : en chaque point de la structure, on teste le critère sélectionné. S'il est vérifié, les propriétés locales (modules) sont dégradées. Les exemples de PFA donnés ci-dessous sont valables pour les composites stratifiés peu épais, i.e. dans le cas où les contraintes hors plan sont négligeables, une configuration où les contraintes sont dites planes. Ils sont donc applicables dans le cas d'un matériau composite stratifié mais nécessite la prise en compte des contraintes hors-plan pour un composite plus épais, bobiné par exemple.

3.2.1.1 Des critères polynomiaux en contraintes

Un exemple de critères polynomiaux est donné dans les travaux de Liu et Tsai [66], qui présentent un critère de rupture s'exprimant de la façon suivante :

$$\text{Eq. 3-1} \quad \frac{\sigma_x^2}{XX'} + \frac{2F_{xy}^* \sigma_x \sigma_y}{\sqrt{XX'YY'}} + \frac{\sigma_y^2}{YY'} + \frac{\sigma_s^2}{S^2} + \left[\frac{1}{X} - \frac{1}{X'} \right] \sigma_x + \left[\frac{1}{Y} - \frac{1}{Y'} \right] \sigma_y = 1$$

où $F_{xy}^* = \frac{F_{xy}}{\sqrt{F_{xx}F_{yy}}}$ et $-1 \leq F_{xy}^* \leq 1$ afin de garantir la fermeture de l'enveloppe de rupture Figure 25

- Avec
- X et X' résistances longitudinales en traction et en compression
 - Y et Y' résistances transversales en traction et en compression
 - S résistance en cisaillement
 - F_{xy}^* terme d'interaction normalisé, représente l'interaction entre les différents modes de sollicitation

- σ_x composante longitudinale de la contrainte globale σ_i (cf. Figure 25)
- σ_y composante transversale de la contrainte globale σ_i (cf. Figure 25)

Si le critère exprimé atteint 1, alors il y a rupture du matériau. La notion simple de rapport de la contrainte maximale sur la contrainte appliquée, aussi appelé rapport de contrainte maximale R, permet alors d'appréhender plus directement la rupture du matériau :

Eq. 3-2

$$R = \frac{\sigma_i^{max}}{\sigma_i^{applied}}$$

où R est le rapport de la contrainte maximale, σ_i^{max} la contrainte maximale globale admissible (ou résistance) et $\sigma_i^{applied}$ la contrainte globale appliquée. Logiquement et d'après l'équation précédente, la rupture se produit donc lorsque R = 1.

Enfin, la Figure 25 permet de visualiser l'enveloppe de rupture et met en évidence le caractère quadratique du critère de rupture [66] :

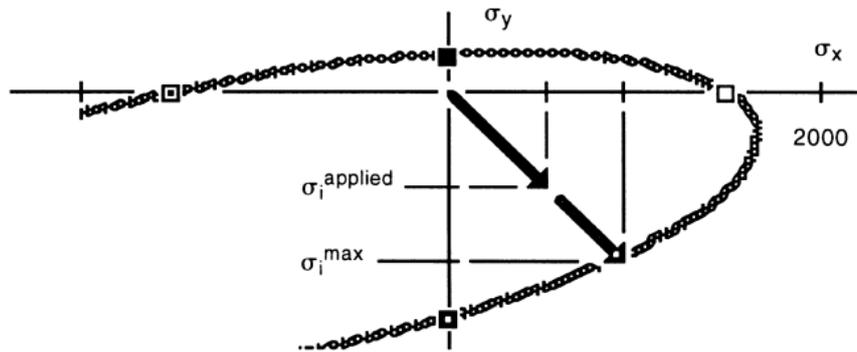


Figure 25 : Enveloppe de rupture donnée par le critère de Liu et Tsai [66]

Dans cette étude [66], sont aussi cités les critères de Tsai-Wu, de Tsai-hill, de Hoffman et de Von Mises, dont les différences avec le critère présenté plus haut se situent dans l'expression du terme d'interaction F_{xy} et dans les bornes de F_{xy}^* comme l'illustre le Tableau 2 [66] :

Criteria	Uniaxial strengths	F_{xy}	F_{xy}^* (all materials)
Tsai-Hill	$X = X', Y = Y'$	$-\frac{1}{2X^2}$	$-0.014 \leq \frac{Y}{X} \leq -0.008$
Hoffman	$X \neq X', Y \neq Y'$	$-\frac{1}{2XX'}$	$-0.041 \leq -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{YY'}{XX'}} \leq -0.022$
Generalized von Mises	$X \neq X', Y \neq Y'$	$\frac{F_{xy}^*}{\sqrt{XX'YY'}}$	$-\frac{1}{2}$
Tsai-Wu	$X \neq X', Y \neq Y'$	$\frac{F_{xy}^*}{\sqrt{XX'YY'}}$	$-1 \leq F_{xy}^* \leq 1$

Tableau 2 : Termes d'interactions utilisés dans différents critères de rupture [66]

Ainsi, en dépit de la complexité de la rupture des matériaux composites, notamment du fait de l'hétérogénéité et de l'anisotropie de leur structure, certains travaux se sont attachés à simplifier cela, en donnant un critère de rupture unique, valable pour n'importe quel type de sollicitation et visant à simplifier le modèle [66]. L'avantage de cette simplicité est le nombre réduit de données expérimentales nécessaires pour établir un modèle. Par exemple, le critère utilisé par Tsai [66] nécessite la connaissance seule, des contraintes maximales longitudinale et transversale, en traction et en compression.

Cependant, l'exemple donné ci-dessus ainsi que les approches ne donnant qu'un seul critère de rupture, informent seulement de l'état (rompu ou non) du matériau et non sur les modes de rupture possibles (traction ou compression notamment, ou rupture des fibres ou de la matrice). Les critères de Hashin présentés dans le paragraphe 3.2.1.2 permettent de pallier ce manque.

3.2.1.2 Critères de Hashin

En se plaçant dans le cas des composites unidirectionnels où les contraintes hors-plan sont négligeables, les critères de Hashin [67] prennent en compte la traction et la compression dans le plan du pli. Ils renseignent aussi sur le mode de rupture, i.e. rupture des fibres ou de l'interface fibre-matrice [68]. Ces critères sont au nombre de quatre et s'expriment de la façon suivante (Tableau 3, [67]) :

Pour les fibres en traction $\sigma_{11} \geq 0$:

$$F_f^t = \left(\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{11}^T} \right)^2 + \alpha \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{12}^S} \right)^2 = 1$$

Pour l'interface en traction $\sigma_{22} \geq 0$:

$$F_m^t = \left(\frac{\sigma_{22}}{\sigma_{22}^T} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{12}^S} \right)^2 = 1$$

Pour les fibres en compression $\sigma_{11} < 0$:

$$F_f^c = \left(\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{11}^C} \right)^2 = 1$$

Pour l'interface en compression $\sigma_{22} < 0$:

$$F_m^c = \left(\frac{\sigma_{22}}{2\sigma_{22}^S} \right)^2 + \left[\left(\frac{\sigma_{22}^C}{2\sigma_{22}^S} \right)^2 - 1 \right] \frac{\sigma_{22}}{\sigma_{22}^C} + \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{12}^S} \right)^2 = 1$$

Tableau 3 : Expression des critères de Hashin [67]

Tableau 3	σ_{ij}	composantes du tenseur des contraintes
	σ_{11}^T et σ_{11}^C	limites d'élasticité en traction et en compression dans la direction des fibres
	σ_{22}^T et σ_{22}^C	limites d'élasticité en traction et en compression dans la direction perpendiculaire aux fibres
	σ_{12}^S et σ_{22}^S	les limites en cisaillement longitudinal et transversal

L'intérêt de cette approche est la différenciation des modes de rupture, même si elle est parfois critiquée pour son manque de précision concernant la prédiction de la rupture en compression des fibres et de l'interface fibre-matrice [69].

L'approche PFA est très simple à mettre en place mais la décroissance des modules une fois le critère atteint est un paramètre contrôlé arbitrairement par le modélisateur qui, de plus, n'a pas d'assise thermodynamique. Cette approche-là n'est donc pas retenue dans ce mémoire. En revanche, les approches de type CDM (*Continuum Damage Mechanics*) utilisent des modèles écrits dans le cadre de la Thermodynamique des Processus Irréversibles. Le principe général de ces modèles est décrit dans le paragraphe 3.2.2.

3.2.2 L'endommagement modélisé : Continuum Damage Mechanics

3.2.2.1 Principe de la Continuum Damage Mechanics (CDM)

Le principe de la CDM est expliqué dans l'étude [70] et résumé ci-dessous.

A l'échelle du pli, qui est un milieu continu endommageable, il est considéré que le matériau est, à chaque instant, dans un état d'équilibre thermodynamique local (ETL) ou quasi-statique. Issue du premier et du second principe de la thermodynamique, l'inégalité de Clausius-Duhem doit être satisfaite à chaque instant afin de vérifier l'admissibilité thermodynamique des processus impliqués. Dans le cadre de l'hypothèse des petites perturbations (HPP), cadre de la présente étude, l'inégalité de Clausius-Duhem s'écrit de la façon suivante :

$$\text{Eq. 3-3} \quad \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \rho(\dot{\psi} + s\dot{T}) - \vec{q} \cdot \frac{\overrightarrow{\text{grad}}T}{T} \geq 0$$

Avec

- ψ énergie libre spécifique
- $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$ la dérivée des déformations
- ρ masse volumique
- s entropie
- T température
- $\boldsymbol{\sigma}$ contraintes

Le but est alors de déterminer le champ de déformations $\boldsymbol{\varepsilon}$ associé aux contraintes $\boldsymbol{\sigma}$. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître cette énergie ψ qu'on suppose être fonction de variables d'état, qui sont de deux types :

- Les variables observables : ce sont les variables auxquelles on a accès expérimentalement, notamment la température T et la déformation totale $\boldsymbol{\varepsilon}$. Pour les processus réversibles, ce sont les seules variables nécessaires ; il est à noter que certains modèles [71] sont construits dualement à partir des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ considérées comme variables observables.
- Les variables internes : ce sont les variables créées par le modélisateur pour quantifier les changements d'état du matériau et utilisées pour décrire les processus irréversibles ou phénomènes dissipatifs tels que l'endommagement et la rupture. Elles représentent l'état interne de la matière. C'est ainsi que les variables d'endommagement sont des variables internes. On note V_k l'ensemble de ces variables internes.

Les lois d'état, vérifiées à chaque instant, dérivent de cette énergie $\psi = \psi(\boldsymbol{\varepsilon}, T, V_k)$ qui joue le rôle de potentiel thermodynamique, introduit dans l'inégalité de Clausius-Duhem. En considérant que toute la déformation est élastique (il n'y a pas de déformation irréversible), deux lois d'état de la thermoélasticité sont obtenues :

$$\text{Eq. 3-4} \quad \boldsymbol{\sigma} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}$$

$$\text{Eq. 3-5} \quad s = - \frac{\partial \psi}{\partial T}$$

Nous définissons A_k , la force thermodynamique associée aux variables internes V_k , notamment les variables d'endommagement, par la loi d'état suivante, valable quel que soit k :

$$\text{Eq. 3-6} \quad A_k = \rho \frac{\partial \psi}{\partial V_k}$$

Cette force thermodynamique A_k est la force motrice de l'évolution de l'endommagement.

Parallèlement aux lois d'état, il est nécessaire de préciser les lois complémentaires qui décrivent l'évolution des variables internes V_k , i.e. les processus d'endommagement dans le cas qui nous intéresse. En supposant le modèle associé, l'hypothèse de normalité stipule que l'évolution des variables internes est proportionnelle à la normale à la surface de charge $f(A^k, \dots) = 0$, définissant l'ensemble des états admissibles. C'est le critère d'endommagement. L'hypothèse de normalité s'écrit :

$$\text{Eq. 3-7} \quad \dot{V}_k = \lambda \frac{\partial f(A^k, \dots)}{\partial A^k}$$

avec $\lambda \geq 0$, $f(A^k, \dots) \leq 0$, $\lambda f = 0$

Les propriétés de convexité et de semi-continuité inférieure de f permettent d'assurer le second principe de la thermodynamique. Le multiplicateur λ est obtenu en résolvant l'équation de cohérence $\dot{f} = 0$.

Cette approche basée sur la thermodynamique permet de représenter un très grand nombre d'endommagements différents. En effet, sa formulation par des critères et des lois d'évolution permet de définir librement de quelle façon l'endommagement évolue (de façon fragile ou progressive notamment), et donc la diminution des modules et des contraintes associées. C'est la raison pour laquelle cette approche est retenue dans ce mémoire. Les lois précisément adoptées sont décrites au sein du chapitre 2. Différents exemples de modèles utilisant la *Continuum Damage Mechanics* sont décrits ci-dessous.

3.2.2.2 Quelques modèles utilisant la *Continuum Damage Mechanics*.

3.2.2.2.1 Exemple d'un modèle à l'échelle du pli : le mésomodèle de Ladevèze [71]

Parce que l'échelle mésoscopique est l'échelle de travail la plus communément utilisée, le mésomodèle développé par Ladevèze est particulièrement utilisé pour prévoir la rupture de pièces composites. Trois modes d'endommagement sont pris en compte au sein d'un pli : la rupture de fibre, la fissuration matricielle et la décohésion d'interface fibre-matrice. Entre les plis adjacents est modélisé le délaminage. La Figure 26 [71] illustre ces différents phénomènes :

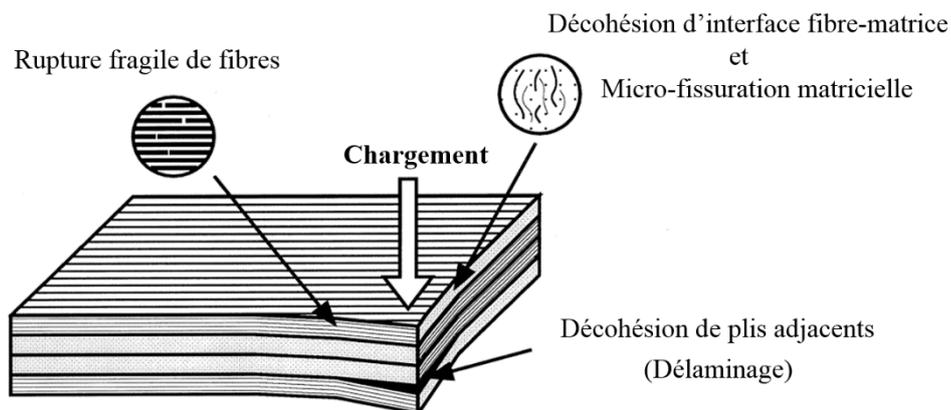


Figure 26 : Mécanismes d'endommagement présents dans le mésomodèle [71]

Sans rentrer dans les détails, les lignes qui suivent donnent les grands principes de construction de ce modèle qui représente les plis en trois dimensions et l'interface entre les plis, en deux dimensions (Figure 27 [71]) :

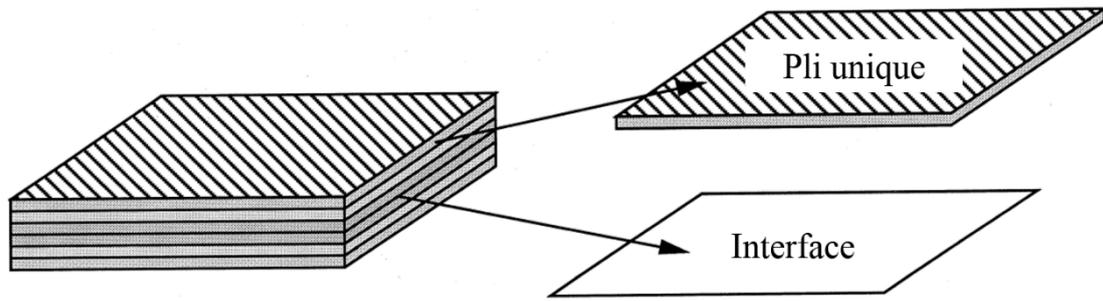


Figure 27 : Modélisation du composite au sein du mésomodèle [71]

Une première particularité de ce modèle, par rapport au cadre de la Thermodynamique des Processus Irréversibles rappelé précédemment, consiste à proposer une énergie *complémentaire*, c'est-à-dire dont la variable observable est la contrainte et non la déformation. Ce modèle distingue également le comportement en traction de celui en compression par l'introduction de la partie positive des contraintes. D'autres études utilisent aussi cette partie positive [72], [73].

Les variables internes d'endommagement sont au nombre de sept et représentent la rupture des fibres, la fissuration transverse et l'endommagement diffus dans différentes directions. Les lois d'évolution sont obtenues à partir des forces thermodynamiques construites classiquement par dérivation de l'énergie complémentaire par rapport aux variables internes.

Ce modèle a été utilisé largement pour le calcul de structures stratifiées, notamment des éprouvettes trouées [73]. Par ailleurs, de nombreuses variantes sont présentes dans la littérature, notamment pour les matériaux composites à matrice céramique [74]. Par ailleurs, dans [75], le pli et l'interface entre les plis sont modélisés séparément, grâce à des lois de comportement différentes répondant aux lois de la mécanique continue de l'endommagement. Afin d'éviter une évolution trop brusque de l'endommagement pouvant handicaper la convergence numérique, une cinétique de la forme suivante est utilisée dans le cas quasi-fragile :

$$\text{Eq. 3-8} \quad \dot{d} = \frac{1}{\tau_c} \left[1 - \exp \left(-a \left(f \left(Y^{\frac{1}{2}} \right) - d \right) \right) \right] \text{ tant que } d < 1; d = 1 \text{ sinon}$$

Cette cinétique Eq. 3-8 est dotée d'un effet retard, qui peut s'apparenter par sa fonction à de la régularisation visqueuse, afin que la variation de la force thermodynamique Y ne mène pas immédiatement à une variation de d , ce qui entraînerait une divergence du calcul numérique. Cet effet retard est apporté par l'utilisation du temps caractéristique τ_c et symbolise le temps de rupture du matériau. f est une fonction du matériau. Les paramètres τ_c et a sont les mêmes pour chaque endommagement, mais la force thermodynamique Y et la fonction f sont différentes pour chaque endommagement. $\frac{1}{\tau_c}$ est la vitesse d'endommagement maximale, jamais atteinte. Un retard de type régularisation visqueuse est utilisé dans le modèle mécanique adopté dans ce mémoire. La formule de cette régularisation visqueuse est détaillée au chapitre 2.

Ce modèle comprend également un couplage endommagement-plasticité afin de rendre compte du comportement plastique (apparition de déformation irréversible) de la matrice.

3.2.2.2.2 Modèle à directions fixes [10]

Ce modèle d'endommagement a été développé pour simuler la rupture des structures en composites bobinés [58]. Il est capable de reproduire la rupture des fibres, la fissuration matricielle, un endommagement diffus (décohésion, micro fissuration matricielle, micro et macro délaminage), la déformation résiduelle de cisaillement et la viscosité de la matrice. Pour construire ce modèle, comme pour le mésomodèle de Ladevèze, on se place dans le cadre de la Mécanique de l'Endommagement Continu et les outils de la Thermodynamique des Processus Irréversibles sont utilisés. L'existence de directions d'endommagement privilégiées dans les matériaux composites, du fait de leur architecture, permet de s'appuyer sur le concept des directions fixes de l'endommagement. A l'échelle du pli (mésos – échelle), il est supposé que tout endommagement peut être décomposé sur un ensemble de couples (d_i, N_i) . Les termes N_i sont des tenseurs directionnels fixes indiquant l'orientation de la surface de rupture associée à chaque mode d'endommagement observé dans le matériau. Les variables d_i sont des scalaires qui représentent l'évolution des différents endommagements associés à chaque système défini. En ce qui concerne la déformation résiduelle et la viscosité, le même type de démarche est suivi : des variables scalaires γ_i (déformation résiduelle, à l'échelle du pli) et z_i (contrainte visqueuse, à l'échelle du pli) sont définies, associées aux tenseurs N_i correspondants, pour construire les tenseurs macroscopiques des déformations résiduelles et de la viscosité.

Le potentiel thermodynamique ψ (énergie libre de déformation par unité de volume) est construit à partir des invariants croisés de la déformation et des tenseurs d'orientation, selon les principes de la Théorie de représentation des fonctions tensorielles [76]. Ce potentiel est composé de trois termes différents associés à la contribution élastique, endommageable et visqueuse explicités Eq. 3-9 :

$$\begin{aligned} \text{Eq. 3-9} \quad \psi(\varepsilon, \{N_i\}, \{z_i\}, \{d_i\}, \{\gamma_i\}) \\ = \psi_{elastic}(\varepsilon, \{\gamma_i\}, N_0) \\ + \sum_i \psi_{i-damage}(\varepsilon, \{\gamma_i\}, \{N_i\}, \{d_i\}) + \sum_j \psi_{j-viscous}(\varepsilon, \{\gamma_i\}, \{N_j\}, \{z_j\}) \end{aligned}$$

où $\{N_i\}$, $\{d_i\}$, $\{z_i\}$ et $\{\gamma_i\}$ représentent respectivement l'ensemble des directions fixes, des variables d'endommagement, des variables de viscosité et des variables de déformation résiduelle. Les détails de la construction du potentiel peuvent être trouvés dans [10]. En accord avec la Thermodynamique des Processus Irréversibles, les forces thermodynamiques F_i associées aux phénomènes dissipatifs présents dans le matériau (endommagement, déformation résiduelle) sont obtenues par dérivation du potentiel. On utilise l'hypothèse de normalité par rapport au domaine élastique pour la construction des lois d'évolution des variables internes. L'expression du domaine de réversibilité adopte la forme générale $f_i(F_i, d_i, \gamma_i) \leq 0$, avec f_i les fonctions seuils dont la forme définit l'évolution de la variable associée. Afin de rendre compte de la perte de tenue brutale du matériau lors de la rupture des fibres et de la décohésion fibre-matrice, dans le modèle présenté dans ce mémoire, ces évolutions ont été choisies de type fragile (évolution rapide) pour ces deux types d'endommagements. Cela est décrit plus en détail dans le chapitre 2.

Contrairement à ces endommagements, la fissuration de la matrice est un phénomène diffus et progressif. Afin de représenter ce mode d'évolution, une fonction seuil F_{dm} de la forme suivante est définie :

$$\text{Eq. 3-10} \quad F_{dm} = \frac{\delta_{eq,dm} - \delta_{eq,dm}^0}{C_I^v} - \left(-\ln \left(1 - \left(\frac{1}{SAT} \right) * (d_m + C_2^v * (\delta_{eq} - \delta_{eq,dm}^0)) \right) \right)^{1/n}$$

Avec $\delta_{eq,dm}$ $|\varepsilon_{12}|$
 d_m variable d'endommagement par fissuration matricielle
 SAT, $C_2^v, C_1^v, \delta_{eq,dm}^0, n$ paramètres utilisateur dont l'influence est expliquée plus bas

Dès que le critère d'endommagement progressif est atteint, la condition de cohérence traduisant le fait que le point représentatif du chargement est astreint à rester sur la surface de charge conduit à l'expression suivante de la variable d'endommagement lorsqu'elle évolue (c'est-à-dire lorsque $F_{dm}=0$) sous chargement monotone :

$$\text{Eq. 3-11} \quad d_m = SAT * \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{\delta_{eq,dm} - \delta_{eq,dm}^0}{C_1^v} \right)^n \right] \right) + C_2^v * (\delta_{eq} - \delta_{eq,dm}^0)$$

d_m est constitué d'une partie exponentielle, pondérée par le paramètre SAT , et d'une partie proportionnelle à la déformation. La partie exponentielle permet de rendre compte du caractère diffus et de la croissance lente de l'endommagement.

Les paramètres $SAT, \delta_{eq,dm}^0, C_1^v, C_2^v$ et n sont choisis par l'utilisateur, qui les identifie grâce à des résultats expérimentaux, selon la loi d'évolution souhaitée : $\delta_{eq,dm}^0$ définit la déformation à l'initiation de l'endommagement ; C_1^v, C_2^v et n sont des constantes contrôlant l'évolution de l'endommagement (forme et vitesse) ; SAT permet d'avoir une valeur de la variable d'endommagement maximale différente de 1. En effet, un endommagement égal à 1 équivaldrait à un module élastique nul, ce qui entraînerait la divergence du calcul. Dans [6], ce modèle complet est mis en œuvre à l'échelle du réservoir d'hydrogène afin d'en déterminer la pression d'éclatement d'une manière fort satisfaisante. Certains éléments de ce modèle, notamment la forme de l'évolution de l'endommagement progressif, sont repris dans l'approche développée dans la suite pour coupler dégradations thermique et mécanique.

3.2.2.2.3 Modèle ODM « ONERA Damage Model » [77] : un modèle multi-échelle

Pour achever ce rapide tour d'horizon des modèles d'endommagement thermodynamiques à l'échelle mésoscopique fréquemment utilisés dans la littérature, on peut citer le modèle ODM « Onera Damage Model », principalement dédié à l'étude de composites à matrice céramique comme par exemple dans [78]. Une différence assez notable est le choix de la variable observable : la contrainte dans le cas du modèle de Cachan [71] et la déformation dans le cas du modèle ONERA [77].

Le modèle ODM développé dans [77] fait partie des modèles multi-échelles, permettant de passer de l'échelle d'un pli à l'échelle d'une éprouvette ou d'une structure. Un chargement macroscopique est appliqué, comme le montre la Figure 28 [77]. Grâce à une méthode de changement d'échelle, la contrainte au sein de chaque pli est calculée, permettant de déterminer la présence d'endommagement(s) et leur évolution grâce à des critères de rupture et des cinétiques d'endommagement. Chaque pli va se dégrader tour à tour, entraînant la ruine totale de l'éprouvette.

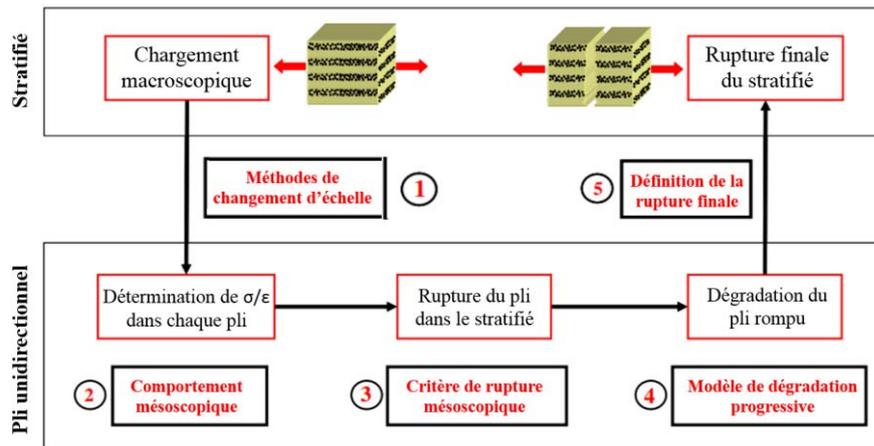


Figure 28 : Exemple d'une approche multi-échelle de la rupture progressive [77]

La prévision de rupture à l'échelle du pli est basée sur les critères de Hashin [67], avec un mode de rupture de fibre et un autre d'inter – fibre, soit en traction, soit en compression. Ces critères sont améliorés, notamment pour prendre en compte les interactions entre l'état de cisaillement et la traction/compression transversale. Une autre amélioration par rapport aux critères classiques de Hashin est l'intervention d'une variable d'endommagement pour représenter la dégradation des résistances inter – fibres provoquée par la rupture anticipée d'une seule fibre. Cette rupture, de caractère statistique (par exemple selon une distribution de Weibull), provoque l'apparition de décohésions aux interfaces fibre – matrice et de microfissures dans le voisinage.

La transition d'échelle est opérée en décrivant à l'échelle macroscopique l'effet de la dégradation des propriétés provoquée par l'apparition des endommagements au sein du composite sur la souplesse du matériau. Enfin, un critère de rupture macroscopique (rupture du stratifié) est introduit : un indicateur scalaire (une « norme » de la souplesse) est testé à chaque instant et il suffit de déterminer un seuil à partir duquel le stratifié sera considéré rompu.

3.2.2.2.4 Exemple d'un modèle à l'échelle micromécanique [79].

Parallèlement aux modèles mésoscopiques, très adaptés au calcul de structures, une modélisation à l'échelle micromécanique (par exemple [79]) peut être utile pour représenter plus finement les constituants et traiter explicitement les endommagements présents à cette échelle. Fibre et matrice sont alors représentées séparément au sein de chaque pli, avec leurs volumes propres. Le but de cette étude est de comprendre les micro-mécanismes menant à l'initiation et à la propagation des endommagements dans les composites stratifiés. Ce modèle a la particularité de combiner des approches par critères (PFA) et par modélisation de l'évolution continue d'un mécanisme d'endommagement (CDM).

D'une part, il y a les phénomènes discrets pour lesquels il est possible d'identifier clairement les surfaces de rupture, qui sont habituellement représentés à l'échelle microscopique. Ces endommagements sont calculés en utilisant des critères d'initiation et de propagation (et donc, la PFA) :

- La microfissuration transverse, qui se produit lors de chargements mécaniques transverses.
- Le délaminage local, qui apparaît à l'interface entre les plis.

D'autre part, ce modèle [79] utilise également des mécanismes d'endommagement continus, souvent ignorés en micromécanique car ils ne peuvent être observés (et donc, CDM) :

- L'endommagement diffus, associé à la décohésion de l'interface entre fibre et matrice, est déduit d'une diminution du module élastique lors d'un chargement en cisaillement.
- Le délaminage diffus, responsable de la diminution de la résistance apparente de l'interface entre les plis mais qui n'est pas visible.

Ces quatre types d'endommagements, auxquels il faut ajouter la rupture des fibres, sont schématisés Figure 29 [79] :

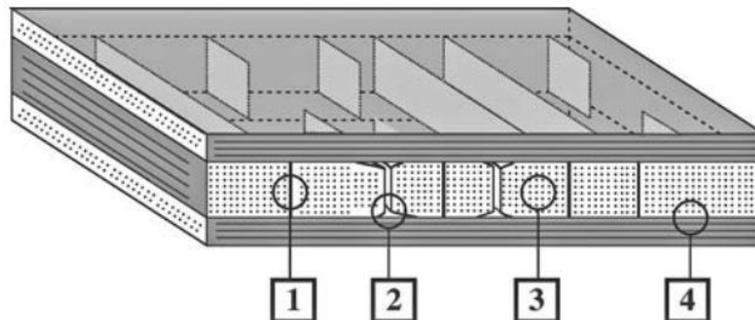


Figure 29 : 1. Microfissuration transverse, 2. Délaminage local, 3. Endommagement diffus, 4. Délaminage diffus [79]

3.2.3 Bilan

L'approche par critère ou *Progressive Failure Analysis* est présentée au sein du paragraphe 3.2.1. Elle est efficace pour connaître et prédire le moment de la rupture d'un matériau composite et est utilisée dans de nombreuses études [67], [80]. Elle convient bien pour représenter la rupture des matériaux composites stratifiés, qui possèdent un comportement fragile dans certaines configurations et orientations de plis, dans la direction des fibres, perpendiculaire aux fibres et en cas de délaminage notamment.

Toutefois, cette approche ne permet pas d'établir précisément l'historique des dégradations mécaniques au sein des plis d'une éprouvette, notamment lorsque la première rupture (le premier critère vérifié) est réputée conduire à la ruine de la structure complète. Par ailleurs, la baisse des modules consécutive à l'atteinte d'un critère est arbitrairement choisie et ne repose sur aucune assise thermodynamique. C'est pourquoi une autre approche est choisie dans ce mémoire, à savoir la *Continuum Damage Mechanics*, décrite en 3.2.2. La représentation du comportement mécanique des composites par cette approche permet de modéliser des endommagements mécaniques, qui peuvent montrer des cinétiques d'évolution très variées, aussi bien fragile que progressive [10]. Cela donne une grande liberté de choix dans la modélisation du comportement mécanique. Les lois d'évolution mises en place dans notre modèle sont détaillées au chapitre 2.

Conclusion de l'état de l'art

Ce chapitre permet d'établir un état de l'art en matière de de décomposition thermique des composites et de modélisation de l'endommagement mécanique de ceux-ci.

Dans une première partie, le sujet de la décomposition thermique des polymères est abordé. Les approches actuelles considèrent que les transferts de chaleur et la décomposition thermique sont intrinsèquement couplés l'un à l'autre, et choisissent donc de les estimer ensemble [18, 19, 20], ou séparément [30] [36], par des méthodes inverses. Les exemples des codes de calculs ThermaKin, Gpyro [19-20], FDS [39] et Firefoam [81] peuvent être cités. Concernant les matériaux composites, la plupart des études représentent leur décomposition à l'aide d'un mécanisme cinétique à une seule étape réactionnelle [46], bien que certaines études la représentent en deux étapes [53].

Dans une seconde partie, le comportement des matériaux composites (*CFRP*) est étudié et en particulier l'endommagement mécanique les affectant. Les approches par critères, i.e. *Progressive Failure Analysis* et thermodynamiques, i.e. *Continuum Damage Mechanics* [70], sont différenciées. Les modèles les plus connus (critères de Hashin [67], *Onera Damage Model* [77], modèle de Ladevèze [71], approche à directions fixes [10]...) sont présentés. De nombreux modèles prennent en compte la rupture des fibres, la décohésion de l'interface fibre-matrice, la fissuration matricielle et le délaminage.

D'après cet état de l'art les enseignements suivants sont retenus pour le modèle développé :

- La décomposition thermique est résolue simultanément avec les transferts de chaleur, et ce tout en étant intégrée au code de calcul par éléments finis Abaqus.
- La loi de comportement mécanique est élasto-endommageable et comporte quatre lois d'endommagement mécanique : la rupture des fibres, la décohésion d'interface, le délaminage et la fissuration matricielle.

Ce modèle est décrit plus précisément dans le chapitre 2, où les couplages à prendre en compte entre décomposition thermique, transferts de chaleur et comportement mécanique sont analysés et sélectionnés.

CHAPITRE 2 :

Construction et description du modèle couplé

0 Introduction

La problématique principale de ce mémoire est de comprendre et prédire le comportement thermomécanique d'un matériau composite en cas d'incendie couplé à un chargement mécanique. Il est donc tout d'abord nécessaire d'appréhender chacun des domaines physiques en jeu indépendamment les uns des autres. Ainsi, au sein du chapitre 1 sont présentés les phénomènes ayant lieu lors de la décomposition thermique d'un matériau, puis les différents endommagements mécaniques susceptibles de l'affecter lorsqu'il est sujet à un chargement purement mécanique quelconque.

Il est ensuite indispensable de recenser les couplages observés lors d'une sollicitation thermo-mécanique couplée. Cela constitue une partie du chapitre 2.

La première partie du présent chapitre analyse en effet les couplages ayant lieu entre transferts de chaleur, décomposition thermique et comportement mécanique, deux à deux. Grâce à certaines hypothèses simplificatrices, les couplages principaux sont retenus et forment les composants du modèle présenté en seconde partie.

La seconde partie est donc consacrée à la présentation du modèle adopté dans ce mémoire, en accord avec les conclusions de la première partie sur les couplages principaux à prendre en compte. Ceci est également possible après observation des différentes façons dont les couplages entre la décomposition thermique et l'endommagement mécanique sont envisagées dans les études actuelles et comment ils sont modélisés. En particulier, il est à noter dans le modèle présenté que :

- Le comportement mécanique du matériau composite carbone-époxy est modélisé par des lois d'endommagements propres, inspirées de modèles connus pour les matériaux composites.
- La décomposition thermique du matériau est divisée en deux étapes et non une, comme c'est le cas dans beaucoup d'études.
- L'influence de cette dégradation thermique est vue comme un endommagement supplémentaire sur la tenue mécanique du matériau.

Enfin, la troisième et dernière partie de ce chapitre porte sur la description de l'implémentation numérique adoptée. Celle-ci s'effectue dans un environnement de calcul commercial par Eléments Finis, Abaqus. Chaque choix relatif aux outils de modélisation est expliqué. Des sous-programmes (UMAT, UMATHT, USDFLD) sont utilisés afin de rendre compte du comportement fortement non-linéaire et couplé du matériau.

1 Recensement des couplages

Afin de faciliter la compréhension de cette section et d'anticiper l'explication de l'implémentation numérique des couplages recensés qui a lieu en troisième partie de chapitre, sont explorées systématiquement, en se basant sur les travaux de la littérature, toutes les interactions possibles entre le comportement mécanique, les transferts de chaleur et la décomposition thermique.

En section 1.1 la décomposition thermique est abordée, puis en 1.2, le comportement mécanique est étudié, et enfin en section 1.3 sont décrits les paramètres thermiques.

L'ensemble de ces influences mutuelles est recensé. Les plus importantes sont sélectionnées et les couplages négligeables sont éliminés. Au sein de la section 1.4, une synthèse des couplages sélectionnés est alors effectuée.

1.1 Décomposition thermique : dépendance de la décomposition thermique au chargement mécanique

L'influence de l'endommagement mécanique sur la décomposition thermique a peu été analysée dans la littérature. Dans [82], l'effet des contraintes mécaniques sur les propriétés de dégradation thermique d'un composite stratifié est étudié. Des éprouvettes de composite fibres de verre et matrice vinylester d'une part, et de composite fibres de verre et matrice polyester d'autre part, sont soumises à un éclairage énergétique de 75kW/m^2 sous cône calorimètre couplé à un chargement mécanique en traction ou en compression. Ceci crée des endommagements (non quantifiés néanmoins). Le temps d'inflammation et le taux de dégagement de chaleur (i.e. *Heat Release Rate*, HRR) sont mesurés dans chaque cas. La Figure 30 représente la variation du temps d'inflammation dans les différents cas [82] :

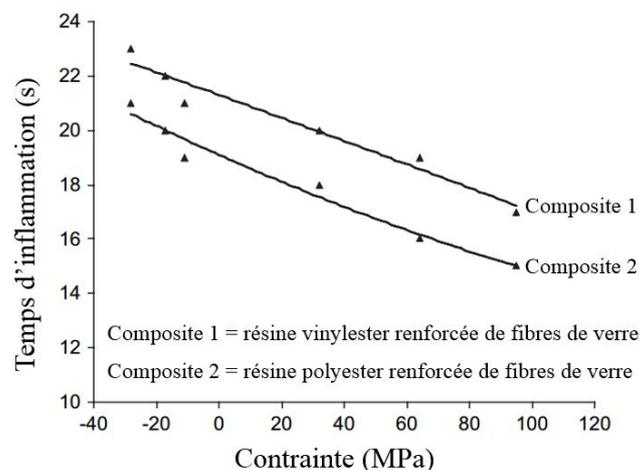


Figure 30 : Temps d'inflammation en fonction de la contrainte imposée pour un flux de 75kW/m^2 et pour des composites verre-vinylester et verre-polyester [82]

D'après la Figure 30, le temps d'inflammation passe de 23 secondes à 17 secondes pour le composite verre-vinylester et de 21 à 16 secondes pour le composite verre-polyester, et ce avec une contrainte variant de -30MPa à 100MPa . Ainsi, le temps d'inflammation évolue avec la valeur et le signe de la contrainte, mais cette évolution reste toutefois négligeable en comparaison des temps d'exposition des structures ou des éprouvettes, qui est de plusieurs centaines de secondes dans cette étude [82].

Par ailleurs, le taux de dégagement de chaleur (HRR) est mesuré, en traction et en compression. La Figure 31 [82] illustre l'effet de la traction et de la compression sur le taux de dégagement de chaleur du composite verre-polyester :

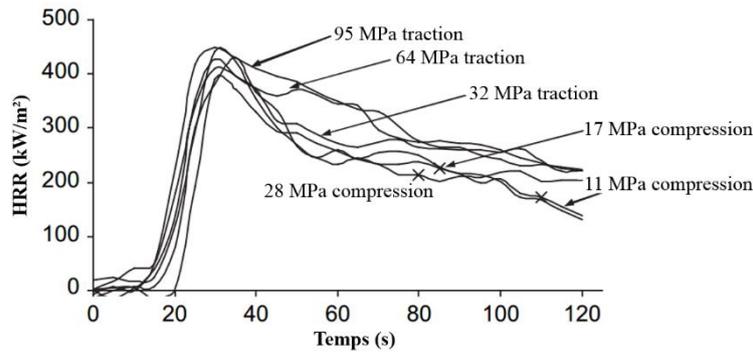


Figure 31 : Taux de dégagement de chaleur d'un composite verre-polyester, contraint en traction ou compression et avec un flux de 75kw/m² [82]

Les résultats de la Figure 31 montrent que la compression diminue le taux de dégagement de chaleur et augmente le temps d'inflammation, alors que la traction a l'effet inverse. Ceci peut s'expliquer par le fait que le chargement mécanique, couplé à un flux de chaleur important, augmente les fissures matricielles, permettant plus facilement à la dégradation thermique de prendre place. Il y a donc une certaine influence de la contrainte mécanique sur la dégradation thermique, toutefois celle-ci reste difficile à chiffrer.

En conclusion et au vu des résultats de [82], l'influence de l'endommagement mécanique sur la dégradation thermique, si elle existe (Figure 30 et Figure 31), ne peut être considérée comme étant de premier ordre.

1.2 Comportement mécanique, endommagements

1.2.1 Dépendance à la température du comportement mécanique

Les propriétés mécaniques à différentes températures des fibres de carbone et les CFRP composés de matrice époxy sont l'objet d'une étude effectuée par Ou *et al.* [83]. La résistance en traction du CFRP obtenue est tracée Figure 32 [83] :

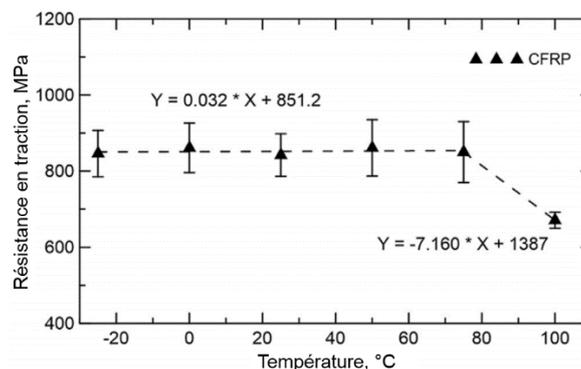


Figure 32 : Résistance en traction expérimentale d'un CFRP unidirectionnel de -20°C à 100°C [83]

La Figure 32 met en évidence la diminution de la résistance en traction du composite à partir de 80°C, ce qui est dû à l'adoucissement de la matrice (expliquée ci-dessous) et à la fragilisation de l'interface fibre-matrice.

Les fibres de carbone ne perdent leurs propriétés en traction qu'à partir de températures très élevées et à condition qu'elles s'oxydent [59]. Ceci est discuté dans le paragraphe 2.3.

La matrice époxy seule est l'objet d'une étude par Fiedler et *al.* [84]. Un travail expérimental et de modélisation entre -40°C et à 80°C du comportement mécanique est effectué. Le résultat de la modélisation pour la traction sur la matrice seule est présenté Figure 33 [84] :

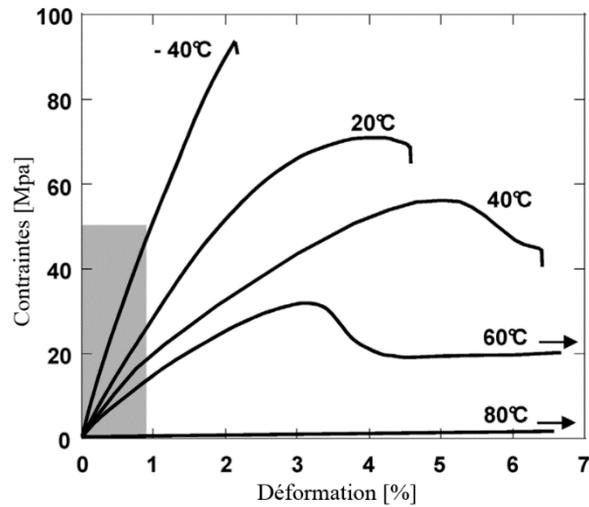


Figure 33 : Courbes de traction de la matrice pure L135i à différentes températures (modélisation) [84]

La Figure 33 illustre les réarrangements moléculaires ayant lieu à différentes températures, en particulier dans le cas des polymères thermodurcissables. Aux températures les plus élevées (80°C sur la Figure 33), cela entraîne notamment une modification des paramètres mécaniques, laquelle est observée au passage de la température de transition vitreuse. En effet, le matériau va passer de l'état vitreux à l'état visqueux, *via* un réarrangement de sa structure. Le module de Young diminue alors de façon spectaculaire, et cela ne peut être négligé. La déformation à rupture évolue également. Cette forte variation de propriétés de la matrice se ressent également sur les composites contenant cette matrice et dont l'orientation des plis est à 90° .

Cette variation de module et de la viscosité au passage de la transition vitreuse est quantifiable grâce à la DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) ou la DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Comme toutes les matrices n'ont pas exactement la même composition chimique, notamment par leurs cuissons légèrement différentes, il est nécessaire de réévaluer la température de transition vitreuse pour chacune d'elles. Dans [85] par exemple, la température de transition vitreuse (T_g pour *glass transition*) de différentes matrices époxy est estimée grâce à des analyses de DMA. La T_g est différente selon la vitesse de cuisson et de refroidissement de la matrice. La Figure 34 est un graphe représentant la variation de perte de module au passage de la transition vitreuse [85] :

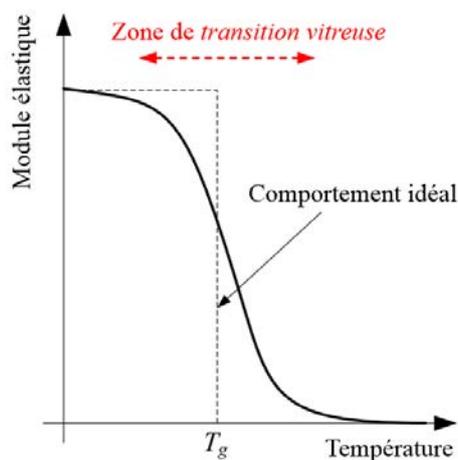


Figure 34 : Perte de module schématisée au passage de la transition vitreuse [85]

La décroissance du module du matériau observée lors de la transition vitreuse est souvent modélisée par une fonction tangente hyperbolique [15] comme suit :

$$\text{Eq. 1-1} \quad P(T) = \frac{P_U + P_R}{2} - \frac{P_U - P_R}{2} \tanh(k(T - T'_g))$$

Avec P propriété à la température T
 P_U propriété à l'état non relaxé (i.e. pour $T < T_g$)
 P_R propriété à l'état non relaxé (i.e. pour $T > T_g$)
 T'_g température de transition vitreuse
 k paramètre déterminant la vitesse de décroissance de la propriété

1.2.2 Dépendance à l'état de décomposition thermique

Les phénomènes observés lors de la décomposition thermique d'un polymère sont de plusieurs types : dilatation thermique, endommagement mécanique, carbonisation du matériau, pression interne et récession (voire ablation) de surface. Ces phénomènes sont décrits dans les paragraphes qui suivent.

1.2.2.1 Dilatation thermique

Présente au sein de tous les matériaux, la dilatation thermique est par définition la variation de volume d'un échantillon de matériau, observée lors d'une élévation de sa température, toutes les autres conditions expérimentales étant par ailleurs égales. On note β le coefficient de dilatation thermique isobare du système :

$$\text{Eq. 1-2} \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Le coefficient de dilatation thermique d'un matériau a une forme simple, pour les cas classiques, i.e. les matériaux ne se décomposant pas thermiquement. Pour les métaux, on estime qu'il est constant ou qu'il dépend de la température. En revanche, la complexité du phénomène de dilatation augmente lorsque le sujet de la décomposition thermique est abordé. En effet, le matériau change au cours de la décomposition, donc son coefficient de dilatation également. Cette complexité est mise en évidence par l'une des premières études portant sur la dilatation thermique des matériaux composites en décomposition thermique, menée en 1985 par Tant *et al.* [86]. Cette dilatation est alors prise en compte, mesurée et modélisée pour deux matériaux composites constitués de matrice phénolique, de fibres de verre et de poudre de verre et qui diffèrent par la façon dont leur matrice est cuite. La décomposition thermique est monodimensionnelle et a lieu selon l'épaisseur du matériau. Elle est modélisée grâce à un mécanisme cinétique à une étape obéissant à une loi d'Arrhenius. Le coefficient de dilatation thermique unidimensionnel $\frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial T}$ est calculé selon la loi suivante Eq. 1-3 :

$$\text{Eq. 1-3} \quad \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial t} = \alpha_v f_v \frac{\partial T}{\partial t} + \alpha_c f_c \frac{\partial T}{\partial t} + \Delta \eta \frac{\partial f_v}{\partial t}$$

Avec L longueur à l'instant t de l'éprouvette
 L_0 longueur initiale de l'éprouvette
 t temps

- T température
- α_v coefficient de dilatation thermique linéaire du matériau vierge
- α_c coefficient de dilatation thermique linéaire du matériau décomposé
- $\Delta\eta$ facteur de dilatation de pyrolyse
- f_v fraction massique de matériau sain
- f_c fraction massique de matériau décomposé.

Le premier terme du membre de droite est la dilatation due au matériau sain et le second est la dilatation due au matériau décomposé. Chaque terme est pondéré par la proportion massique de char et de matériau sain. Le troisième terme du membre de droite est la dilatation thermique due au matériau solide en décomposition. $\frac{\partial f_v}{\partial t}$ est la vitesse de décomposition et $\Delta\eta$ est un facteur représentant la contraction ou dilatation du matériau due à la pyrolyse.

La complexité du phénomène est sensible au vu des résultats de changement de longueur de l'éprouvette en fonction de la température et pour différentes vitesses de chauffage Figure 35 [86] :

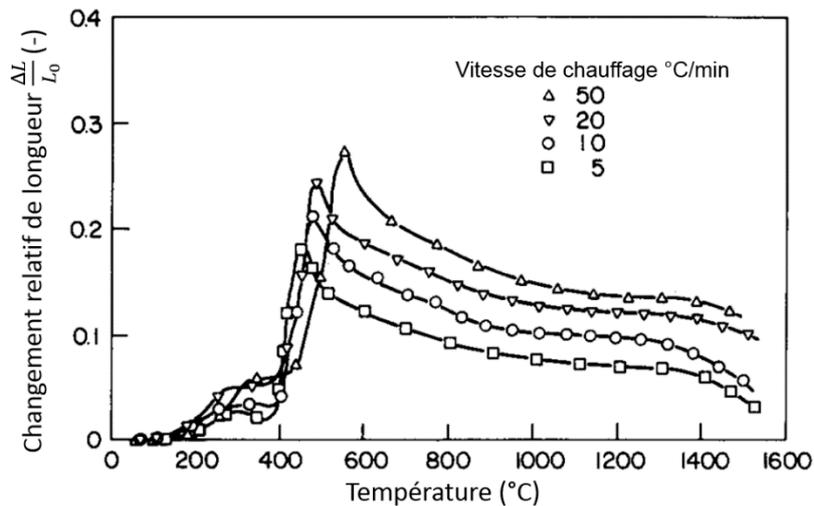


Figure 35 : Effet de la décomposition thermique du MXBE-350 sur sa dilatation [86]

La Figure 35 montre que la décomposition thermique crée tour à tour une dilatation et une contraction du matériau en fonction de la température et donc, de l'état de décomposition du matériau. Par ailleurs, ce phénomène dépend également de la vitesse de chauffage.

Ainsi, l'étude de Tant *et al.* [86] prend en compte la variation du coefficient de dilatation thermique avec la décomposition thermique mais ne mentionne pas sa dépendance à l'orientation des fibres. En effet, les matériaux formant les fibres et la matrice ont des coefficients différents, ce qui se manifeste par une isotropie transverse du coefficient final à l'échelle du pli de composite. Cette isotropie transverse est prise en compte dans certaines études plus récentes. Par exemple dans les travaux de Hu *et al.* [14], le coefficient de dilatation thermique varie au cours de l'élévation de la température et est isotrope transverse, plus petit dans la direction des fibres que dans la direction perpendiculaire à celles-ci. Cependant dans [14], aucune information n'est donnée sur la façon dont ce coefficient est mesuré et sa valeur ne change pas au-delà de 350°C, alors qu'une grande partie de la décomposition des composites a lieu pour des températures plus élevées. Une partie du problème est ainsi évitée.

La dilatation dépend de l'état de décomposition du matériau [86] et ce, de façon complexe [50]. De plus, notons la faible valeur du coefficient de dilatation thermique pour les composites FRP : dans [87] pour

une composite carbone-époxy, ce coefficient vaut $35.5 \cdot 10^{-6}$ dans le sens perpendiculaire aux fibres et $0.5 \cdot 10^{-6}$ dans le sens des fibres. De fait, sa prise en compte est négligée.

En conclusion, bien que le phénomène de dilatation thermique puisse créer, dans le cas des matériaux composites se décomposant, des contraintes internes menant parfois à la création de fissures au sein du matériau, il est difficile à mesurer [50]. D'autre part, ce n'est pas un phénomène de premier ordre pour les matériaux composites carbone-époxy comme cela peut l'être pour le PVC ou le PC, des matériaux intumescents i.e. sujets à une dilatation thermique importante lorsqu'ils se transforment en charbon [31].

1.2.2.2 Dégradation mécanique du matériau

La fissuration matricielle est observée suite à la dévolatilisation et la dégradation de la matrice [48]. Du délaminage est observé sur certains composites exposés à des flux de chaleur importants. Dans l'étude de La Delfa *et al.* [88] par exemple, le délaminage est détecté par émission acoustique sur un composite carbone-époxy et illustré Figure 36 [88] :

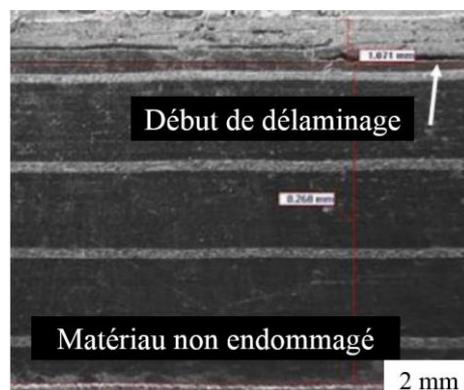


Figure 36 : Délaminage observé sur un composite (vue en coupe) exposé à 75kW/m² pendant 4 minutes [88]

Enfin, la décohésion de l'interface fibre-matrice (dans le cas des composites) peut être expliquée par la dévolatilisation de la matrice ou par la dilatation thermique. En effet, la matrice se décompose souvent à des températures plus basses que les fibres.

1.2.2.3 Carbonisation du matériau

En se décomposant thermiquement, les matériaux thermodurcissables et les composites à matrice polymère sont sujets à une carbonisation. Ils se transforment en un matériau dégradé mécaniquement, appelé génériquement charbon, dont les propriétés mécaniques sont bien inférieures à celles du matériau de départ. Cela est mis en évidence et modélisé dans de nombreux travaux traitant des couplages thermo-mécaniques ayant lieu au sein des matériaux composites [48], [49]. Cette fragilisation est due à la libération de gaz qui crée des pores et aux autres phénomènes mentionnés plus haut.

Dans les travaux de Mouritz et Mathys [48], des éprouvettes de type verre-polyester, verre-matrice phénolique et verre-vinylester sont exposées à des éclaircements énergétiques allant de 25 à 100kW/m² pendant 325 secondes ou 50kW/m² pendant 1800 secondes au maximum. Ces matériaux sont sujets à la formation de charbon, comme le rappelle la Figure 37 [48] :

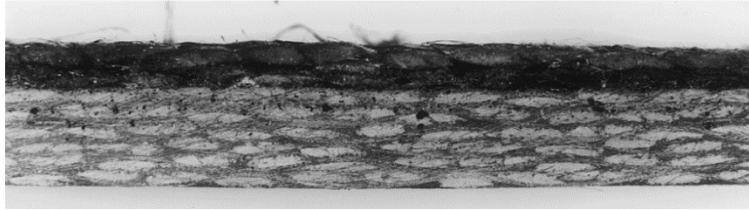


Figure 37 : Composite verre-vinyl ester en partie décomposé [48]

Les épaisseurs de charbon mesurées sont présentées sur la Figure 38 [48] :

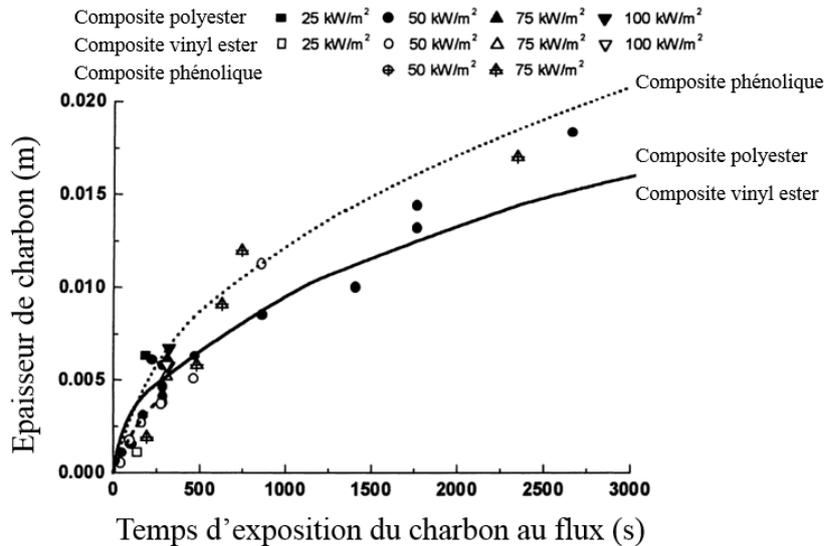


Figure 38 : Epaisseur de charbon en fonction du temps d'exposition [48]

La Figure 38 illustre le fait que l'épaisseur de charbon formée croît avec le temps d'exposition au flux de chaleur, ce qui est alors approximé par la loi empirique suivante (Eq. 1-4) :

$$\text{Eq. 1-4} \quad d_c \sim [a(t - t_c)]^{1/2}$$

- Avec
- t temps total d'exposition au flux
 - t_c temps de début de formation de charbon, estimé empiriquement
 - a constante empirique différente selon les matériaux

Les valeurs de d_c ainsi calculées sont tracées Figure 38 [48].

Après exposition à un flux de chaleur en cône calorimètre, les échantillons sont soumis à des essais de traction et de flexion. Seuls les résultats en traction sont représentés ici. En effet, les résultats en flexion présentent une allure similaire. La rigidité en traction des éprouvettes est représentée Figure 39 [48] :

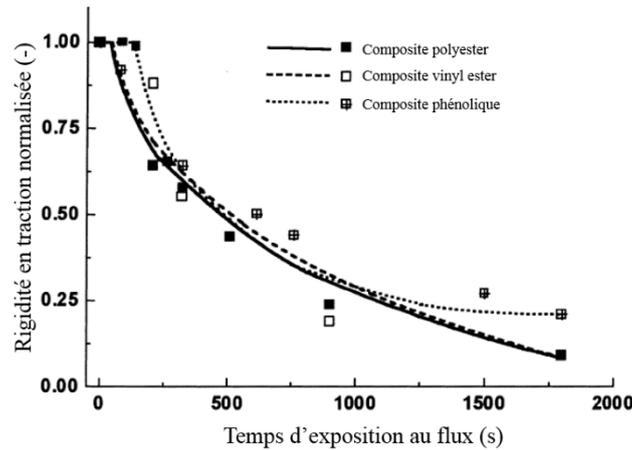


Figure 39 : Rigidités normalisées en traction, expérimentales et modélisées [48]

Comme le montre la Figure 39, la rigidité expérimentale est diminuée de 50% après une exposition au feu de 500s, ou 75% après 1000s. Cela illustre la fragilisation de ces matériaux lorsqu'ils sont décomposés. La modélisation de ce phénomène majeur sera discutée en seconde partie de ce chapitre.

Tous les paramètres étant égaux par ailleurs, c'est donc la décomposition thermique qui est responsable de la baisse de la rigidité. Mouritz et Mathys [48] ont choisi de rendre compte de cette baisse de rigidité par une formule Eq. 1-5 :

Eq. 1-5
$$S_T = \frac{d - d_c}{d} S_{T(0)} + \frac{d_c}{d} S_{T(c)}$$

- Avec d épaisseur de composite
- d_c épaisseur de charbon formée
- $S_{T(0)}$ rigidités normalisées pour le composite sain
- $S_{T(c)}$ rigidités normalisées pour le charbon

Les valeurs de S_T sont tracées Figure 39 en trait plein et ligne pointillée. Dans l'étude [49], une démarche similaire est suivie.

Grâce à ces premières études ([48], [49]) l'influence de l'épaisseur de charbon sur la tenue résiduelle du matériau est captée empiriquement. Une épaisseur de matériau est considérée comme saine et l'autre partie comme décomposée, chacune d'elles présentant des propriétés mécaniques homogènes. Ces études ont pour mérite de vérifier que le charbon n'a pratiquement plus aucune tenue mécanique par rapport au matériau de départ. Cependant, l'épaisseur de charbon n'est estimée qu'*a posteriori*, par mesure visuelle d'une phase noircie. Cette méthode souffre de deux limites : elle ne simule pas la décomposition thermique en elle-même, puisqu'aucun mécanisme cinétique de décomposition thermique du composite n'est modélisé notamment, et elle suppose que la seule observation à l'œil nu permet de faire la distinction entre un matériau totalement dégradé (le charbon, noirci) et un matériau considéré comme non affecté par le flux thermique. Les gradients de propriétés ne sont donc pas pris en compte et la position de la frontière (sain – charbon, si tant est qu'on puisse n'en définir une) relève d'une estimation perfectible.

1.2.2.4 Pression interne

Les pores évoqués au paragraphe 1.2.2.3 peuvent être le lieu d'accumulation locale des gaz de décomposition. Une augmentation de la pression peut alors être observée à l'intérieur du matériau. Si cette pression devient trop importante, les gaz s'échappent en endommageant le matériau. Les pores ainsi que les fissures créées lorsque les gaz sortent du matériau fragiliseraient grandement le matériau. Schulte-Fischedick *et al.* [89] ont notamment étudié la propagation de fissures à l'échelle micro- et mésoscopique lors de la décomposition thermique de matériaux CFRP et carbone/carbone. Leurs observations les amènent à un scénario précis : la fissuration commence au début de la décomposition, lorsque les gaz libérés sont piégés dans le matériau encore compact. Alors, la pression interne augmente, engendrant la création d'un réseau de fissurations matricielles. Vers 490°C, les premières microfissurations se transforment en des décohésions fibre-matrice. Vers 515°C, la fissuration transverse commence, due à la contraction du matériau. Jusqu'à 550°C, la densité des fissurations transverses augmente. A partir de 520°C, des délaminages commencent. Le développement des fissurations transverses interrompt les transferts thermiques entre les fibres des composites C/C.

Toutefois, dans de nombreuses études portant sur la décomposition thermique, il est considéré que les gaz produits ne s'accumulent pas, mais s'échappent instantanément du matériau sans causer de dommages sur leur passage [34]. Cela suppose que le matériau est assez poreux dès le début de sa décomposition pour laisser d'échapper les gaz. Cette hypothèse sera admise dans la construction du modèle, au vu de la porosité initiale importante de 13% [22] des matériaux utilisés pour la fabrication des réservoirs bobinés.

1.2.2.5 Récession ou ablation de surface

Lorsqu'un polymère se décompose thermiquement, une partie se transforme en gaz, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur, appelée régression ou récession de surface [50]. Dans le cas des CFRP, elle est tardive et n'est pas forcément observée lors des essais de décomposition thermique pratiqués usuellement en cône calorimètre ou en brûleur. En effet, cette récession nécessite une oxydation des fibres à une température très élevée. Dans le cas des fibres de carbone par exemple, ce phénomène arrive au-delà de 600°C [59] en milieu bien oxygéné. Cette ablation a pour conséquence une réduction de la surface portante dans le cas d'un chargement thermo-mécanique couplé, et donc, une diminution de la contrainte à rupture.

Au cours de nos travaux, cette récession sera indirectement prise en compte dans le modèle, par une diminution de la contrainte à rupture.

1.2.2.6 Conclusion sur les hypothèses du modèle

Les paragraphes précédents montrent que l'influence de la décomposition thermique sur le comportement mécanique peut se traduire comme un endommagement par fissuration matricielle, délaminage, décohésion d'interface, mais également carbonisation responsable de la fragilisation du matériau, localement. L'observation générale est donc que le matériau voit ses propriétés mécaniques se dégrader de façon dramatique lorsqu'il se décompose thermiquement, ce qui ne peut être négligé. Toutefois, il est difficile de chiffrer séparément les conséquences de phénomènes comme le délaminage, qui est causé par la dilatation thermique et entraîne une perte de tenue du matériau, de la décomposition thermique qui le fragilise. Ainsi, il est décidé de prendre en compte cette perte de tenue du matériau générale *via* une seule donnée : l'identification de la décomposition thermique et plus précisément, l'épaisseur pour laquelle le matériau n'a plus aucune tenue mécanique. Ce rôle central de l'épaisseur de charbon pose la question de sa mesure, puisque les travaux de Mouritz *et al.* [49] (cf. Figure 40) montrent une dichotomie entre la mesure directe (visuelle) de l'épaisseur de matériau sain et l'épaisseur de tenue réelle. Le chapitre 3 propose une méthode d'identification de cette épaisseur décomposée.

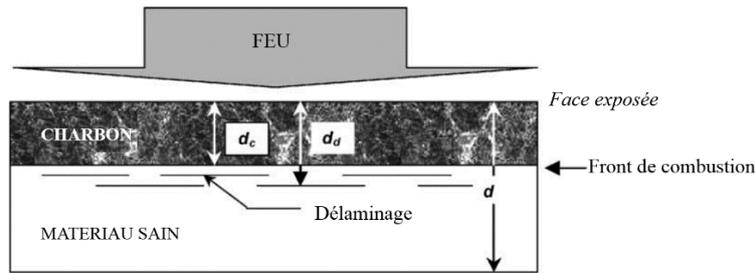


Figure 40 : Schéma du front de combustion, épaisseur de charbon d_c et épaisseur délaminée d_d [49]

1.2.3 Conclusion sur les facteurs influant sur le comportement mécanique

D'après les paragraphes qui précèdent, l'augmentation (monotone) de température est un phénomène ayant une influence non négligeable sur le comportement mécanique des matériaux composites *via* la température de transition vitreuse notamment. Au vu du matériau considéré, la dilatation thermique n'est pas considérée comme un phénomène de premier ordre, elle est donc négligée. En revanche, la décomposition thermique est centrale dans la perte de tenue du matériau. Ses conséquences sont donc prises en compte dans le modèle.

1.3 Paramètres thermiques et transferts de chaleur

1.3.1 Dépendance à l'état de décomposition

1.3.1.1 Absorption/libération d'énergie par la décomposition thermique.

La décomposition thermique, qu'elle ait lieu en présence ou en l'absence d'oxygène, est un phénomène qui, à l'échelle microscopique, consiste en une cassure ou en un réarrangement de liaisons chimiques. Cela engendre une création ou une déperdition d'énergie mesurable aux échelles supérieures lors d'essais de DSC notamment (*Differential Scanning Calorimetry*) [90].

Par exemple, Biasi [53], qui étudie la décomposition de composites carbone-époxy, donne une valeur de 8.94MJ/kg pour la chaleur d'oxydation des fibres de carbone, qui consiste en la formation de CO_2 par l'association d'un atome de carbone avec le dioxygène de l'air. C'est un terme source dans l'équation de la chaleur car cela amène à la création d'un composé. En revanche, dans de nombreux cas de pyrolyse de matrices, la chaleur de décomposition est un terme puits. Par exemple, la matrice vinyl ester (renforcée de fibres de verre) étudiée par Lattimer *et al.* [90] a une chaleur de décomposition de -100kJ/kg.

Ces termes puits ou source dans l'équation de la chaleur peuvent atteindre des valeurs considérables pour certains matériaux et doivent être pris en compte.

1.3.1.2 Dépendance des paramètres thermiques à l'état de décomposition du matériau,

Les polymères thermodurcissables se carbonisent et consomment de l'énergie, ce qui équivaut à la création d'un « écran thermique » ralentissant les transferts dans l'épaisseur du matériau. Ce phénomène est bien connu et utilisé dans les rentrées atmosphériques, où ces matériaux sont utilisés comme boucliers thermiques. Dans de nombreuses études ([34], [91], [53], [92]) la dépendance des paramètres thermiques à l'état de décomposition est pris en compte directement par une loi des mélanges.

Dans les travaux de Mouritz *et al.* [93], le matériau étudié, un composite stratifié tissé constitué d'une matrice vinylester renforcée de fibres de verre, possède les propriétés thermiques suivantes :

	Matériau sain	Charbon
Capacité thermique J/kg°C	200	2T+2800
Conductivité W/m°C	0.4	0.0003T+0.1
Masse volumique kg/m ³	1392	calculée à partir de la perte de masse

Tableau 4 : Propriétés thermiques du composite verre-vinylester, sain et décomposé (T est la température en °C) [93]

Le Tableau 4 illustre l'évolution importante des propriétés thermiques du matériau lors de la décomposition thermique : la capacité thermique est multipliée par dix environ et la conductivité divisée par quatre (à 20°C), alors que la masse volumique diminue de plusieurs dizaines de pourcents.

La diffusivité du matériau D, qui représente la capacité d'un matériau à transmettre un signal de température d'un point à un autre, peut alors être utilisée pour comparer matériau sain et matériau décomposé. Cette diffusivité s'exprime comme suit :

$$\text{Eq. 1-6} \quad D = \frac{\lambda}{\rho C_p} \text{ en } m^2/s$$

Avec λ conductivité
 ρ masse volumique
 C_p capacité thermique

Avec les données du Tableau 4, $D_{charbon} = 3.8 * 10^{-5} m^2 s^{-1}$ et $D_{matériau\ sain} = 1.4 * 10^{-6} m^2 s^{-1}$.
 $\frac{D_{charbon}}{D_{matériau\ sain}} = 0.027$ environ, ce qui signifie que le matériau décomposé a une capacité à transmettre la chaleur 37 fois moins élevée que le matériau sain.

Ainsi, les paramètres thermiques qui varient lors de la décomposition thermique sont *a priori* la conductivité, la capacité thermique et la masse volumique.

1.3.1.3 Dépendance de l'émissivité à la décomposition thermique

Le flux émis par rayonnement par un corps lorsqu'il est à la température T s'exprime de la façon suivante :

$$\text{Eq. 1-7} \quad \varphi_{ray} = \varepsilon \sigma T^4$$

Avec φ_{ray} flux surfacique rayonné
 ε émissivité
 σ constante de Stefan-Boltzmann $5.67E^{-8} W/m^2/K^4$
T température

Or, lorsqu'un corps reçoit un rayonnement, celui-ci peut être réfléchi, absorbé ou transmis. Ces phénomènes sont liés par l'équation Eq. 1-8 :

$$\text{Eq. 1-8} \quad 1 = \alpha + \tau + \rho \text{ et } \alpha = \varepsilon$$

Avec α absorptivité, représente la part du flux reçu absorbé
 τ transmittivité, représente la part du flux reçu transmis vers l'extérieur

ρ réflectivité, représente la part de flux reçu réfléchi par un corps

L'émissivité, l'absorptivité et la transmittivité d'un corps dépendent de la longueur d'onde (voir Boulet *et al.* [94] [95] dans le cas d'un matériau polymère). Le matériau carbone-époxy est opaque, donc sa transmittivité est nulle, aucun rayonnement ne passe à travers.

Dans [94], l'émissivité et l'absorptivité d'un composite époxy-carbone sont mesurées en conditions de décomposition thermique dans un cône calorimètre, pour des flux de 35kW/m² et 65kW/m². Il est constaté qu'elles changent peu pour le composite au cours de la décomposition thermique.

L'absorptivité du carbone-époxy est tracée Figure 41 [94] :

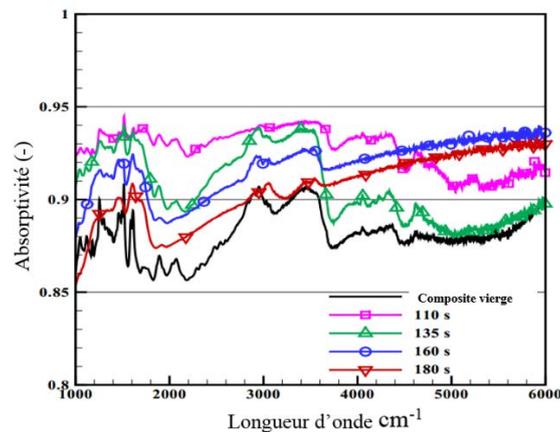


Figure 41 : Absorptivité du composite carbone-époxy en cône calorimètre à 35kW/m² [94]

D'après la Figure 41, les auteurs concluent que l'absorptivité et l'émissivité (car la transmittivité est nulle) du composite carbone-époxy varient peu avec la longueur d'onde et l'état de décomposition thermique du matériau, et peuvent donc être considérées comme égales à leur valeur moyenne. Le carbone-époxy peut ainsi être vu comme un corps gris.

1.3.2 Dépendance des transferts de chaleur au chargement mécanique

Par définition, l'endommagement mécanique d'un matériau est la création de microdéfauts (microfissures, microvides). Si l'on considère l'apparition et la coalescence de microcavités, ceci signifie que des vides se créent et que l'air remplace le matériau à certains endroits. Une baisse de conductivité thermique devrait donc être constatée au sein d'un matériau mécaniquement endommagé. Si de nombreuses techniques existent pour chiffrer l'endommagement d'un matériau suite à un chargement mécanique comme l'émission acoustique [96], la mesure du couplage entre croissance de l'endommagement et modification des paramètres thermiques semble difficile et ne fait l'objet de travaux que depuis peu de temps [32].

Des travaux récents de modélisation mettent en évidence que les propriétés thermiques des CFRP dépendent de l'état d'endommagement du matériau. Les travaux de Ning *et al.* [97] étudient cette influence à l'échelle microscopique. L'effet de la rupture des fibres et du délaminage est évalué. Concernant l'influence du nombre de fibres rompues sur la baisse de la conductivité, le résultat est présenté Figure 42 [97] :

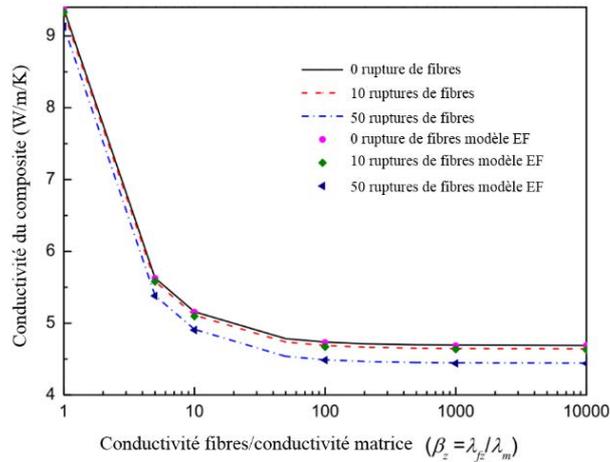


Figure 42 : Influence de la rupture des fibres sur la conductivité longitudinale d'un composite carbone-époxy. Comparaison du résultat expérimental et du résultat prédit par la Méthode Eléments Finis [97]

La Figure 42 illustre l'évolution de la conductivité longitudinale avec le nombre de fibres rompues et avec le rapport entre conductivité des fibres et conductivité de la matrice. Ce qui est intéressant est qu'à rapport constant, la différence entre les cas où il n'y a aucune fibre rompue et le cas où cinquante fibres sont rompues est faible. Cette influence est illustrée Figure 43 [97] :

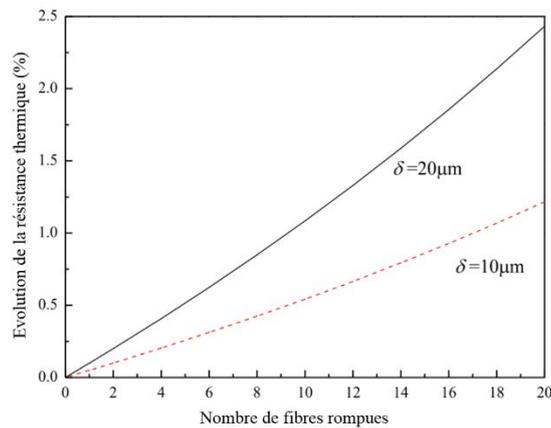


Figure 43 : Evolution de la résistance thermique longitudinale d'un composite carbone-époxy suite à des ruptures de fibres [97]

D'après la Figure 43, l'évolution de la résistance thermique longitudinale est au maximum de 2,5% seulement lorsqu'un grand nombre de fibres est rompu.

Concernant la baisse de la conductivité suite au délaminage, elle est illustrée Figure 44 [97] :

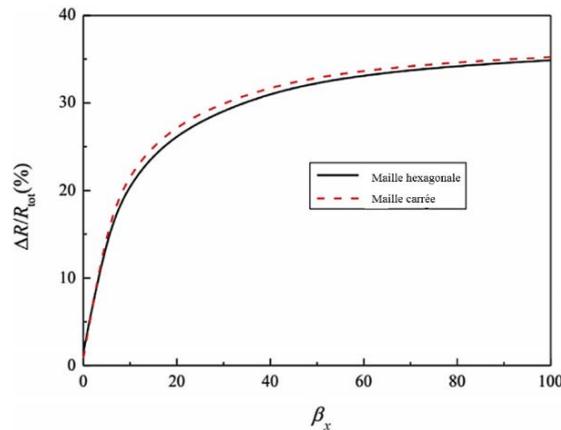


Figure 44 : Evolution de la différence de résistance thermique sur un composite carbone époxy, entre matériau sain et délaminé, en fonction du rapport des conductivités fibre/matrice et pour deux maillages différents [97]

La Figure 44 montre que la différence de résistance thermique transversale entre matériau sain et délaminé peut atteindre 30%, i.e. que la conductivité peut être réduite de 30% lorsque le matériau est délaminé.

Finalement, les auteurs concluent qu'une relation linéaire existe entre le changement de résistance thermique longitudinale et le nombre de fibres rompues, mais également entre l'aire délaminée et la résistance thermique transversale. En effet, les résultats expérimentaux et modélisés concordent et ces derniers supposent une relation linéaire entre perte de propriétés thermiques et endommagement.

Toutefois, concernant les fibres, le changement de conductivité longitudinale (i.e. dans la direction où elle est prépondérante) due à leur rupture est minime (quelques pourcents) même lorsque le nombre de ruptures est grand. Concernant le délaminage, il entraîne une réduction de 30% de la conductivité dans le pire des cas, ce qui n'est pas négligeable dans l'absolu mais qui, dans le cas des couplages, est à comparer avec l'influence d'autres phénomènes. L'influence par exemple de la décomposition thermique sur les paramètres thermiques, est expliquée au paragraphe 1.3.1 et montre que le rapport entre la diffusivité du matériau sain et celle du matériau décomposé thermiquement peut atteindre 33, ce qui rend les 30% précédemment cités négligeables dans un cas couplé. De ce fait, cet aspect n'a pas été considéré au cours de cette étude.

1.4 Conclusion : couplages retenus dans le modèle

Au sein de cette partie ont été recensées les influences existant entre le comportement mécanique, les transferts de chaleur et la décomposition thermique.

Les paramètres influençant le comportement mécanique et mis en évidence dans la littérature sont de plusieurs types :

- La température, avec laquelle les modules élastiques et les contraintes à rupture varient (cf. 1.2.1).
- La décomposition thermique, qui a une influence sur la dilatation du matériau et donc, la création d'endommagements tels que le délaminage, les fissures matricielles et la décohésion fibre-matrice. Ceci s'explique par une augmentation locale de pression due à la libération des gaz de décomposition. Cette influence de la décomposition sur la mécanique est donc prise en compte.

Les paramètres influençant la décomposition thermique sont seulement :

- La température, de façon évidente et donc à ne pas négliger.

- Le chargement mécanique, mais cette influence étant petite et difficile à estimer, elle est négligée dans le modèle.

Enfin, les paramètres influençant les transferts de chaleur sont :

- La température et la décomposition thermique, de façon simultanée.
- Le chargement mécanique – plus précisément, les endommagements. Mais au regard du poids des autres influences sur les transferts de chaleur, telles que la décomposition thermique, cette influence est négligée.

Les couplages retenus pour le modèle sont ainsi les suivants :

- Le comportement mécanique dépend de la température, par l'abatement des propriétés mécaniques lors de l'augmentation de la température et de la décomposition thermique, par la fragilisation du matériau lorsqu'il est carbonisé.
- La décomposition thermique, qui dépend de la température.
- Les paramètres thermiques, qui dépendent de la température et de la décomposition thermique.

Dans la partie suivante sont détaillés les couplages présents dans le modèle et prenant en compte les dépendances précédemment décrites. Par ailleurs, afin de pouvoir implémenter le modèle complet, chacun des phénomènes impliqués lorsque le matériau est sollicité indépendamment de façon mécanique et thermique doit être pris en compte. Cette modélisation est expliquée.

2 Description du modèle entièrement couplé

Dans cette section sont présentés les trois sous-modèles utilisés pour rendre compte des phénomènes couplés ayant lieu lorsqu'un matériau composite est soumis à une sollicitation à la fois thermique et mécanique. En section 2.1 est donnée la loi de comportement mécanique, en section 2.2 les paramètres thermiques et enfin en section 2.3 la décomposition thermique.

2.1 Comportement mécanique, endommagements

La loi de comportement mécanique, ainsi que les endommagements dont elle est constituée, est présentée. Le comportement mécanique est modélisé par des lois d'endommagement écrites à partir de critères de Hashin pour les endommagements de type fragile (rupture de fibres, décohésion d'interface fibre-matrice et délaminage). Cette approche de modélisation des endommagements est commune pour les composites carbone-époxy [98], car elle permet de prendre en compte l'orthotropie ou l'isotropie transverse de certains matériaux.

Le comportement diffus de fissuration matricielle est modélisé par une loi d'évolution progressive issue de la littérature.

2.1.1 Critères d'initiation et lois d'évolution des endommagements

Le choix est fait de modéliser les quatre types d'endommagements suivants au sein du matériau : la rupture des fibres, la décohésion d'interface, le délaminage et la fissuration matricielle. Ces endommagements sont classiques pour des matériaux composites renforcés de fibres [79], [62]. Les trois premiers endommagements, de type fragile, sont représentés grâce à des critères de Hashin ([67],[68]) et une loi d'évolution de ce même type [69]. L'évolution des endommagements est pilotée en déformation. La fissuration matricielle, endommagement diffus et progressif, possède un critère d'initiation et suit une loi d'évolution mis au point par Berro Ramirez [10].

La partie 3.2.1 du Chapitre 1 portant sur la *Progressive Failure Analysis* présente les critères de Hashin [69]. Il est possible de développer à partir de ces critères un modèle d'endommagement entrant dans le cadre de la *Continuum Damage Mechanics* abordée au sein du chapitre 1. On peut cependant trouver dans la littérature et dans certains codes de calcul de structures par éléments finis comme Abaqus, une formulation connexe qui n'entre pas *stricto sensu* dans le cadre rigoureux rappelé au chapitre 1. Ces approches alternatives s'appuient sur un domaine de réversibilité de chaque mécanisme d'endommagement qui n'est pas écrit à partir des forces thermodynamiques, mais qui fait cette fois-ci intervenir la notion de contrainte effective Eq. 2-1 [69] :

Eq. 2-1 Pour les fibres en traction $\hat{\sigma}_{11} \geq 0$ Pour l'interface fibre-matrice en traction $\hat{\sigma}_{22} \geq 0$

$$F_f^t = \left(\frac{\hat{\sigma}_{11}}{\sigma_{11}^T} \right)^2 + \alpha \left(\frac{\hat{\sigma}_{12}}{\sigma_{12}^S} \right)^2 = 1 \quad F_m^t = \left(\frac{\hat{\sigma}_{22}}{\sigma_{22}^T} \right)^2 + \left(\frac{\hat{\sigma}_{12}}{\sigma_{12}^S} \right)^2 = 1$$

Avec $\hat{\sigma}_{ij}$ composantes du tenseur des contraintes effectives
 α coefficient quantifiant la contribution relative du cisaillement par rapport à la traction longitudinale

Les contraintes effectives $\hat{\sigma}_{ij}$ sont liées aux contraintes par la relation suivante :

Eq. 2-2
$$\hat{\sigma}_{ij} = \mathbf{M}\sigma_{ij}$$

où M est l'opérateur d'endommagement :

Eq. 2-3
$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \frac{1}{1-d_f} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{1-d_m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-d_s} \end{bmatrix}$$

avec d_f , d_m et d_s les variables d'endommagement des fibres, de l'interface fibre-matrice et en cisaillement. La matrice de rigidité correspondante est la suivante :

Eq. 2-4
$$\mathbf{C} = \frac{1}{D} \begin{bmatrix} (1-d_f)E_1 & (1-d_s)(1-d_m)v_{21}E_1 & 0 \\ (1-d_s)(1-d_m)v_{12}E_2 & (1-d_m)E_2 & 0 \\ 0 & 0 & D(1-d_s)G_{12} \end{bmatrix}$$

Avec $D = 1 - (1-d_f)(1-d_m)v_{12}v_{21}$
 E_1, E_2, G_{12} modules élastiques
 v_{21} et v_{12} coefficients de Poisson non endommagés.

L'hypothèse est faite que la variable d'endommagement en cisaillement d_s n'est pas indépendante et s'exprime ainsi :

Eq. 2-5
$$d_s = 1 - (1-d_f)(1-d_m)$$

Une fois qu'un critère est atteint, la variable d'endommagement correspondante d_I suit une loi d'évolution gouvernée par une déformation équivalente $\varepsilon_{I,eq}$. Ainsi, selon certaines conditions d'irréversibilité (Eq. 2-7), dès que cet endommagement évolue, il s'exprime comme suit (Eq. 2-6) :

Eq. 2-6
$$d_I = \frac{\varepsilon_{I,eq}^f * (\varepsilon_{I,eq} - \varepsilon_{I,eq}^0)}{\varepsilon_{I,eq}^f * (\varepsilon_{I,eq}^f - \varepsilon_{I,eq}^0)}; \quad \varepsilon_{I,eq}^0 \leq \varepsilon_{I,eq} \leq \varepsilon_{I,eq}^f; \quad I \in \{ft, fc, mt, mc\}$$

Avec $\varepsilon_{I,eq}^0$ déformation équivalente pour laquelle le critère d'initiation est satisfait
 $\varepsilon_{I,eq}^f$ déformation équivalente pour laquelle le matériau est complètement endommagé ($d_I = 1$).

Afin d'éviter toute diminution de l'endommagement, les conditions d'irréversibilité suivantes sont ajoutées Eq. 2-7 :

Eq. 2-7
$$\dot{d}_I \geq 0, F_I \leq 0, \dot{d}_I \cdot F_I = 0$$

Les (in)équations Eq. 2-7 signifient respectivement que l'endommagement doit croître ou rester constant, que le critère doit être inférieur ou égal à zéro et qu'au moins un des deux termes \dot{d}_I ou F_I est nul à chaque instant. Cette dernière condition implique qu'un critère vérifié équivaut à un endommagement croissant et un critère non atteint équivaut à un endommagement n'évoluant pas.

Le terme $\varepsilon_{I,eq}$ est différent pour chaque mode de sollicitation. Il est exprimé pour la rupture des fibres et décohésion de l'interface fibre-matrice ci-dessous Eq. 2-8 :

Eq. 2-8	Pour la rupture des fibres	Pour la décohésion de l'interface fibre-matrice
	$\varepsilon_{eq}^{ft} = \sqrt{\langle \varepsilon_{11} \rangle^2 + \alpha \varepsilon_{12}^2}$	$\varepsilon_{eq}^{mt} = \sqrt{\langle \varepsilon_{22} \rangle^2 + \varepsilon_{12}^2}$

Avec ε_{ij} les déformations mécaniques selon les directions ij , et $\forall a \in \mathbb{R}$, $\langle a \rangle$ est l'opérateur de Macaulay permettant d'extraire la partie positive des déformations de a comme suit Eq. 2-9 :

Eq. 2-9 $\langle a \rangle = \frac{(a + |a|)}{2}, a \in \mathbb{R}$

L'évolution de l'endommagement en fonction du déplacement équivalent a la forme suivante (Figure 45, [99]) :

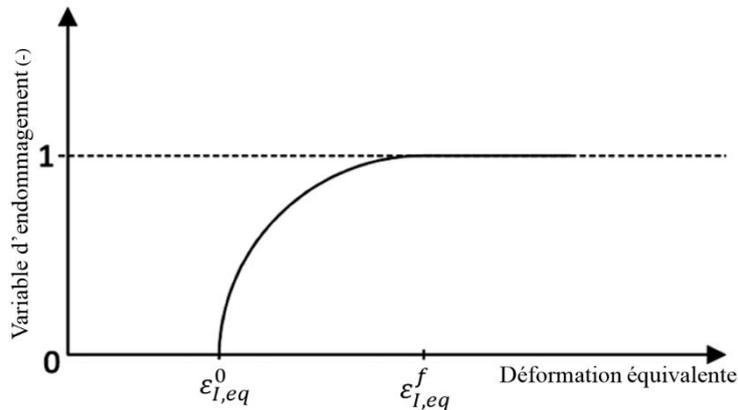


Figure 45 : Evolution de l'endommagement de Hashin avec la déformation équivalente [99]

L'exemple de l'équation Eq. 2-8 donne le calcul de la déformation équivalente des fibres et de l'interface en traction [69]. Pour l'expression des autres endommagements non utilisés dans le modèle (fibres en compression et matrice en compression), le lecteur est invité à se reporter à [69].

Le modèle tiré des critères de Hashin utilisé ici comporte deux variables d'endommagement fragiles, touchant les fibres et l'interface fibre – matrice et ce, dans le plan du pli. Il est donc limité aux cas des contraintes planes et de l'absence d'endommagement hors plan. Or, l'endommagement par délaminage a un rôle primordial dans la ruine des structures épaisses [100]. Il est donc nécessaire de le modéliser en prenant en compte l'état et les conséquences tridimensionnels des contraintes. Il existe différentes formulations pour le délaminage ([100], [101]). Il est choisi d'adopter pour le délaminage une modélisation du même type que l'endommagement des fibres et de l'interface, i.e. grâce à un critère d'initiation de type Hashin et une loi d'évolution écrite à partir de ce critère. En effet, le délaminage est un endommagement de type fragile. L'expression suivante (Eq. 2-10) de la déformation équivalente dans le cas du délaminage est adoptée :

Eq. 2-10

Déformation équivalente pour le délaminage

$$\varepsilon_{eq}^{dt} = \sqrt{\varepsilon_{33}^2 + \varepsilon_{23}^2 + \varepsilon_{13}^2}$$

Cette expression Eq. 2-10 de la déformation équivalente en délaminage est adoptée afin de rendre compte de l'influence de toutes les déformations hors-plan (en cisaillement et dans l'épaisseur du matériau) sur la déformation équivalente en délaminage, responsable de la croissance de l'endommagement.

Par ailleurs, chaque endommagement fragile est rendu moins brutal par l'ajout d'une régularisation visqueuse. Cet artefact numérique est connu pour favoriser la convergence lors de l'évolution brusque de variables, dans le cadre de simulations par éléments finis, et de limiter le phénomène numérique de la dépendance au maillage (localisation de l'endommagement). Même si des travaux ont apporté une réponse théorique à cette dépendance pathologique avec des outils originaux et rigoureux ([102], [103]) la régularisation visqueuse apparaît comme une méthode efficace et simple à mettre en œuvre. La méthode de régularisation visqueuse choisie est une généralisation du schéma de Duvaut-Lions [104]. L'endommagement régularisé remplace son équivalent non régularisé et sa dérivée possède l'expression suivante :

Eq. 2-11

$$\dot{d}_{reg} = \frac{1}{\tau_c} (d - d_{reg,t})$$

Avec \dot{d}_{reg} la dérivée temporelle de l'endommagement régularisé en s^{-1}
 τ_c le paramètre temporel caractéristique de la régularisation en s
 d l'endommagement non régularisé
 $d_{reg,t}$ l'endommagement régularisé à l'instant t

A partir de cette formule Eq. 2-11, l'expression de la variable d'endommagement régularisée mise à jour $d_{reg,t+dt}$ est déduite :

Eq. 2-12

$$d_{reg,t+dt} = \frac{dt}{\tau_c} * (d - d_{reg,t}) + d_{reg,t}$$

Avec $d_{reg,t+dt}$ l'endommagement régularisé à l'instant t + dt
 dt l'incrément temporel en s

Or, cette dernière équation Eq. 2-12 met en évidence la forte dépendance de l'endommagement régularisé à l'incrément de temps. Dans le cadre d'un calcul couplé entre la mécanique et la décomposition thermique où le temps joue un rôle physique, cette dépendance au temps de la variable régularisée doit donc être prise en compte afin d'adapter sa valeur au temps total de calcul. Le temps caractéristique τ_c sera pris proportionnel au temps total de sollicitation mécanique quelconque t_{tot} . Pour ce faire, le paramètre τ_c est calibré selon un temps de sollicitation t_0 . Il a alors une valeur $\tau_{c,0}$. La correspondance entre les temps de sollicitation mécanique et la régularisation visqueuse est donc donnée Tableau 5 :

Temps de sollicitation mécanique	Paramètre de régularisation visqueuse
t_0	$\tau_{c,0}$
t_{tot}	τ_c

Tableau 5 : Correspondance des paramètres temporels et de régularisation visqueuse

Avec t_0 temps de calibration de la régularisation visqueuse τ_c
 $\tau_{c,0}$ paramètre de régularisation visqueuse pour le temps t_0
 t_{tot} temps de sollicitation mécanique quelconque
 τ_c paramètre de régularisation visqueuse pour le temps t_{tot}

Afin de calculer une valeur de régularisation visqueuse correspondant au temps de sollicitation t_{tot} , on utilise le fait que τ_c est proportionnel à un temps, ainsi :

$$\text{Eq. 2-13} \quad \tau_c * t_{tot} = \tau_{c,0} * t_0$$

Avec $\tau_{c,0}$ le paramètre temporel correspondant au temps total t_0 de sollicitation en s
 t_0 temps total de sollicitation auquel est calibré $\tau_{c,0}$ en s
 t_{tot} temps total de sollicitation du calcul en s

Ainsi, grâce à l'équation Eq. 2-13 et $\tau_{c,0}$, t_0 et t_{tot} étant fixés, τ_c peut être calculé :

$$\text{Eq. 2-14} \quad \tau_c = \tau_{c,0} * \frac{t_0}{t_{tot}}$$

L'effet de la régularisation sur la variable d'endommagement des fibres sous sollicitation de traction est illustré Figure 46 :

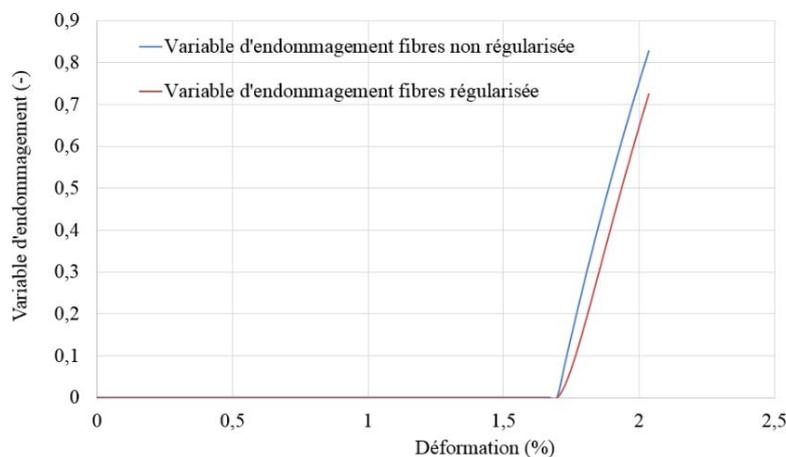


Figure 46 : Variables d'endommagement régularisée ($\tau_c = 60s$) et non régularisée des fibres

La Figure 46 met en évidence l'effet retard de la régularisation sur la variable : la pente à l'initiation de l'endommagement est moins forte, et sa valeur atteinte à 2% de déformation est donc moins élevée que celle de la variable non régularisée, tout en restant relativement proche.

Comme la régularisation agit de façon artificielle sur la valeur de la variable d'endommagement, le modélisateur doit veiller à la choisir la plus petite possible, sans quoi le comportement mécanique peut être faussé.

L'endommagement par fissuration matricielle, de nature diffuse, est représenté par une cinétique progressive issue de travaux de la littérature [10]. Le critère d'initiation et la loi d'évolution propres à cette cinétique sont présentés au sein du chapitre 1. Leurs paramètres sont déterminés au sein du chapitre 3.

Chaque mode d'endommagement dont les lois d'évolution viennent d'être décrites agit, selon sa nature, sur le tenseur de rigidité tridimensionnel de chaque pli, considéré comme initialement isotrope transverse. Dans le cadre de l'Hypothèse des Petites Perturbations, la relation entre contrainte et déformation s'écrit :

$$\text{Eq. 2-15} \quad \bar{\bar{\sigma}} = \bar{\bar{C}} \bar{\bar{\varepsilon}}$$

soit, en adoptant la notation de Voigt :

$$\text{Eq. 2-16} \quad \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{23} \end{bmatrix}$$

Dans le cas du matériau endommagé, $\bar{\bar{C}} = \bar{\bar{C}}_d$ et les termes du tenseur $\bar{\bar{C}}$ sont les suivants (avec la prise en compte du fait que $E_2 = E_3$ étant donnée l'isotropie transverse du pli) :

$$\begin{aligned} \text{Eq. 2-17} \quad C_{11_d} &= E_1(1 - \nu_{32}\nu_{23})(1 - d_f)(1 - d_d)\Delta \\ C_{22_d} &= E_2(1 - \nu_{31}\nu_{13})(1 - d_i)\Delta \\ C_{33_d} &= E_2(1 - \nu_{12}\nu_{21})(1 - d_d)\Delta \\ C_{12_d} &= E_1(\nu_{21} + \nu_{23}\nu_{31})(1 - d_f)(1 - d_d)(1 - d_i)\Delta \\ C_{13_d} &= E_1(\nu_{31} + \nu_{21}\nu_{32})(1 - d_f)(1 - d_d)\Delta \\ C_{23_d} &= E_2(\nu_{32} + \nu_{12}\nu_{31})(1 - d_d)(1 - d_i)\Delta \\ C_{44_d} &= G_{12}(1 - d_f)(1 - d_m) \\ C_{55_d} &= G_{12}(1 - d_f)(1 - d_d) \\ C_{66_d} &= G_{23}(1 - d_i)(1 - d_d) \end{aligned}$$

Avec C_{ij} le i-j^{ème} terme du tenseur de rigidité
 E_i module de Young dans la direction i
 G_{ij} module de cisaillement dans le plan ij
 ν_{ij} coefficients de Poisson dans le plan ij
 d_i endommagement régularisé d'interface fibre-matrice
 d_d endommagement par délaminage régularisé
 d_f endommagement des fibres régularisé
 d_m endommagement par fissuration matricielle
 Δ

$$\Delta = \frac{1}{1 - \nu_{12}\nu_{21} - \nu_{32}\nu_{23} - \nu_{31}\nu_{13} - 2\nu_{21}\nu_{32}\nu_{13}}$$

Du fait de l'isotropie transverse du matériau, les égalités suivantes sont vérifiées entre les coefficients de Poisson (Eq. 2-18) :

$$\begin{aligned}\text{Eq. 2-18} \quad \nu_{13} &= \nu_{12} \\ \nu_{23} &= \nu_{12} \\ \nu_{32} &= \nu_{22} \\ \nu_{21} &= \frac{E_2}{E_1} * \nu_{12} \\ \nu_{31} &= \nu_{21}\end{aligned}$$

Il est à noter que les coefficients de Poisson sont également atteints par certains endommagements, de manière similaire aux modules, afin d'éviter de perdre le caractère défini positif de la rigidité et la stabilité thermodynamique.

Dans la perspective du calcul de structure par éléments finis, il est nécessaire de déterminer la matrice tangente. Cependant, la multiplicité des variables conduit à une très grande complexité de l'expression de ce tenseur. Aussi, le choix est fait de la prendre égale à la matrice de rigidité endommagée. Cette hypothèse aura pour conséquence de diminuer le taux de convergence des simulations par éléments finis.

2.1.2 Evolution des paramètres mécaniques avec la température (avant la décomposition)

Dans les couplages présentés en première partie de ce chapitre (cf. paragraphe 1.2.1), il est mis en évidence l'importance de la variation de certaines propriétés mécaniques avec la température et en particulier, lors de la transition vitreuse pour les polymères thermodurcissables. La matrice époxy notamment subit un changement notable de ses propriétés mécaniques (contraintes à ruptures et modules élastiques) du fait de réarrangements importants de chaînes moléculaires. Pour la matrice époxy de l'étude, cette transition s'opère à $T_g=108^\circ\text{C}$ [22].

Pour le modèle, ce qui doit être pris en compte est donc à la fois la variation des modules élastiques et celle des contraintes à ruptures. En ce qui concerne les modules, c'est directement l'action des variables d'endommagement qui modifie la rigidité. Pour les contraintes à rupture, la température agit sur les paramètres des critères d'endommagement. Enfin, étant donnée la baisse conséquente que vont subir les modules élastiques, il est nécessaire que les coefficients de Poisson aussi soient affectés par la hausse de température, sinon certains termes de la matrice de rigidité pourraient tendre vers zéro et donc, entraîner une divergence du calcul.

Pour récapituler, les paramètres mécaniques évoluant avec la température sont :

- tous les coefficients de Poisson,
- tous les modules,
- certains paramètres des endommagements (détaillés plus bas).

Or, pour rappel, la perte de tenue d'un thermodurcissable (ou composite) constatée expérimentalement lors du passage de la T_g a la forme suivante (cf. Figure 47) [105] :

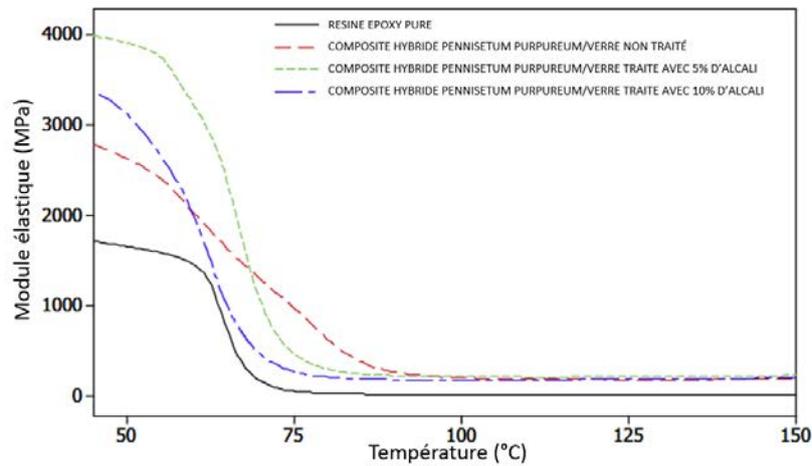


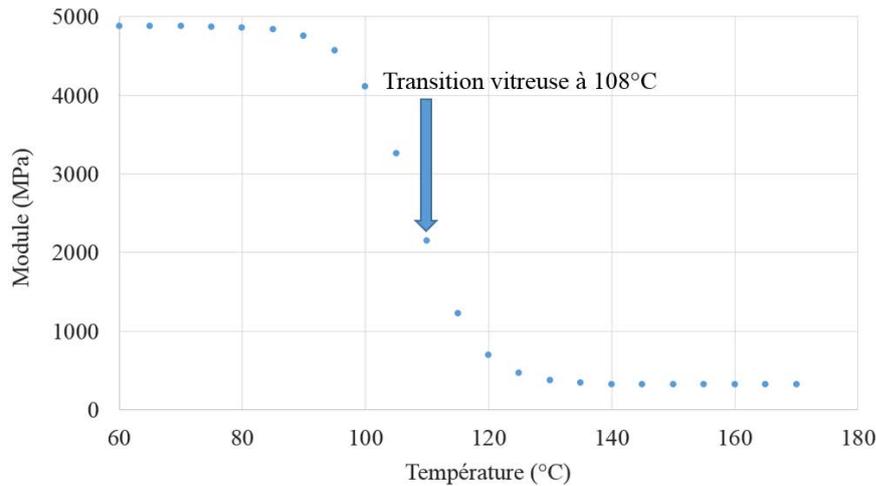
Figure 47 : Comparaison des modules de composites hybrides *pennisetum purpureum*/verre, traités et non traités, et d'une matrice époxy pure, en fonction de la température [105]

D'après l'exemple de la Figure 47, la baisse de module est assez douce (bien que très importante). Dans certains modèles de la littérature couplant thermique, mécanique et décomposition thermique ([93], [50]), la transition vitreuse est modélisée par une évolution en tangente hyperbolique. Le choix est fait de s'inspirer de ces modèles, car cette fonction retranscrit bien la progressivité de la baisse du module constatée Figure 47, tout en laissant une grande liberté dans la détermination de sa forme. L'évolution des propriétés lors de la transition vitreuse proposée ici est alors la suivante :

$$\text{Eq. 2-19} \quad P(T) = \frac{P(T_{min}) + P(T_{max})}{2} - \left(\frac{P(T_{min}) - P(T_{max})}{2} \right) * \tanh(\varphi * (T - T_g))$$

- Avec
- $P(T)$ propriété mécanique
 - $P(T_{min})$ propriété mécanique à la température T_{min} ($T_{min} < T_g$)
 - $P(T_{max})$ propriété mécanique à la température T_{max} ($T_{max} > T_g$)
 - φ paramètre à choisir déterminant la vitesse d'évolution de P entre T_{min} et T_{max}
 - T_g température de transition vitreuse (en °C si T est en °C, en K si T est en K)

La Figure 48 présente un exemple d'évolution de propriétés en fonction de la température en prenant les paramètres suivants et en se servant de l'équation Eq. 2-19 :



$P(T_{min})$	4880MPa
$P(T_{max})$	320MPa
φ	0.1°C^{-1}
T_g	108°C

Figure 48 : Exemple d'influence de la température sur la rigidité

Les paramètres des endommagements variant avec la température au passage de la transition vitreuse sont :

- Pour l'endommagement d'interface, la déformation à rupture.
- Pour l'endommagement diffus par fissuration matricielle, C_1^V , qui est le paramètre retranscrivant la vitesse d'endommagement.

2.1.3 Influence de la décomposition thermique sur le comportement mécanique

Dans la littérature, l'influence de la décomposition thermique sur les propriétés mécaniques est modélisée de plusieurs façons. Les modèles cherchent à reproduire des essais couplés, en traction ou en compression, menés sur des composites dont une face est exposée au feu, par exemple dans un brûleur (cf. Figure 49) [21] :

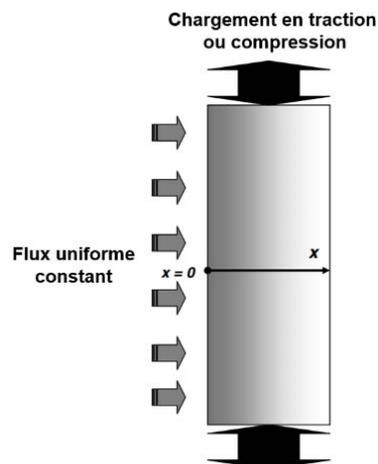


Figure 49 : Représentation schématique d'une exposition à un flux [21]

Les résultats de ces essais représentés Figure 49 sont, entre autres, des temps à rupture.

2.1.3.1 Modèles utilisant la contrainte à rupture moyenne

Dans ces approches, le champ de température est d'abord calculé, puis l'équation Eq. 2-20 permet d'obtenir la contrainte à rupture [22], [91], [93], [106], [107], [108], [109], [110], [111], [112], [46], [113], [114]. Les valeurs de la contrainte locale sont ensuite moyennées sur la surface portante. Pour plus de détails, le lecteur est invité à se référer à [21]. Une fois que la contrainte moyenne devient inférieure à la contrainte appliquée, le matériau est considéré comme rompu. La contrainte à rupture locale s'exprime comme suit :

$$\text{Eq. 2-20} \quad \sigma(T) = \left[\frac{\sigma_0 + \sigma_r}{2} - \frac{\sigma_0 - \sigma_r}{2} \tanh(k(T - T_g)) \right] R_s(T)^n$$

- Avec $\sigma(T)$ la contrainte à rupture
 σ_0 contrainte à rupture à température ambiante
 σ_r contrainte à rupture à l'état relaxé (pour $T > T_g$)
 T_g température de transition vitreuse
 k paramètre définissant la vitesse de décroissance de $\sigma(T)$
 $R_s(T)$ fraction résiduelle de matrice
 n décrit la relation entre décomposition thermique et propriété mécanique :
 $n=0$ si aucune relation et $n=1$ sinon ; d'autres valeurs peuvent être utilisées.

Cette expression de la contrainte à rupture prend en compte à la fois la transition vitreuse, *via* le terme faisant appel à une tangente hyperbolique et l'influence de la décomposition thermique sur les propriétés mécaniques, *via* le terme $R_s(T)^n$. Dans l'étude de Feih *et al.* [21], cette approche est utilisée pour un matériau stratifié tissé formé de fibres de verre et de matrice vinylester. Pour chaque type de sollicitation (traction, compression), les paramètres σ_0 , σ_r , n , T_g et k sont trouvés par identification inverse afin que les résultats du modèle de temps à rupture correspondent aux résultats expérimentaux Figure 50 [21] :

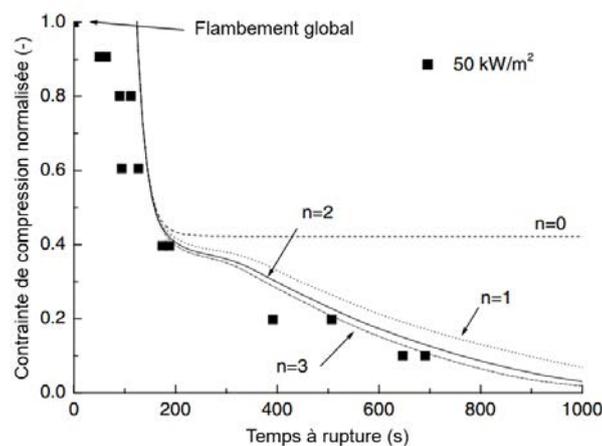


Figure 50 : Comparaison des résultats obtenus expérimentalement (points) et par la modélisation (lignes) avec le modèle de la contrainte moyenne pour un flux de 50kW/m², pour lequel les paramètres sont choisis [21]

La Figure 50 montre le résultat de l'optimisation de cinq paramètres, effectuée sur la courbe des temps à rupture du matériau soumis à un flux de 50kW/m² [21]. En particulier, l'influence de n est illustrée. La courbe obtenue par le modèle suit globalement la tendance expérimentale, sans toutefois la reproduire très précisément. Les résultats donnés par ce jeu de paramètres pour les autres flux reçus (cas de la compression) sont visibles Figure 51 [21] :

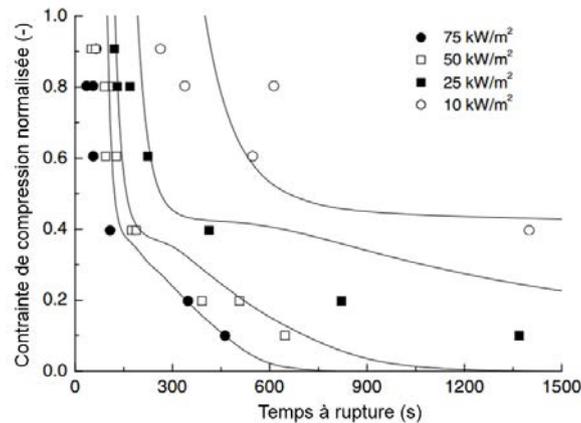


Figure 51 : Contrainte de compression pour différents flux reçus en fonction du temps à rupture [21]

A 50kW/m², le résultat est satisfaisant puisque c'est le flux pour lequel les paramètres ont été choisis. Pour un flux reçu de 75kW/m², les résultats expérimentaux coïncident assez bien pour une contrainte de compression faible. A compression élevée, les temps de rupture passent du simple au double donc ne sont pas vraiment bons. Enfin, les résultats du modèle ne sont pas satisfaisants pour des flux de 10 et 25kW/m², puisqu'aucun des temps à rupture ne correspond. Le modèle ne peut donc pas être qualifié de prédictif.

Les résultats de l'approche [21] montrent les limites d'un modèle où tous les paramètres sont fixés d'avance, en choisissant de faire des simplifications sur des phénomènes présents mais sans les prendre en compte dans le modèle, de quelque façon que ce soit, par exemple le délaminage généré par la dilatation thermique ou l'existence de flambage des fibres en compression.

2.1.3.2 Propriétés après exposition au feu : l'utilisation de l'épaisseur de charbon

Certains travaux s'attachent à calculer les contraintes à rupture *post mortem*⁷ en les reliant à l'épaisseur de charbon, ou à l'épaisseur de matériau décomposée [48], [22]. Le principe est le suivant : l'épaisseur de charbon est évaluée visuellement. Puis, il est considéré que la rigidité normalisée ou la résistance d'un matériau en cours de décomposition peut être calculée selon la formule suivante Eq. 2-21 [48] :

$$\text{Eq. 2-21} \quad P_T = \frac{d - d_c}{d} P_{T(0)} + \frac{d_c}{d} P_{T(c)}$$

- Avec P_T propriété (rigidité normalisée ou résistance à rupture) à la température T
- $P_{T(0)}$ propriété du composite sain
- $P_{T(c)}$ propriété du charbon
- d épaisseur totale de composite
- d_c épaisseur de charbon formée (voir Figure 40)

En première approximation, on peut considérer que $P_{T(c)}$ est quasiment nul (le charbon n'a aucune tenue mécanique). La relation précédente suppose qu'on considère que l'épaisseur d_c de la partie du matériau qui n'a plus de tenue mécanique peut aisément être mesurée et est assimilable à l'épaisseur de charbon.

L'hypothèse sous-jacente est qu'au-delà de cette épaisseur de charbon, le matériau est sain et n'a aucun endommagement dû à la décomposition thermique. Cela ne prend donc pas en compte l'éventuel délaminage (discuté en 1.2.2.2 et 1.2.2.3), clairement observé pour des matériaux stratifiés par exemple.

⁷ i.e. après exposition au feu et décomposition, une fois que le matériau est à température ambiante

Si un délaminage a lieu dans l'épaisseur, l'épaisseur touchée par la décomposition (mais non carbonisée) est donc sous-estimée.

2.1.3.3 Enseignements de la littérature

Le modèle calculant la contrainte à rupture par les contraintes moyennes tente de prédire le temps à rupture (en traction ou compression), en prenant en compte simultanément transition vitreuse et décomposition, sans valider d'abord son approche de façon découplée, par exemple en évaluant les propriétés du matériau après une exposition au feu, ou en évaluant les conséquences de la transition vitreuse sans décomposition. De plus, le modèle mécanique ne comprend aucun endommagement. La perte de tenue générée par la volatilisation de la matrice est représentée mais fait appel à cinq paramètres pour reproduire les résultats expérimentaux.

Ainsi, les études décrites ci-dessus tentent de reproduire de façon empirique ce qui est observé et mesuré expérimentalement lors de sollicitations thermo-mécaniques couplées. Comme cela est souligné en première partie de ce chapitre, de nombreux phénomènes sont en jeu, parfois indissociables les uns des autres, par exemple la dilatation thermique, les fissurations matricielles et le délaminage. Le fait que ces études ne semblent pas complètement satisfaisantes au vu de leurs résultats ne signifie pas qu'elles n'ont pas de valeur, mais que le sujet, complexe, en est encore à ses balbutiements, en particulier concernant l'influence de la décomposition thermique sur la tenue mécanique. Ainsi, le modèle proposé ici n'a pas pour ambition de résoudre tous ces problèmes en même temps, mais de proposer une nouvelle approche, et en particulier une nouvelle façon de prendre en compte l'influence de la décomposition thermique sur le comportement mécanique.

Comme cela est décrit dans le paragraphe 1.2.2, plusieurs phénomènes liés à la décomposition thermique diminuent la tenue mécanique du matériau :

- La dilatation liée à la différence de température entre matériau décomposé et sain génère des contraintes et donc, des endommagements telles que la fissuration, la décohésion fibre-matrice et le délaminage.
- Il existe une pression interne générée par les gaz de décomposition, la plupart du temps négligée (et non calculée).
- Le matériau carbonisé, du fait de ses porosités (et des endommagements précités), est plus fragile que le matériau sain.

Toutefois, décomposition thermique et tenue mécanique ne peuvent être dissociés de façon expérimentale, car la décomposition agit directement (par les porosités) et indirectement (par la dilatation) sur la mécanique. Deux solutions sont possibles alors :

- Soit le problème est étudié globalement en modélisant par une seule variable ou un seul effet, la conséquence de la décomposition sur la mécanique.
- Soit chaque phénomène est modélisé indépendamment : dilatation du matériau carbonisé, endommagements dus à la libération des gaz, baisse des paramètres thermiques consécutive aux endommagements. Mais alors, il faut aussi réussir à caractériser ces phénomènes indépendamment et à les chiffrer précisément, ainsi que leurs influences mutuelles.

Dans le modèle présenté ici, c'est la première solution qui est choisie : l'influence de la décomposition est appréhendée par une seule variable globale $d_{déc}$. Son influence est, à l'image de la décomposition thermique pour la tenue du matériau, majeure sur toutes les composantes de la matrice de rigidité. Ce qui est nouveau dans cette approche est de considérer $d_{déc}$ comme un endommagement supplémentaire. Il joue exactement le même rôle que les autres endommagements et son influence sur la rigidité est la suivante (les notations de la partie mécanique sont reprises) :

$$\text{Eq. 2-22} \quad \forall i, j \quad C_{ij \text{ décomposé}} = C_{ij}(1 - d_{d\acute{e}c})$$

A l'image d'un endommagement mécanique, $d_{d\acute{e}c}$ varie entre 0 et 1 : 0 lorsque le matériau est non décomposé et 1 lorsqu'il n'a plus aucune tenue mécanique.

L'initiation et l'évolution de $d_{d\acute{e}c}$ sont calculées en fonction d'une variable quantifiant l'avancement de la décomposition thermique et appelée α , dont le calcul sera explicité dans la suite ($\alpha=0$, la réaction n'a pas débuté ; $\alpha=1$, la réaction est achevée). Si α représente l'avancement de la réaction chimique de décomposition, la question qui se pose est la suivante : à partir de quelle valeur de α peut-on considérer que le matériau est *mécaniquement* dégradé ? On suppose que cet endommagement mécanique survient avant que α n'atteigne la valeur de 1. On peut choisir la relation suivante entre $d_{d\acute{e}c}$ et α :

$$\text{Eq. 2-23} \quad d_{d\acute{e}c} = 0.5 + 0.5 \tanh(\varphi_{dec}(\alpha - \alpha_{mid}))$$

Avec φ_{dec} paramètre déterminant la vitesse de décroissance de $d_{d\acute{e}c}$
 α variable caractérisant la décomposition thermique
 $\alpha = 0$ au début de la décomposition et $\alpha = 1$ pour une réaction achevée
 α_{mid} valeur de α pour laquelle $d_{d\acute{e}c} = 0.5$

A titre d'illustration, différentes courbes représentant des évolutions possibles de $d_{d\acute{e}c}$ en fonction de α , sont tracées Figure 52 :

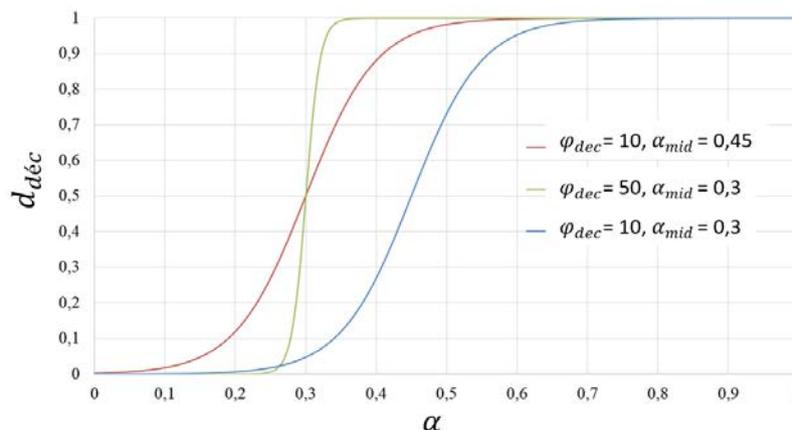


Figure 52 : Influence des paramètres sur la variable $d_{d\acute{e}c}$

La Figure 52 illustre les variations de $d_{d\acute{e}c}$ avec α : l'évolution de la décomposition se lit de gauche à droite, puisque $\alpha=0$ en début de décomposition et $\alpha=1$ en fin de décomposition⁸. Pour $d_{d\acute{e}c} = 1$, il est estimé que le matériau n'a plus aucune tenue, il est totalement endommagé par la décomposition et ses conséquences. Le paramètre α_{mid} permet de décaler le moment où la décomposition agit sur la tenue mécanique : plus il est petit, plus cet effet est précoce. En choisissant un paramètre φ_{dec} grand, la vitesse de croissance de $d_{d\acute{e}c}$ augmente. Plus φ_{dec} est grand, plus l'intervalle de décomposition et donc celui de température est petit et ainsi, plus la décomposition a un effet rapide sur le comportement mécanique. La façon dont les deux paramètres φ_{dec} et α_{mid} sont fixés est déterminée dans le chapitre 3. Ils contrôlent la relation entre le mécanisme de décomposition et la tenue mécanique.

⁸ dans le cas où le mécanisme comprend une seule réaction. Sinon, cela peut être en cours de décomposition, à la fin de l'une des réactions par exemple.

La Figure 53 illustre l'effet de cet endommagement supplémentaire d_{dec} sur un module dans la direction des fibres, lors d'un chauffage avec une transition vitreuse :

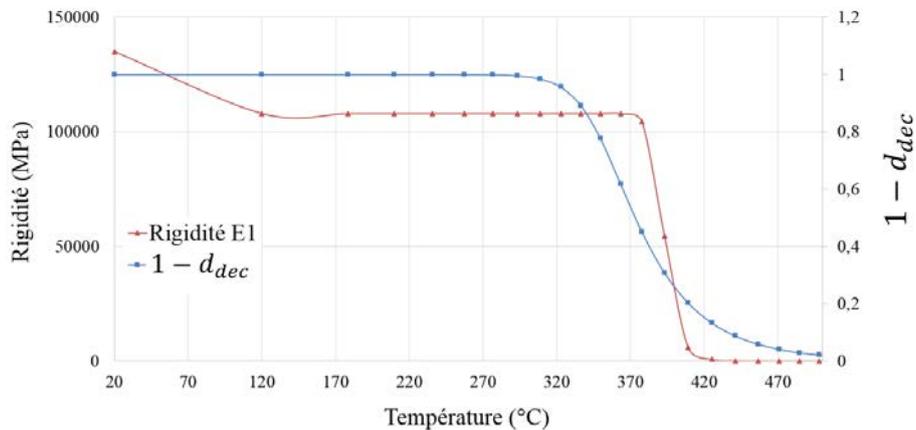


Figure 53 : Evolution de la rigidité dans la direction des fibres d'un composite carbone-époxy dans le modèle, de 20°C à 500°C avec $\varphi_{dec} = 10$ et $\alpha_{mid} = 0.55$, avec une rigidité initiale issue de [22]

La Figure 53 montre que l'intérêt de modéliser l'effet de la décomposition indépendamment de celui de la transition vitreuse se manifeste avec les modules dans la direction des fibres. En effet, le module du composite dans la direction des fibres baisse de 20% lorsque la transition vitreuse se produit (à 108°C d'après [22]), mais perd toute tenue lors de la décomposition thermique (après 320°C).

La Figure 54 donne la rigidité d'une matrice qui subit la transition vitreuse puis la décomposition thermique [35] :

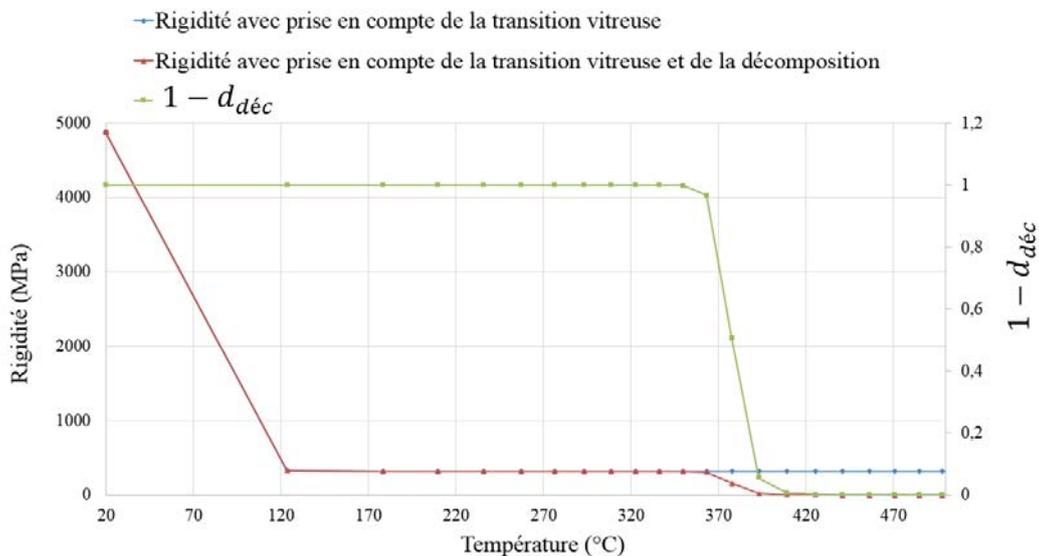


Figure 54 : Evolution de la rigidité d'une matrice époxy, avec une rigidité initiale issue de [22]

La Figure 54 illustre le fait que la matrice subit une transition vitreuse qui lui fait déjà perdre toute tenue mécanique avant la décomposition. Son module est abattu, passant de 4900 à 320MPa.

Ainsi, l'effet de la décomposition thermique est visible lors d'un chargement couplé à condition que ce chargement se fasse dans une direction dans laquelle la transition vitreuse n'a que peu d'influence.

Pour conclure, cette approche est nouvelle dans la littérature, car elle fournit une variable indépendante de la transition vitreuse et des autres phénomènes, afin de caractériser les conséquences de la décomposition thermique sur la rigidité. En effet, dans un cas couplé, l'importance de la transition

vitreuse est évidente, puisqu'elle réduit d'un facteur dix ou vingt la valeur des rigidités, notamment en cisaillement [115] ou dans la direction perpendiculaire aux fibres [105]. De ce fait, l'influence de la décomposition thermique sur la rigidité est surtout visible lors d'une traction à froid, après exposition, et lors d'une traction simultanée avec une exposition mais seulement dans la direction des fibres. En effet, la transition vitreuse est un phénomène réversible alors que la décomposition thermique est un phénomène irréversible.

2.2 Transferts de chaleur

L'enjeu est de développer un modèle des transferts de chaleur permettant de prédire la température du matériau composite carbone-époxy au cours de la décomposition thermique. Sont présentées les équations utilisées dans le modèle complètement couplé.

La décomposition thermique induit des modifications de structure du matériau, notamment *via* la création de pores, de fissurations et de la présence de délaminage. D'autre part, la ou les réactions de décomposition produisent ou absorbent de l'énergie. Dans de nombreuses études, la température au sein du solide en décomposition est calculée à l'aide de l'équation écrite par Henderson [34]. Par exemple, dans l'étude de Bhat *et al.* [107], qui concerne un composite doté d'une matrice polymère renforcée de fibres de basalte exposé à un flux de chaleur et à une force en traction simultanément, l'équation considérée est :

$$\text{Eq. 2-24} \quad \rho(T)C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) - (Q + h_c - h_g) \frac{\partial \rho}{\partial t} - \dot{m}_G C_G \frac{\partial T}{\partial t}$$

Avec	$\rho(T)$	masse volumique du solide selon la température, décroît avec la décomposition
	$C_p(T)$	capacité thermique du solide selon la température
	$\lambda(T)$	conductivité du solide selon la température
	Q	énergie de décomposition endothermique de la matrice polymère
	h_c	enthalpie du charbon
	h_g	enthalpie des gaz
	\dot{m}_G	débit massique de gaz
	C_G	capacité thermique des gaz

Dans cette équation, les trois termes du membre de droite représentent de gauche à droite : la conduction de chaleur, la décomposition de la matrice et la convection des gaz libérés par la décomposition. Cette étude [107] considère une unique réaction de décomposition de la matrice polymère, qui se transforme en charbon. C'est ainsi que les paramètres thermiques à connaître, à savoir la capacité thermique, la masse volumique et la conductivité, répondent chacun à une loi des mélanges faisant intervenir leurs valeurs pour le matériau sain ou complètement décomposé. Pour la capacité thermique et la conductivité, cette loi des mélanges s'écrit :

$$\text{Eq. 2-25} \quad P_{th} = f_v P_v + f_c P_c$$

Avec	P_{th}	propriété thermique (ici, capacité thermique ou conductivité) du matériau en cours de décomposition
	P_v	propriété thermique du matériau intact (vierge)
	P_c	propriété thermique du matériau décomposé (charbon)

- f_v fraction volumique du matériau vierge
- f_c fraction volumique du charbon

La masse volumique est calculée en résolvant l'équation différentielle suivante :

Eq. 2-26
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\rho_v - \rho_c) \left[\frac{\rho - \rho_c}{\rho_v - \rho_c} \right]^n A e^{-E/RT}$$

- Avec ρ_v masse volumique du matériau vierge
- ρ_c masse volumique du charbon
- A paramètre pré-exponentiel
- E énergie d'activation de la réaction de décomposition
- R constante universelle des gaz parfaits
- n ordre de la réaction de décomposition

Dans les équations précédentes Eq. 2-25 et Eq. 2-26, les paramètres thermiques des matériaux vierge et décomposé sont mesurés et les paramètres d'Arrhenius de la réaction sont déterminés en utilisant des résultats de perte de masse en ATG. Afin de résoudre l'équation de Henderson, non seulement les paramètres thermiques (λ , ρ , C_p) doivent être connus, mais également les paramètres de la réaction de décomposition, ainsi que la chaleur de réaction, la capacité thermique des gaz et l'enthalpie de ces gaz. Dans le modèle présenté, la pression interne générée par les gaz n'est pas considérée. Du fait de la porosité du matériau égale à 10%, il est estimé que les gaz sont instantanément évacués dès leur production. Ainsi, il n'est pas nécessaire de connaître leurs propriétés thermiques.

Les matériaux composites carbone-époxy sont dotés de propriétés thermiques isotropes transverses. Cela est rarement pris en compte par les nombreux modèles de décomposition thermiques de la littérature. En effet, ceux-ci se limitent souvent à ne considérer que les transferts thermiques transverses dans l'épaisseur mais pas dans le plan du pli. Or, dans le cadre d'un calcul effectué sur une structure composite, cela doit être modélisé [116] :

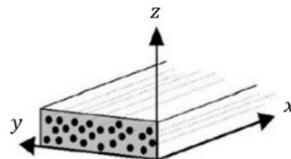


Figure 55 : Systèmes de coordonnées valable pour un pli du composite [116]

La conductivité est isotrope transverse. Cette isotropie transverse peut être prise en compte par l'utilisation d'un tenseur représentant la conductivité comme suit :

Eq. 2-27
$$\underline{\underline{\lambda}} = \begin{bmatrix} \lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{22} \end{bmatrix}$$

- Avec $\underline{\underline{\lambda}}$ tenseur de conductivité tridimensionnelle
- λ_{11} conductivité du composite dans la direction des fibres
- λ_{22} conductivité du composite dans la direction transverse et perpendiculaire aux fibres

La conductivité est le seul paramètre thermique qui dépend de la direction des fibres. Ainsi, l'équation de Henderson s'écrit dans toutes les directions.

Dans le modèle présenté, le choix est fait d'identifier les paramètres thermiques (λ , ρ , C_p) en prenant en compte de façon indirecte les données inconnues telles que la capacité thermique des gaz et le débit de gaz. Ce sont alors des paramètres thermiques effectifs. Cette démarche consistant à considérer des paramètres effectifs est notamment adoptée par Hidalgo *et al.*[42]. Cela permet de s'affranchir de la détermination difficile de nombreuses données : à partir de mesures de température dans un échantillon de matériau composite soumis à un cône calorimètre, ils déduisent, par méthode inverse, une valeur de la capacité thermique. Dans cette approche, la chaleur de décomposition est négligée.

Ainsi, dans le cas où le mécanisme est modélisé par une seule réaction de décomposition thermique, l'équation de la chaleur prendrait la forme suivante Eq. 2-28 (avec les mêmes notations que précédemment), librement adaptée de Zhang [20] qui étudie également les transferts thermiques tridimensionnels dans les composites anisotropes :

$$\text{Eq. 2-28} \quad \rho(\alpha)C_p(\alpha)\frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_{11}(\alpha)\frac{\partial T}{\partial x}\vec{x} + \lambda_{22}(\alpha)\frac{\partial T}{\partial y}\vec{y} + \lambda_{22}(\alpha)\frac{\partial T}{\partial z}\vec{z})$$

avec ρ , C_p , λ_{11} , λ_{22} calculés selon une loi des mélanges en fonction de l'avancement de la réaction de décomposition α . Pour cela, l'équation Eq. 2-25 est réécrite en fonction de ce coefficient d'avancement α :

$$\text{Eq. 2-29} \quad P_{th} = (1 - \alpha) * P_v + \alpha * P_c$$

avec les mêmes notations que l'équation Eq. 2-25, et intégrant le fait que $f_c = \alpha$ et $f_v = 1 - \alpha$.

L'émissivité du matériau carbone-époxy étudié au cours de sa décomposition thermique, a été caractérisée par Boulet *et al.* [94]. Quelle que soit la longueur d'onde et l'état de décomposition observé, la valeur de l'émissivité varie peu, oscillant autour de sa valeur moyenne de 0.91. Cette valeur est donc retenue dans les calculs des chapitres 3 et 4.

2.3 Décomposition thermique

Dans la majorité des approches couplant thermique et mécanique ([93], [107], [108], [46]) des composites renforcés de fibres ([21], [45]), la décomposition thermique est modélisée *via* une unique étape de décomposition.

Le fait de ne modéliser que la décomposition de la matrice dans une perspective de couplage thermo-mécanique se justifie par l'hypothèse suivante : dès que celle-ci est volatilisée, le matériau n'a plus aucune tenue. C'est pourquoi dans les approches couplées est souvent évoqué le taux de matrice résiduel (notamment dans lorsque la contrainte à rupture moyenne est utilisée [91], [93], [106], [107]). Cela peut s'expliquer en observant l'aspect d'éprouvettes de matériaux composites après exposition au feu (Figure 56 [117]) :

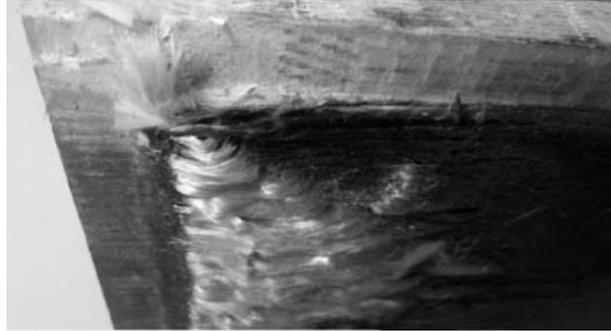


Figure 56 : Epreuve de composite verre-vinyle ester après exposition au feu [117]

La Figure 56 laisse penser que les fibres n'ont pas été atteintes par la décomposition, qu'elles sont intactes et que donc, seule la matrice s'est décomposée thermiquement.

De plus, dans le cas du matériau carbone-époxy, la diminution des propriétés mécaniques des fibres due à leur gazéification est étudiée par Feih et Mouritz [59]. La fibre est modélisée comme un matériau bicouche ayant un module externe de 175GPa et interne de 315GPa. Il est montré que :

- Les fibres de carbone ne se décomposent thermiquement que sous air.
- Même sous air, la diminution du module des fibres due à leur perte de masse n'est que de 30% au maximum. Les résultats expérimentaux et simulés sont présentés Figure 57 [59] :

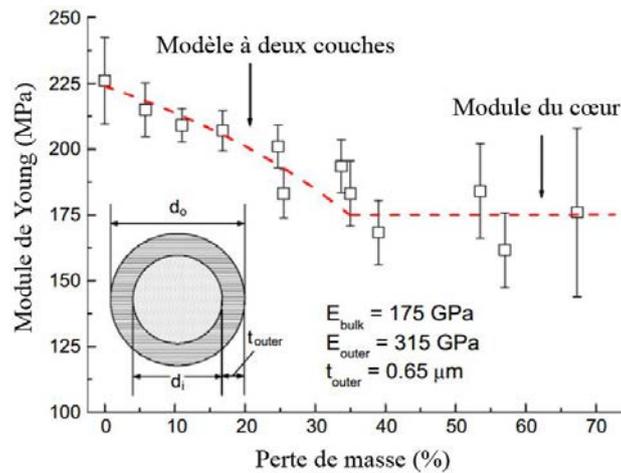


Figure 57 : Module des fibres de carbone en fonction de leur perte de masse [59]

La Figure 57 et les résultats de [59] expliquent pourquoi de nombreux travaux considèrent que seule la décomposition de la matrice joue un rôle dans la perte de propriétés des composites, puisque même en présence d'oxygène, les fibres ne perdent que très peu leurs propriétés mécaniques.

Ainsi, l'hypothèse est faite dans cette étude que le matériau solide ne subit pas d'oxydation. En effet, les gaz de décomposition émis sont libérés à une vitesse qui ne permet pas à l'oxygène de l'air ambiant de diffuser en surface et à l'intérieur de l'éprouvette. Les résultats de la décomposition thermique du composite en ATG sous azote sont donc utilisées pour choisir le modèle de décomposition thermique. La Figure 58 présente l'évolution de la vitesse de perte de masse en ATG sous azote du composite étudié [22] :

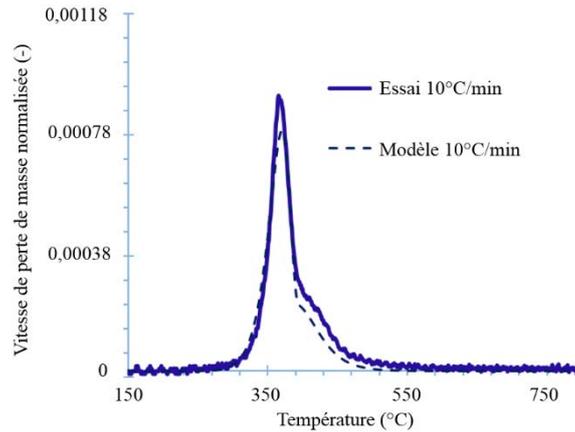


Figure 58 : Vitesse de perte de masse (MLR) du composite carbone-époxy de l'étude, sous azote [22]

La vitesse de perte de masse du matériau observée Figure 58 [22] illustre la présence de deux étapes de décomposition. Le mécanisme cinétique proposé comporte deux étapes, rendant compte de la carbonisation de la matrice puis de la décomposition du charbon formé en résidu [22]. Ce mécanisme est le suivant :

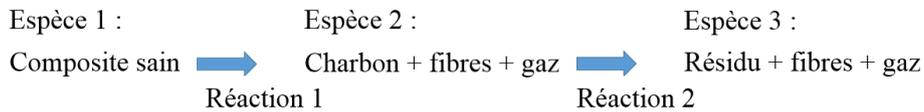


Figure 59 : Espèces représentées sous azote lors des deux réactions de décomposition du modèle

Les transferts de masse ayant lieu lors de la décomposition thermique sont calculés de la façon suivante [24], Eq. 2-30 :

Eq. 2-30
$$\frac{d\omega_i}{dt} = A_i * m_i^{n_i} * \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

Avec

- ω_i taux de conversion de la réaction i
- $\frac{d\omega_i}{dt}$ taux de réaction
- A_i coefficient pré-exponentiel
- n_i ordre de la réaction
- m_i masse de réactif i à l'instant t
- E_i énergie d'activation de la réaction i
- R constante des gaz parfaits
- T température à l'instant t

Pour modéliser ces étapes, le degré d'avancement de chaque réaction α_i est :

Eq. 2-31
$$\alpha_i = \frac{m_{i,0} - m_i(t)}{m_{i,0} - m_{i,f}}$$

Avec

- $m_i(t)$ masse de réactif i à l'instant t
- $m_{i,0}$ masse initiale de réactif i
- $m_{i,f}$ masse finale de réactif i

La vitesse de perte de masse $\frac{dm_i}{dt}$ s'exprime comme suit :

$$\text{Eq. 2-32} \quad \frac{dm_i}{dt} = v_i \frac{d\omega_i}{dt}$$

avec v_i le coefficient stœchiométrique de la réaction i .

Puis, en additionnant les dérivées de pertes de masse occasionnées de chacune des réactions, la dérivée de perte de masse totale mesurée est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Eq. 2-33} \quad \frac{dm_{tot}}{dt} = \sum_{i=1}^2 \frac{dm_i}{dt}$$

En combinant les équations donnant α_i Eq. 2-31 et sa dérivée Eq. 2-30, un système d'équations différentielles est obtenu. Ce système est résolu successivement pour chaque réaction, en utilisant un algorithme de Newton-Raphson. Ainsi, les α_i sont calculés.

La détermination des paramètres cinétiques de chaque réaction (A_i, E_i, n_i, v_i) est détaillée dans le Chapitre 3.

Comme la décomposition thermique prend place en deux étapes, la loi des mélanges est plus complexe que l'équation Eq. 2-25. En effet, les paramètres thermiques dépendent de deux variables d'avancement des réactions de décomposition (α_1, α_2). L'équation de la chaleur Eq. 2-28, valable pour une réaction de décomposition à une étape, prend alors la forme suivante Eq. 2-34 :

$$\text{Eq. 2-34} \quad \rho(\alpha_1, \alpha_2) C_p(\alpha_1, \alpha_2) \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_{11}(\alpha_1, \alpha_2) \frac{\partial T}{\partial x} \vec{x} + \lambda_{22}(\alpha_1, \alpha_2) \frac{\partial T}{\partial y} \vec{y} + \lambda_{22}(\alpha_1, \alpha_2) \frac{\partial T}{\partial z} \vec{z})$$

Les variables de décomposition (α_1, α_2) dépendent de la température. La dépendance de (λ, ρ, C_p) avec (α_1, α_2) s'exprime selon une loi des mélanges faisant intervenir les fractions volumiques de chaque composé intermédiaire.

Or, comme la dilatation n'est pas prise en compte, le changement de volume du solide suite à la décomposition thermique n'est pas modélisé. Ainsi, seule la fraction massique est capable de rendre compte des changements d'état du matériau. Elle est calculée par la perte de masse liée à la décomposition. Ainsi, les avancements des réactions renseignent sur la fraction massique et la loi des mélanges, qui est trouvée classiquement dans la littérature pour le cas monoréactionnel, et exprimée comme suit dans le présent mémoire pour le cas biréactionnel :

$$\text{Eq. 2-35} \quad P_{th}(\alpha_1, \alpha_2) = (1 - \alpha_1) P_{th,1} + \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_{2,max}} \right) P_{th,2} + \frac{\alpha_2}{\alpha_{2,max}} P_{th,3}$$

Avec P_{th} propriété thermique du matériau à un moment quelconque de la décomposition
 α_1 variable caractérisant la réaction 1
 $\alpha_1 = 0$ au début de la décomposition et $\alpha_1 = 1$ lorsque le matériau est dans l'état 2 (fin de réaction 1)
 α_2 variable caractérisant la réaction 2

$\alpha_2 = 0$ au début de la décomposition et $\alpha_2 = \alpha_2^{max}$ lorsque le matériau est décomposé
 α_2^m valeur de α_2 lorsque le matériau est complètement décomposé (fin de réaction 2)
 $\alpha_2^{max} = \nu_1$, coefficient stœchiométrique de la réaction 1
 $P_{th,i}$ propriété thermique du matériau dans l'état i , $i=1,2$ ou 3

Concernant la conductivité thermique, elle a une valeur assignée différente dans la direction des fibres $i=1$, dans la direction perpendiculaire aux fibres ($i=2$) et enfin, dans la direction transverse ($i=3$) :

Eq. 2-36

$$\lambda_{ii}(\alpha_1, \alpha_2) = (1 - \alpha_1)\lambda_{ii,1} + \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_2^{max}}\right)\lambda_{ii,2} + \frac{\alpha_2}{\alpha_2^{max}}\lambda_{ii,3}$$

Il est aisé de vérifier que pour $\alpha_1 = 0$, le matériau a les propriétés thermiques du matériau sain. Pour $\alpha_1 = 1$ et $\alpha_2 = 0$, le matériau est dans l'état intermédiaire 2. Pour $\alpha_1 = 1$ et $\alpha_2 = \alpha_2^{max}$, le matériau est dans l'état final. Le cas $\alpha_1 > 1$ ou $\alpha_2 > \alpha_2^{max}$ n'est pas possible.

Dans cette section 2 a été décrit de façon exhaustive le modèle adopté pour rendre compte de tous les couplages recensés dans la section 1. L'implémentation de ces équations dans le logiciel commercial de Modélisation par Eléments Finis (MEF) Abaqus® est décrite dans la section suivante.

3 Implémentation numérique

Les modèles décrits en parties 1 et 2 sont destinés à être utilisés dans un logiciel de calcul de structures. Le code ABAQUS est choisi car il permet une grande flexibilité pour introduire de nouveaux comportements (mécanique, thermique...) de matériaux ainsi que des couplages multiphysiques.

Quelques précisions de vocabulaire sont nécessaires concernant les sous-programmes mis au point par l'utilisateur et nommés par la suite :

UMAT	comportement mécanique du matériau
UMATHT	transferts de chaleur (du solide) (incompatible avec HETVAL)
FILM	transferts de chaleur par convection
USDFLD	sert à préciser la valeur de certaines variables dont d'autres dépendent. Cette dépendance est alors donnée par une tabulation faite dans le pré-processeur CAE directement
HETVAL	chaleur émise par une transformation chimique (incompatible avec une UMATHT)
DLOAD	calcul de la pression interne
DEPVAR	nombre de variables d'état dans les sous-routines (nombre renseigné dans cae directement)

3.1 Implémentations issues de la littérature

Assez peu d'études ayant pour objet le comportement au feu des matériaux composites, utilisent le logiciel de calcul par Éléments Finis Abaqus. Les UMAT sont généralement utilisées dans des cas de comportement non couplés, par exemple dans des cas où des endommagements mécaniques sont nombreux et complexes [10]. Quelques travaux semblables à l'étude de ce mémoire et implémentés grâce aux possibilités d'Abaqus peuvent cependant être cités.

Zhang [20] utilise ce code en modélisant le comportement thermo-mécanique du composite de façon visco-élastique et grâce à un mécanisme de décomposition à une étape. Il code une UMAT pour simuler le comportement mécanique et deux UMATHT, l'une étant destinée aux transferts de chaleur couplés à la décomposition et l'autre, au calcul de la pression générée par les gaz de décomposition, simulée comme étant une température supplémentaire. Comme deux UMATHT sont utilisées, deux maillages sont nécessaires lors du calcul.

Hu *et al.* [14] associent diverses sous-routines (HETVAL, USDFLD, FILM, DLOAD) afin de connaître le comportement mécanique d'un réservoir d'hydrogène en condition d'incendie. Le modèle mécanique utilise les critères de Hashin habituels déjà présents dans Abaqus (cas bidimensionnel) donc aucune UMAT n'est nécessaire : les contraintes à rupture dépendent de la décomposition thermique de la matrice et de la température et sont calculées dans une USDFLD. La pression interne du réservoir est dépendante de la température de l'hydrogène, elle est calculée dans DLOAD, et le calcul de la convection est effectué dans FILM. La chaleur produite par la réaction de décomposition de la matrice est calculée dans une sous-routine HETVAL. Le déroulement des calculs (voir Figure 60) est le suivant : les valeurs de départ des modules, de la masse volumique et des paramètres thermiques sont initialisées. Puis le chargement mécanique et thermique est imposé, ce qui permet de résoudre les équations de l'équilibre et de la chaleur. La température est ainsi actualisée, et sont effectués les calculs de la chaleur de décomposition de la matrice, de la masse volumique, de la convection interne au réservoir l'hydrogène (qui dépend de la température) et de la résistance du pli. La convection interne actualisée permet de calculer les contraintes dues à la pression du gaz. La résistance du matériau, comparée à la contrainte, permet de savoir si le matériau est rompu et si oui, selon quel mode. Cette implémentation est illustrée Figure 60 [14] :

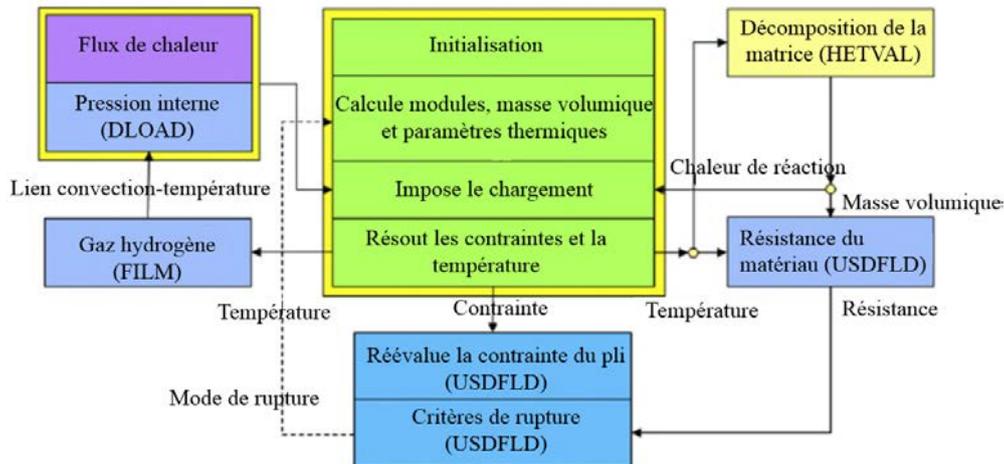


Figure 60 : Exemple d'une implémentation numérique pour un cas de couplages thermo-mécaniques [14]

Ces exemples permettent d'avoir une première idée de la façon dont l'implémentation peut être effectuée dans notre étude.

Dans le modèle présenté au sein de ce mémoire, les différences avec l'implémentation présentée dans le travail de Hu et al. [14] tiennent en plusieurs points :

- Un véritable modèle d'endommagement mécanique est utilisé dans le présent modèle, faisant appel à l'approche *Continuum Damage Mechanics*, et non à des critères de rupture. De plus, le calcul du délaminage et la présence d'une troisième dimension obligent à utiliser une UMAT pour le calcul des endommagements.
- La décomposition thermique est modélisée en deux étapes réactionnelles et non en une seule.

L'implémentation mise en place est explicitée dans la section 3.2 suivante.

3.2 Implémentation proposée

Comme cela est fait dans certaines études de la littérature, le comportement thermo-mécanique est pris en compte dans le code *via* l'utilisation de différents sous-programmes : UMAT, UMATHT et USDFLD. Dans une première partie (3.2.1) est décrit le contenu de l'UMAT, puis dans une seconde partie (3.2.2), celui de l'UMATHT en lien avec l'USDFLD.

3.2.1 *UMAT (comportement mécanique du matériau)*

Une UMAT peut être utilisée dans un modèle s'il est estimé que les outils préexistants ne permettent pas de rendre compte du comportement du matériau. Par exemple, la prise en compte de la tridimensionnalité dans un calcul fait appel à des endommagements de Hashin (comme dans cette étude), car ceux-ci sont limités aux éléments coques dans Abaqus. Lorsque le comportement du matériau comprend des endommagements i.e. un comportement non linéaire, dépendant de plusieurs variables et donc difficile à tabuler, une UMAT est nécessaire.

Le principe général de l'UMAT est de calculer les contraintes à partir des déformations. Pour cela, la démarche est la suivante :

- *Calcul des endommagements mécaniques*

Afin de pouvoir calculer les endommagements, les fonctions de charge sont testées. Pour cela, il est nécessaire de disposer des déformations équivalentes, qui dépendent de la déformation à rupture (elle-même variable avec la température) et de la déformation actualisée. Si le critère d'initiation est atteint,

alors l'endommagement est recalculé. Sinon, l'endommagement est égal à sa valeur à l'incrément précédent.

- *Calcul de l'endommagement dû à la décomposition thermique*

Au sein de l'UMAT, sont résolues les équations différentielles présentées en 2.3, par un algorithme de Newton-Raphson. Cela permet d'obtenir l'avancement de chaque réaction et de calculer l'endommagement dû à la décomposition thermique $d_{\text{déc}}$ grâce à l'avancement de la première réaction (grâce à la température de fin d'incrément).

- *Calcul des propriétés mécaniques et des contraintes*

Les modules élastiques ainsi que les coefficients de Poisson sont calculés en fonction de la température en fin d'incrément (i.e. mise à jour) et des endommagements mécaniques et/ou de décomposition thermique. Le tenseur de rigidité est ainsi construit, grâce aux modules et coefficients de Poisson. Puis les contraintes sont chiffrées en prenant les déformations mises à jour et le tenseur de rigidité. Enfin, la matrice tangente est évaluée, prise égale à la matrice d'élasticité endommagée.

Toutes les variables nécessaires sont stockées dans des espaces mémoires appelés STATEV (STATE Variables) et peuvent ainsi être visualisées dans les fichiers résultats finaux et transmis à d'autres sous-programmes, comme l'UMATHHT et l'USDFLD, sous-routines utilisées ici. Les variables d'état stockées dans l'UMAT sont entre autres les endommagements mécaniques et de décomposition thermique, ainsi que les avancements des réactions.

3.2.2 UMATHT (comportement thermique du matériau)

Une UMATHT contient les termes nécessaires à la résolution de l'équation de la chaleur. Grâce aux avancements des réactions calculés dans l'UMAT (et transmis par le biais de STATEV) et à la température de début d'incrément, la capacité thermique, la masse volumique et la conductivité sont calculées par une loi des mélanges (cf. paragraphe 2.2). Le vecteur flux de chaleur et l'énergie interne du matériau sont calculés en tenant compte de la capacité thermique et de la conductivité. Or, la masse volumique ne peut pas être communiquée directement à partir de l'UMATHHT. Elle doit être renseignée dans le pré-processeur CAE, ce qui peut être fait sous forme de tabulation. Ainsi, pour que le code prenne en compte la variation de masse volumique avec la décomposition thermique, la masse volumique est calculée dans l'UMATHHT, stockée dans une STATEV puis transmise à une sous-routine USDFLD. Celle-ci permet de définir une variable champ (FIELD) « masse volumique ». La masse volumique renseignée directement dans CAE est alors tabulée comme étant égale à ce champ. Grâce à la prise en compte de ces éléments renseignés dans l'UMATHHT, l'équation de la chaleur est résolue et la température mise à jour. Cette température mise à jour est alors communiquée et prise en compte en retour dans l'UMAT. Ainsi, la température en début d'incrément est utilisée dans l'UMATHHT, qui calcule l'incrément de température, et cette température mise à jour est retransmise à l'UMAT. Donc au sein de l'UMAT, les valeurs des propriétés dépendant de la température et de la décomposition thermique, elles prennent en compte la température en fin d'incrément après qu'elle a été mise à jour dans l'UMATHHT.

L'ensemble des paramètres du modèle est déterminé au chapitre 3 et la validité de l'approche, testée dans les chapitres 3 et 4.

4 Conclusion du chapitre 2

Sont détaillées au sein de ce chapitre les différentes théories utilisées dans la modélisation globale, ainsi que l'utilisation des outils éléments finis.

Pour cela, en première partie sont tout d'abord recensés les couplages pouvant exister entre endommagement mécanique, transferts de chaleur et décomposition thermique. Ceux qui sont sélectionnés sont les couplages de premier ordre : influence de la décomposition thermique sur les transferts de chaleur et sur les propriétés mécaniques, influence de la température sur la décomposition thermique, les propriétés mécaniques et thermiques et prise en compte de l'endommagement mécanique sans décomposition thermique.

Puis, en deuxième partie, est tout d'abord présentée la façon dont les sollicitations thermo-mécaniques couplées sont mises en équation dans la littérature. Les études se forgent sur des analyses empiriques où l'influence de la décomposition thermique et des transferts de chaleur sur le comportement mécanique ne sont pas distinguées. En effet, celles-ci sont déterminées en même temps. Puis la modélisation mise en place dans ce mémoire est décrite, pour chacun des domaines en présence, à savoir transferts de chaleur, décomposition thermique et loi de comportement mécanique. Le choix est fait de rendre compte de façon relativement simple des transferts de chaleur et de la décomposition thermique, et ce afin de réduire les temps de calcul. Concernant la décomposition thermique, elle est résolue par un mécanisme cinétique à deux étapes successives. Le fait d'avoir un mécanisme cinétique à plusieurs étapes est une nouveauté dans le domaine de la modélisation couplée thermomécanique, puisque habituellement, la perte de masse est représentée de façon globale par une seule variable, le taux de réaction [50]. Ce mécanisme cinétique permet de mieux rendre compte des différents états physiques par lesquels passe le matériau et de calculer les paramètres thermiques de façon plus précise. Ces derniers dépendent de la température et de l'état de décomposition du matériau, ce qui est une approche habituellement adoptée dans le domaine de la modélisation de la décomposition thermique [118]. Enfin, la loi de comportement mécanique choisie est construite sur des critères de Hashin en déformation et utilise la *Continuum Damage Mechanics*. Au sein de ce modèle, quatre types d'endommagements sont représentés : rupture des fibres, décohésion de l'interface fibre-matrice, délaminage et fissuration matricielle. Il est à noter que l'utilisation de variables internes d'endommagement, calculées à chaque instant *via* la *Continuum Damage Mechanics*, est nouvelle dans un calcul couplant sollicitation thermique et mécanique [119], puisque l'approche adoptée dans la plupart des travaux est la *Progressive Failure Analysis* et ce pour des questions de facilité d'implémentation et de simplicité [14]. En particulier, il est à noter que l'état de décomposition thermique du matériau est traité comme un endommagement supplémentaire, *via* un effet direct sur les contraintes, et ce, de façon irréversible. Cette façon de rendre compte de l'influence de la décomposition thermique sur l'abattement des propriétés mécaniques du matériau est innovante. Elle se manifeste particulièrement lors de l'étude des propriétés du matériau après exposition au feu, puisque lors des calculs couplés, c'est l'influence de la transition vitreuse de la matrice qui prédomine.

Enfin, le chapitre se conclut par la présentation détaillée de l'implémentation numérique mise au point au sein du code de calculs Eléments Finis Abaqus. Pour ce faire, différents sous-programmes sont utilisés.

- Une UMAT rendant compte du comportement mécanique du matériau, lieu de calcul des contraintes *via* les endommagements mécaniques et de décomposition thermique.
- Une UMATHT afin de calculer les différents paramètres thermiques dépendant de la température et des états d'avancement des deux réactions, et de résoudre ainsi l'équation de la chaleur.
- Une USDFLD afin de transmettre la valeur de la masse volumique *via* une tabulation.

Le calcul des propriétés mécaniques est basé sur la température en fin d'incrément, mise à jour après la résolution de l'équation de la chaleur.

Afin de tester la robustesse de ce modèle, sa validation est détaillée dans le chapitre 3, aussi bien sur le plan de la loi de comportement mécanique, que sur le plan des transferts de chaleur et de la décomposition thermique.

CHAPITRE 3 :

*Simulation du comportement couplé du matériau à
l'échelle de l'éprouvette*

1 Introduction

Au sein du chapitre 2 sont recensés les couplages ayant lieu lors de sollicitations à la fois thermiques et mécaniques. Les plus importants sont sélectionnés afin de proposer une nouvelle approche, par comparaison aux approches complètement couplées existantes, et dont les points forts et les lacunes sont identifiés. Puis le modèle développé dans ce mémoire est décrit, ainsi que son implémentation dans le logiciel commercial de calcul par Eléments Finis Abaqus. Les hypothèses simplificatrices y sont détaillées, ainsi que les équations mises en place pour chacun des sous-modèles utilisés, à savoir la loi de comportement mécanique, les transferts de chaleur et la décomposition thermique. Les sous-modèles choisis sont alors les suivants :

- La loi de comportement mécanique choisie est élasto-endommageable.
- La décomposition thermique est représentée par deux réactions cinétiques successives.
- Les paramètres thermiques sont issus d'une loi des mélanges représentant l'état du matériau en cours de décomposition.

L'application finale de ce modèle couplé est de prévoir la tenue au feu de structures complexes, mais il n'est pas facile de différencier tous les phénomènes en jeu (mécaniques, transferts de chaleur et décomposition thermique) à l'échelle métrique d'une structure. L'échelle de l'éprouvette, par sa plus grande simplicité et sa possibilité d'isoler les mécanismes d'endommagement en fonction de la stratification, paraît plus adaptée à une phase d'identification de paramètres.

Le présent Chapitre 3 est ainsi consacré à l'identification des paramètres nécessaires au modèle. Plusieurs études paramétriques sont menées, comme suit :

- Le préambule précise les études réalisées dans le projet FireComp, dont la plupart des résultats expérimentaux présentés dans ce mémoire sont issus.
- Dans la première partie, sont identifiés les paramètres permettant de calculer les variables d'endommagement mécaniques à différentes températures, constantes et inférieures à celle de la décomposition thermique. Seul le comportement mécanique est traité dans cette partie.
- Dans la seconde partie, sont identifiés les paramètres de décomposition thermique et de transferts de chaleur nécessaires à la mise en place du modèle couplé, i.e. les paramètres du mécanisme cinétique et les paramètres thermiques.
- Dans la dernière partie, sont validées les approches adoptées dans les sections précédentes, notamment en couplant entièrement décomposition thermique du matériau, endommagement mécanique et transferts de chaleur, à l'échelle de l'éprouvette. Ce couplage est mis en place lors de tractions après décomposition thermique et des calculs entièrement couplés.

2 Préambule sur le projet FireComp

Les résultats expérimentaux grâce auxquels les paramètres sont identifiés et les calculs comparés dans ce chapitre 3, ont été obtenus dans le cadre du projet européen FireComp⁹, qui a rapproché des partenaires à l'expertise complémentaire (un intégrateur de la technologie de l'hydrogène comprimé, un fabricant de réservoir, un acteur de la certification, des experts des risques industriels et des spécialistes de la caractérisation expérimentale et de la simulation en thermique et en mécanique). Les résultats sont consultables dans la littérature [22], [120], [94], [121]. Le projet a pour objectif de mieux comprendre le comportement d'un matériau composite bobiné carbone-époxy constituant l'enveloppe externe de certains réservoirs d'hydrogène de type IV. Ces réservoirs sont destinés à contenir de l'hydrogène sous haute pression. Dans le cadre de la sécurité des personnes, leur comportement doit être étudié en cas d'incendie et tout d'abord, à l'échelle de l'éprouvette. Pour cela, des éprouvettes de composite sont extraites de structures bobinées. Différents empilements sont étudiés afin de séparer les mécanismes d'endommagement et de rupture auxquels le composite présent dans le réservoir entier est soumis. Les empilements étudiés ici sont les suivants :

Notation	Empilement
[90 ₆]	six plis à 90°
[90 ₂ , ±12 ₂]	deux plis à 90°, puis deux fois la séquence ±12°
[±45 ₃]	trois fois la séquence ±45°
[90, ±45, 90, ±12]	un pli à 90°, puis une séquence ±45°, un pli à 90°, et une séquence ±12°

Tableau 6 : Correspondance des empilements et des notations des éprouvettes utilisées

Les éprouvettes d'empilement [90, ±45, 90, ±12] sont appelées « quasi-isotropes ».

Les échantillons sont des parallélépipèdes de longueur 300mm et de largeur 25mm. Ils ont découpés dans des cylindres bobinés de diamètre 1100mm et de longueur 11600mm. L'angle évoqué dans les empilements ci-dessus est mesuré entre l'orientation des fibres et l'axe de l'échantillon. La Figure 61 illustre l'exemple d'une éprouvette quasi-isotrope utilisée dans les essais FireComp :



Figure 61 : Epreuve quasi-isotrope vue de dessus

Les essais effectués dans le cadre du projet sont les suivants :

- A température constante [22], sont pratiquées des tractions monotones des éprouvettes. Les températures sont 20°C, 50°C, 80°C et 150°C. Le but de ces essais est de comprendre le comportement du matériau dans des conditions ambiantes (20°C) et à des températures situées de part et d'autre de la transition vitreuse (qui a lieu à 108°C pour la matrice époxy de l'étude [22]). Cela permet notamment de chiffrer la baisse de la contrainte à rupture et du module élastique avec la température. Seules les éprouvettes [90₂, ±12₂] ne sont pas étudiées en traction à des températures supérieures à 20°C, du fait de leur trop grande rigidité. A la place, elles sont soumises à des essais de flexion trois points.
- Les éprouvettes sont placées en cône calorimètre à différents éclaircissements énergétiques pendant différentes durées [22]. Leur inflammation sous air est étudiée et la masse des éprouvettes est relevée seulement en fin d'exposition. Suite à cette agression thermique en cône calorimètre, une traction monotone à froid dans le sens de la longueur est réalisée. Les conditions d'exposition sont présentées Figure 62 :

⁹ www.firecomp.info : projet FireComp convention de financement n°325329

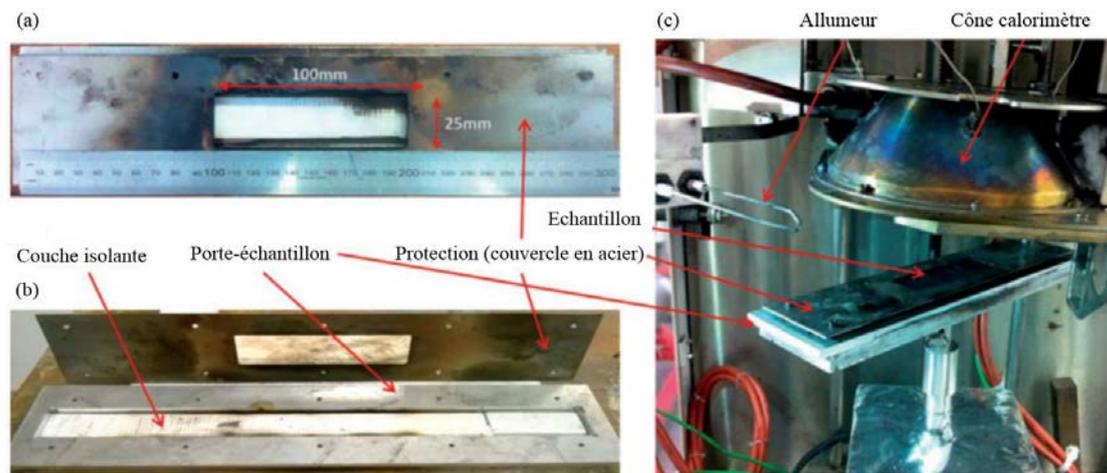


Figure 62 : Conditions d'exposition au cône calorimètre des éprouvettes [22] : (a) et (b) : Porte-échantillon spécifique utilisé pour n'exposer qu'une longueur de 100mm au cône calorimètre, (c) Position du porte-échantillon

Les essais à température constante et en cône calorimètre ont été effectués à l'Institut Pprime et servent de base expérimentale pour fixer les paramètres mécaniques (partie 3), thermiques et cinétiques (partie 4) de ce mémoire.

D'autres essais sont effectués et utilisés dans ce mémoire :

- A l'Université d'Edimbourg, des éprouvettes de forme carrée, épaisses (29mm d'épaisseur), et non sujettes à inflammation car placées sous azote ont été soumises à un éclairement énergétique de 10 et de 30kW/m². Leur masse est relevée tout au long de l'essai, ainsi que la température à différentes épaisseurs. Le but est de déterminer les paramètres thermiques du matériau composite pendant un temps long, durant lequel il se décompose [42].
- Au LEMTA (Nancy) [94], sont étudiées les propriétés radiatives du composite carbone-époxy de l'étude, ainsi que le flux de chaleur émis par la flamme parfois présente sous cône calorimètre [120].

3 Identification des paramètres de la loi de comportement mécanique

Dans cette partie est étudié le comportement mécanique du matériau à l'échelle de l'éprouvette dans le cas où sa température est constante et homogène, inférieure à la température de décomposition thermique du matériau. Cette configuration isotherme permet de s'affranchir des mécanismes de transferts de chaleur, de ne pas avoir de décomposition thermique et de ne traiter que le comportement mécanique.

La loi de comportement mécanique étant présentée au sein du chapitre 2, les paramètres associés sont identifiés pour chacun des endommagements mécaniques dans cette partie du chapitre 3.

Pour ce faire, certains résultats issus du projet FireComp [22] sont exploités. La sollicitation des plis des éprouvettes selon différentes orientations permet de découpler les endommagements, afin de déterminer les modules élastiques et les paramètres d'endommagement. Ainsi, les empilements étudiés des éprouvettes sont les suivants (avec les notations du Tableau 6) :

- $[90_6]$ pour l'identification de la décohésion d'interface fibre-matrice :



Figure 63 : Observation de la décohésion d'interface fibre-matrice sur une éprouvette $[90_6]$ [22]

- $[90_2, \pm 12_2]$ pour l'identification du délaminage.
- $[\pm 45_3]$ pour l'identification de la fissuration matricielle :



Figure 64 : Observation de la fissuration matricielle sur une éprouvette $[\pm 45_3]$ [1]

- quasi-isotrope $[90, \pm 45, 90, \pm 12]$ pour la validation des paramètres identifiés sur les séquences précédentes :



Figure 65 : Observation du délaminage sur une éprouvette quasi-isotrope [1]

L'identification de la rupture des fibres est modélisée sur des éprouvettes $[0_6]$ à partir des données fournies par le fabricant et d'observations expérimentales, mais non d'essais de traction directement car la capacité des machines de traction du laboratoire est limitée (cf. 3.1.1).

L'identification est réalisée en comparant les courbes de traction réalisée sur ces éprouvettes à des simulations par éléments finis des mêmes essais. Au niveau du calcul par éléments finis, l'éprouvette est un parallélépipède rectangle formé de plusieurs couches représentant les plis. Chacun des plis est doté d'une orientation locale précisée dans l'interface utilisateur d'Abaqus, ainsi que d'une épaisseur égale à celle ayant été mesurée expérimentalement. Cette orientation détermine le comportement mécanique du pli. La Figure 66 et le Tableau 7 présentent respectivement les nomenclatures des côtes et les dimensions d'une éprouvette :

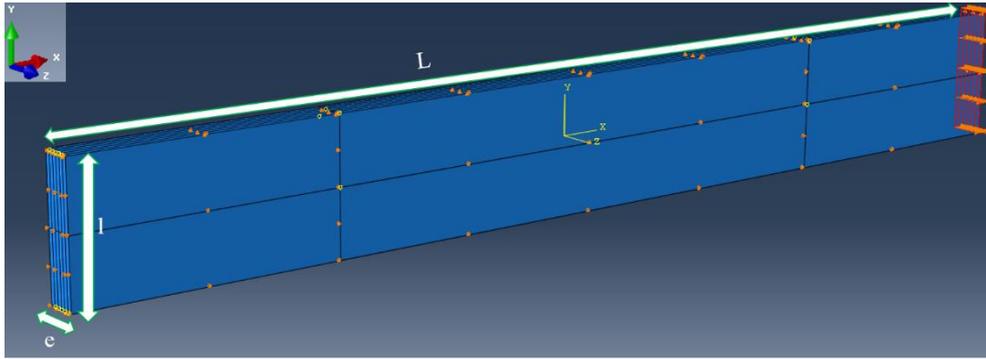


Figure 66 : Vue schématique d'une éprouvette $[\pm 45_3]$ utilisée (déplacement en flèches orange), nomenclature des dimensions

Les dimensions des éprouvettes et l'épaisseur des plis sont donnés Tableau 7 :

Empilement	L (mm)	l (mm)	e (mm)	Epaisseur moyenne des plis (mm)
$[90_6]$	300	25.29	4.8	0.8
$[90_2, \pm 12_2]$	300	25.73	6.92	1.15
$[\pm 45_3]$	300	25.5	6.35	1.06
$[90, \pm 45, 90, \pm 12]$	300	25.44	5.81	0.81/1/1/0.8/1.1/1.1

Tableau 7 : Dimensions des éprouvettes selon leur empilement (essais et simulations) et épaisseur des plis

Par ailleurs, dans tous les calculs, les conditions aux limites en déplacement sont les suivantes (Figure 67) :

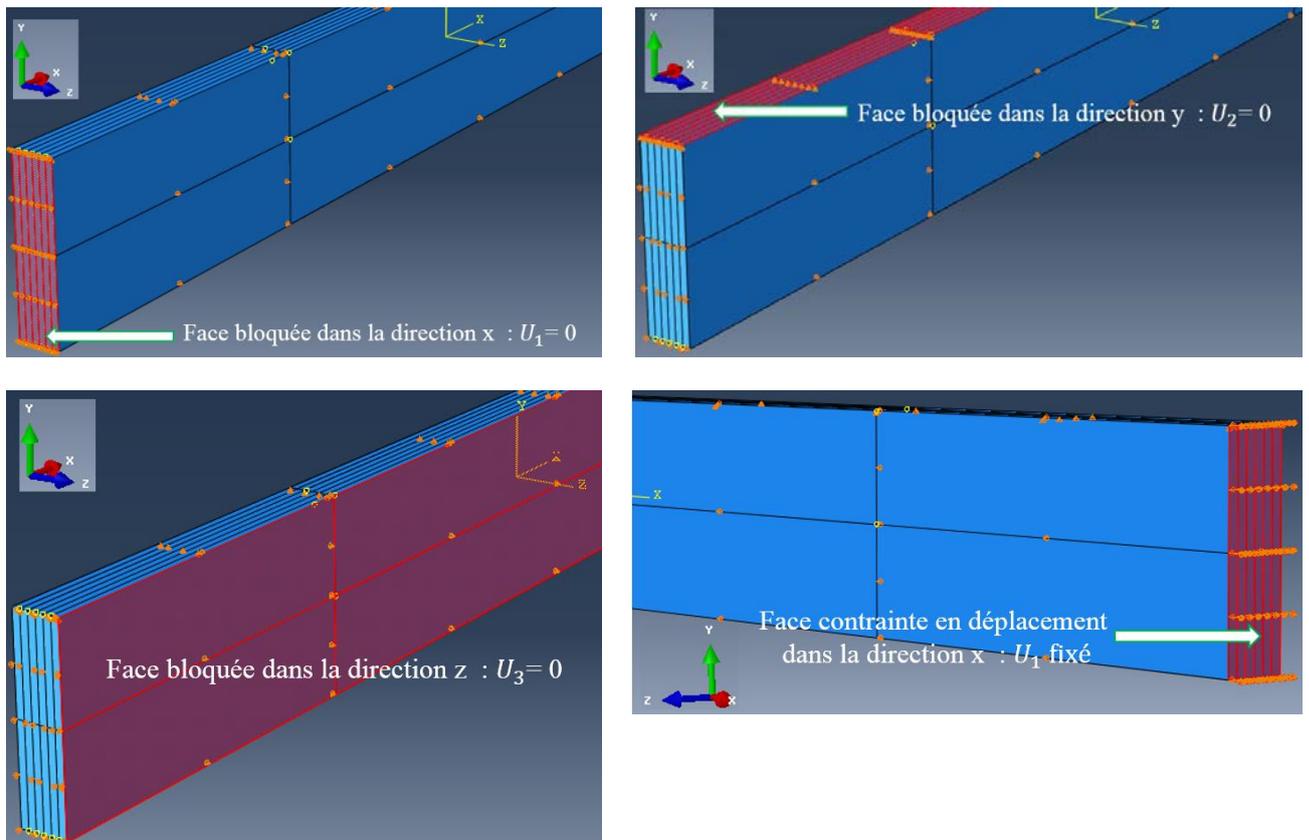


Figure 67 : Conditions aux limites en déplacement d'une éprouvette type

Trois des faces de l'éprouvette ont leur déplacement bloqué dans la direction normale, l'une des faces est sujette à un déplacement. Chacun des calculs en traction monotone est donc effectué à déplacement imposé, comme illustré sur la Figure 67.

Tout d'abord sont identifiés les paramètres pour quatre températures (20°C, 50°C, 80°C et 150°C) et pour chacun des endommagements en 3.1. Puis, ces paramètres sont validés sur les éprouvettes quasi-isotropes en 3.2.

3.1 Identification des paramètres mécaniques

Les paramètres identifiés entrant dans les formulations de la loi de comportement mécanique sont les suivants :

- Les modules élastiques E_i .
- Pour chaque variable d'endommagement, les paramètres présents dans l'expression de son critère d'initiation et de sa loi d'évolution.

Le critère d'initiation et la loi d'évolution des endommagements fragiles ont, pour chacun d'eux, la même formulation générale. Les paramètres à déterminer sont donc la déformation pour laquelle l'endommagement s'initie, celle pour laquelle il est maximal, ainsi que la régularisation visqueuse. La notation adoptée est la suivante (Tableau 8) :

Déformation à l'initiation de l'endommagement	ε_i
Déformation pour un endommagement maximal	ε_f
Régularisation visqueuse	η

Tableau 8 : Notations adoptées pour les paramètres mécaniques

Pour l'endommagement diffus par fissuration matricielle, d'autres paramètres sont également présents et ils sont rappelés en 3.1.4.

Par ailleurs, ces paramètres varient avec la température. Ils sont identifiés pour chacun des endommagements grâce aux courbes expérimentales puis ajustés par comparaison avec les résultats des calculs obtenus. Les paramètres sont présentés ainsi que les courbes contraintes-déformations macroscopiques obtenues, éventuellement comparées aux résultats expérimentaux.

Le maillage correspondant aux calculs purement mécaniques est présenté sur les Figure 68 et Figure 69. Il correspond au maillage de la partie utile de l'éprouvette. Dans la longueur (axe longitudinal), les mailles ont une taille de 2*2mm² et dans l'épaisseur, elles ont une taille d'approximativement 2*1mm². L'épaisseur de la maille dans la direction z est égale à celle du pli, qui dépend du type d'éprouvette. Les éléments utilisés sont de type C3D8T, i.e. de type linéaire tridimensionnel à 8 nœuds couplant température et déplacement. Cette épaisseur suffit à rendre compte des contraintes mécaniques dans chaque pli car une épaisseur de maille correspond à un pli.

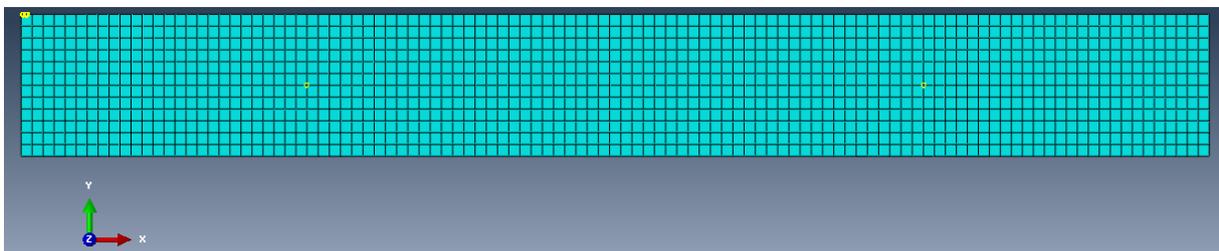


Figure 68 : Maillage d'une éprouvette, plan x-y de face, pour le calcul mécanique



Figure 69 : Maillage d'une éprouvette, plan z-x de face, pour un chargement mécanique

Pour chacun des calculs ci-dessous, le résultat est présenté sous la forme d'une courbe donnant la contrainte axiale σ_{ax} en fonction de la déformation axiale. La contrainte axiale doit être comprise ici

non pas comme une grandeur locale mais comme la résultante des efforts appliqués sur la face sur laquelle est appliqué le déplacement (Figure 70) :

$$\text{Eq. 3-1} \quad \sigma_{ax} = \frac{R_{f,1}}{S}$$

Avec $R_{f,1}$ force résultante selon la direction x (axe de traction) sur la surface S
 S section de l'éprouvette (repérée en rouge sur la Figure 70)

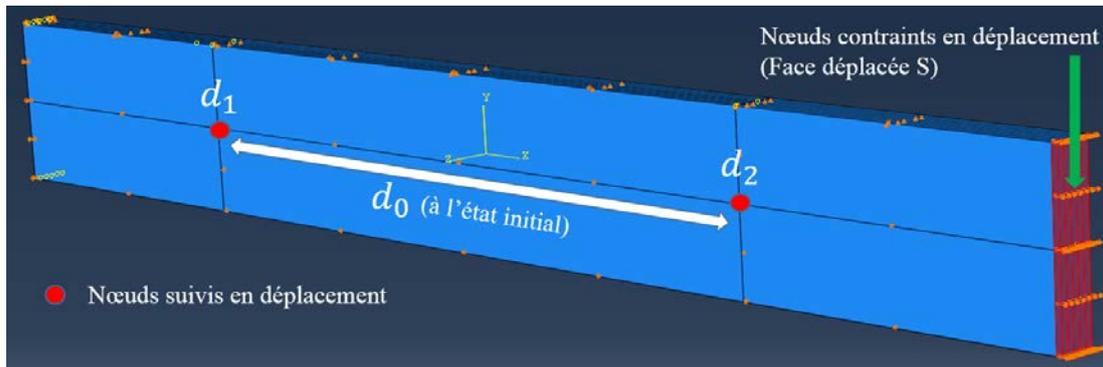


Figure 70 : Exemple d'une éprouvette modélisée et marqueurs pour suivre le déplacement, calculer la contrainte globale et la déformation macroscopique

La déformation globale ε_{ax} (ou macroscopique) est calculée comme suit :

$$\text{Eq. 3-2} \quad \varepsilon_{ax} = \frac{d_2 - d_1}{d_0}$$

Avec d_2 déplacement du nœud 2
 d_1 déplacement du nœud 1
 d_0 distance initiale séparant les nœuds 1 et 2

La déformation est donc suivie grâce aux déplacements de deux marqueurs (espacés de 11cm au début de la simulation), comme l'illustre la Figure 70. Cette définition est choisie pour être cohérente avec la méthode expérimentale de mesure de la déformation par vidéotraction [22].

3.1.1 Endommagement du composite par rupture des fibres

Du fait du module de Young élevé des fibres de carbone et des capacités limitées des moyens d'essai, aucune traction sur des échantillons orientés à 0° n'a pu être effectuée en laboratoire. En revanche, le fabricant de fibres donne les particularités suivantes (Tableau 9) [51] :

Module de Young	230GPa
Déformation à rupture	2.1%
Contrainte à rupture	4900MPa

Tableau 9 : Propriétés mécaniques des fibres de carbone à température ambiante [51]

Dans leur direction, il est considéré que seules les fibres sont responsables de la tenue du matériau en traction, car les propriétés mécaniques de la matrice sont négligeables par rapport à celles des fibres [22]. Les propriétés du composite carbone-époxy correspondant sont estimées comme suit par le fabricant (Tableau 10) pour une matrice réticulée à 180°C [51] :

Module de Young	135GPa
Déformation à rupture	1.7 %

Contrainte à rupture	2450MPa
----------------------	---------

Tableau 10 : Propriétés mécaniques du composite à température ambiante pour un taux volumique de fibres de 60% et sans aucune porosité [51]

Les données du Tableau 10 sont valables pour un matériau composite sans aucun défaut de fabrication et avec un taux volumique de fibres donné de 60%. Une étude a été réalisée sur les échantillons considérés dans cette étude par le laboratoire des Mines Paris et il est constaté expérimentalement, lors d'observations du composite, que le taux de porosité moyen conduit à une contrainte à rupture de 2131MPa. Le Tableau 11 renseigne les propriétés mécaniques du composite ainsi modifiées [51] :

Module élastique	125GPa
Déformation à rupture	1.7 %
Contrainte à rupture	2131MPa

Tableau 11 : Propriétés mécaniques du composite à température ambiante retenues pour le matériau de l'étude [51]

Ainsi, à température ambiante, la simulation de la traction sur une éprouvette orientée à 0° est présentée Figure 71 :

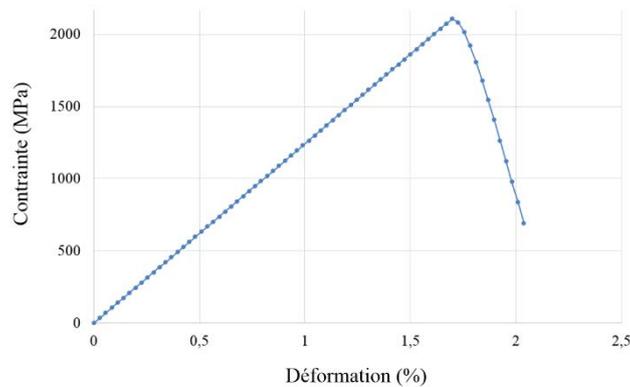


Figure 71 : Simulation de la traction à 20°C d'une éprouvette orientée à 0°

Dès que la déformation macroscopique dépasse 1.7%, l'évolution de l'endommagement provoque un adoucissement. Cette décroissance est voulue rapide afin de retranscrire le caractère fragile de la rupture des fibres. Tous les paramètres, excepté le module de Young, restent constants avec la température. La baisse du module du composite dans la direction des fibres est estimée à 20% entre 20°C à 150°C, ce qui est dû au passage de la transition vitreuse subie par la matrice vers 108°C [59] (Tableau 12) :

T	20°C	150°C
E ₁ (GPa)	125	100

Tableau 12 : Module élastique du composite dans la direction des fibres à 20°C et 150°C [51]

Les paramètres contrôlant l'évolution de l'endommagement dans la direction des fibres sont les suivants (Tableau 13) :

ε_i %	1.7
ε_f %	2.125
η (/s)	1/60

Tableau 13 : Paramètres retenus pour la rupture des fibres

La valeur du paramètre de régularisation η a été choisie de sorte à assurer la convergence du calcul tout en limitant l'effet de la viscosité sur la réponse mécanique.

3.1.2 Endommagement par décohésion de l'interface fibre-matrice

Cet endommagement est identifié à partir des éprouvettes de composite dont les plis sont orientés à 90°. L'exemple de la simulation de la traction à 20°C est montré Figure 72 :

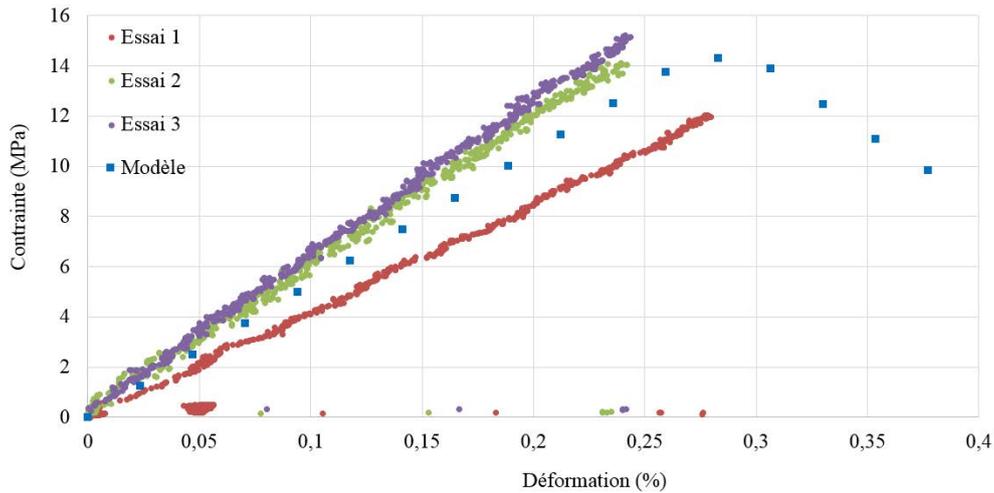


Figure 72 : Traction d'une éprouvette orientée à 90° à température ambiante ; essais et simulation

La Figure 72 présente les différents résultats expérimentaux obtenus en traction, ainsi que la simulation, à 20°C, avec les paramètres mécaniques des Tableau 14 et Tableau 15. Il est à noter qu'une forte dispersion expérimentale est constatée. Ce sont les propriétés de la matrice¹⁰ qui sont observées sur ce type d'échantillons. La déformation à rupture de la matrice, environ 0.25%, est faible comparée à celle des fibres de carbone (cf. Tableau 13). Il est choisi d'attribuer à cette matrice une déformation à rupture égale à 0.265% pour une contrainte à rupture de 14MPa, afin de correspondre à une moyenne des résultats expérimentaux. Pour des températures plus élevées, le comportement en traction des échantillons [90₆] présente le même caractère, l'identification procède donc du même principe. Le lecteur pourra se référer à l'annexe 7.1 pour les courbes de traction et simulations à 50°C, 80°C et 150°C des échantillons [90₆]. Etant donnée la fragilité de cet endommagement, la régularisation visqueuse a une grande importance pour permettre la convergence du calcul, et en particulier lorsque cet endommagement sera associé à d'autres. Les modules élastiques sont présentés Tableau 14 :

Température	20°C	50°C	80°C	150°C
E_2 (MPa)	5330	5038	4876	320

Tableau 14 : Module élastique dans la direction transverse de 20°C à 150°C

Le Tableau 14 montre bien la baisse du module dans la direction transverse, en particulier de 80°C à 150°C. Cette baisse est due à la transition vitreuse subie par la matrice.

Enfin, les paramètres choisis pour l'endommagement d'interface sont présentés dans le Tableau 15 :

Température	20°C	50°C	80°C	150°C
ε_i %	0.265	0.24	0.245	0.56
ε_f %	$1.25\varepsilon_i$	$1.25\varepsilon_i$	$1.25\varepsilon_i$	$1.25\varepsilon_i$
η (/s)	0.08	0.08	0.08	0.08

Tableau 15 : Paramètres retenus pour l'endommagement d'interface fibre-matrice de 20°C à 150°C

Le Tableau 15 met en évidence le fait que la rupture survient à une déformation plus élevée lorsque la température de transition vitreuse est dépassée, puisque la déformation à rupture passe de 0.25% à 0.56%. Associée à la baisse du module, cette augmentation traduit le fait que le comportement de la matrice devient plus visqueux avec la transition vitreuse.

¹⁰ ou plus précisément de l'interface fibre-matrice

3.1.3 Endommagement par délaminage

Les paramètres de cet endommagement étant déterminés pour les éprouvettes orientées à $\pm 12^\circ$, les résultats des calculs et des essais en traction pratiqués sur ces éprouvettes sont présentés Figure 73 :

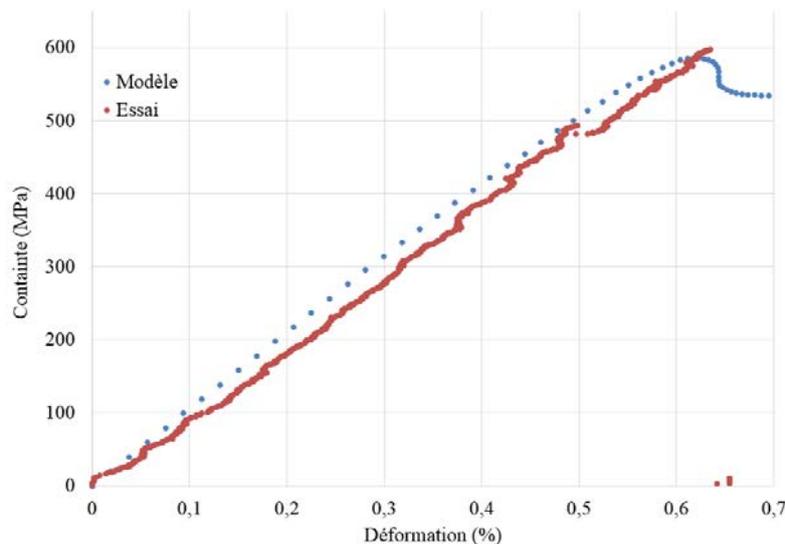


Figure 73 : Essai et simulation de la traction à 20°C d'une éprouvette $\pm 12^\circ$

En raison de la capacité limitée des moyens d'essais, aucune traction n'a été réalisée dans le cadre du projet FireComp pour les éprouvettes $\pm 12^\circ$ pour des températures supérieures à 20°C. Afin de déterminer les paramètres d'endommagement au-delà de l'ambiante, on suppose que les mécanismes de délaminage (décohésion entre plis) sont similaires à ceux de la décohésion fibre/matrice. L'évolution des paramètres en fonction de la température donnée Tableau 16 est donc du même ordre que celle consignée dans le Tableau 15 :

Température	20°C	50°C	80°C	150°C
ε_i %	0.4	0.36	0.367	0.84
ε_f %	0.8	0.72	0.734	1.68
η (/s)	0.08	0.08	0.08	0.08

Tableau 16 : Paramètres retenus pour la rupture en délaminage

Les courbes contrainte-déformation à 50°C, 80°C et 150°C des éprouvettes orientées à $\pm 12^\circ$ sont consultables en annexe 7.2.

3.1.4 Endommagement par fissuration matricielle

L'endommagement par fissuration matricielle, seul endommagement progressif et diffus du modèle, est identifié grâce à des essais en traction effectués sur des éprouvettes orientées à $\pm 45^\circ$. L'exemple de la traction à 20°C est donné Figure 74 :

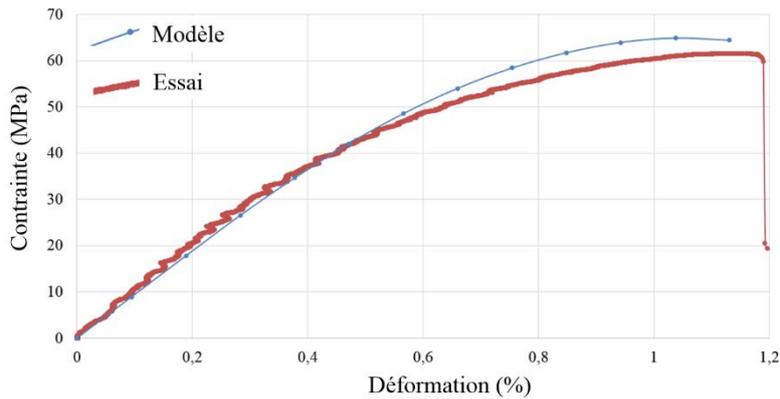


Figure 74 : Traction à 20°C d'une éprouvette orientée à $\pm 45^\circ$: essai [22] et simulation

Les courbes contraintes-déformations à 50°C, 80°C et 150°C des éprouvettes orientées à $\pm 45^\circ$ sont consultables en annexe 7.3. Les modules élastiques en cisaillement dans le plan et hors-plan sont présentés Tableau 17 :

Température	20°C	50°C	80°C	150°C
G_{13}, G_{12} (MPa)	4800	4176	3050	150
G_{23} (MPa)	2324	2088	1925	75

Tableau 17 : Module du composite en cisaillement à différentes températures

Les paramètres retenus pour l'endommagement par fissuration matricielle sont les suivants (Tableau 18). Pour rappel, ces notations sont présentées au sein du chapitre 2.

Température	20°C	50°C	80°C	150°C
C_1^v	0.01	0.01	0.008	0.02
C_2^v	10	10	10	10
ε_{12}^i	0.00083183	0.001	0.000755034	0.006654
n	2	2	2	2
D_{\max}	0.8	0.8	0.8	0.8

Tableau 18 : Paramètres retenus pour la fissuration matricielle

3.2 Traction sur les éprouvettes quasi-isotropes.

Chacun des essais de traction sur les éprouvettes étudiées dans les paragraphes précédents mettent en jeu un unique mécanisme d'endommagement. Ils permettent ainsi d'identifier les endommagements élémentaires. Comme les éprouvettes quasi-isotropes comportent des plis orientés à 90° , $\pm 12^\circ$ et $\pm 45^\circ$, lors de leur traction, plusieurs sortes d'endommagements vont faire leur apparition. D'après les observations expérimentales [22], les plis orientés à 90° subissent en premier un endommagement de décohésion d'interface puis les autres plis reprennent le chargement. Finalement, c'est le délaminage qui est à l'origine de la ruine de l'éprouvette. A 20°C, les simulations donnent les résultats de la Figure 75 :

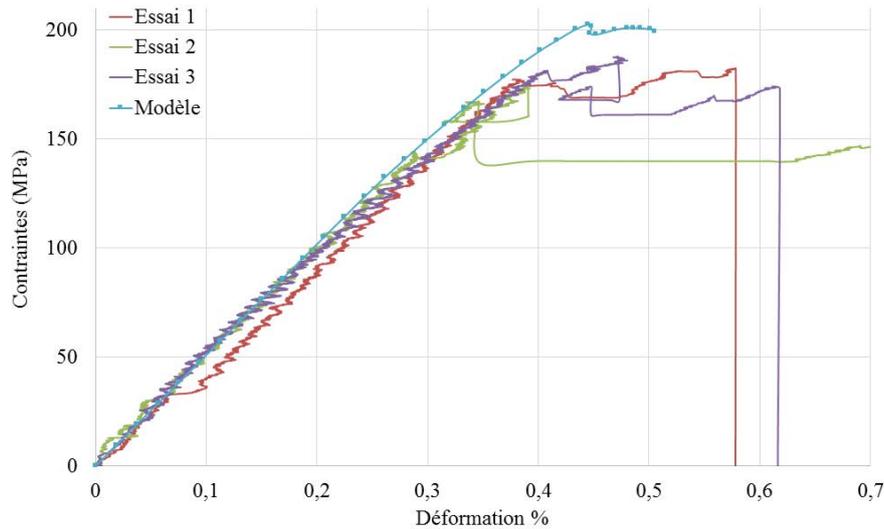


Figure 75 : Traction d'une éprouvette quasi-isotrope à 20°C : essais [22] et simulation

Les contraintes maximales expérimentales et modélisées sont comparées pour les autres températures concernées Tableau 19. Les courbes contraintes-déformations à 50°C, 80°C et 150°C sont consultables en annexe 7.4.

Température	σ_{max} Résultat expérimental	σ_{max} Résultats du modèle
20°C	182 ±6.7MPa	202MPa
50°C	172 ±2.2MPa	161.4MPa
80°C	138±12MPa	119MPa
150°C	22±4.5MPa	33MPa

Tableau 19 : Résultats des tractions expérimentales et simulées pour les éprouvettes quasi-isotropes

D'après la Figure 75, le Tableau 19, et l'annexe 7.4, les constats suivants peuvent être faits :

- La rigidité de l'éprouvette semble souvent légèrement surestimée par le modèle par rapport aux résultats expérimentaux [22].
- La contrainte maximale et la déformation maximale sont correctement estimées.

Les écarts constatés peuvent être expliqués par la façon dont les paramètres permettant de calculer l'endommagement par délaminage sont déterminés. De plus, une difficulté supplémentaire est la différence de propagation de l'endommagement par délaminage selon l'empilement considéré [11].

Ainsi, d'après les comparaisons des contraintes, des déformations maximales et des rigidités expérimentales et obtenues par la simulation, le résultat prédit est satisfaisant.

Finalement, cette comparaison apporte une première validation de l'ensemble des lois d'évolution et des paramètres choisis pour les endommagements et démontre le caractère prédictif du modèle d'endommagement mécanique adopté.

3.3 Conclusion de la partie 3

Les paramètres mécaniques présentés dans le Chapitre 2 et correspondant à chacun des endommagements mécaniques sont identifiés, grâce à la comparaison avec les essais expérimentaux issus du projet FireComp, et ce pour des températures allant de 20°C à 150°C. Chacun des endommagements, intégré dans le modèle par une approche de type *Continuum Damage Mechanics*, est identifié indépendamment sur des éprouvettes d'orientations différentes ($\pm 12^\circ$, 90° et $\pm 45^\circ$). Les

paramètres valables pour la rupture de fibres sont déduits des données fournies par le fabricant [51]. A des fins de validation, une traction est ensuite simulée sur une éprouvette d'orientation quasi-isotrope, sujette à tous les endommagements sauf la rupture des fibres. Grâce à une bonne concordance entre les résultats issus de cette simulation et les essais [22], l'approche adoptée ainsi que l'ensemble des paramètres choisis sont validés.

Ainsi, le comportement du matériau en endommagement est connu jusqu'à 150°C. Cette connaissance permet d'évaluer son comportement thermo-mécanique dans toutes les situations où il est sujet à un chargement mécanique et simultanément, à un champ de température, tant que celui-ci reste inférieur à la température de décomposition thermique.

Afin de prédire le comportement du matériau en cas d'incendie, il est nécessaire de compléter le modèle couplé avec des paramètres thermiques et un mécanisme cinétique témoignant de la dégradation thermique du composite pour des températures élevées, notamment supérieures à 150°C. Il est également indispensable de caractériser les couplages entre cette décomposition thermique et les propriétés mécaniques résiduelles du matériau. La partie 4 est l'objet de la détermination de ces paramètres.

4 Cinétique de décomposition thermique et paramètres thermiques

Dans l'optique de prédire le comportement du matériau composite lors d'un scénario de feu, il est nécessaire de caractériser les transferts de chaleur auxquels il est sujet, ainsi que sa décomposition thermique. Même s'ils représentent des phénomènes physiques différents, les paramètres thermiques et cinétiques sont étroitement couplés dans la modélisation. En effet, la décomposition thermique dépend de la température et les paramètres thermiques, déterminant les transferts de chaleur, sont calculés grâce à une loi des mélanges faisant intervenir l'avancement de la décomposition thermique (cf. chapitre 2).

Dans le préambule 4.1, une première approche est présentée. Elle postule l'absence d'oxygène lors de l'exposition des éprouvettes étudiées au cône calorimètre. Puis en 4.2, devant les résultats non satisfaisants de cette approche, une autre méthode de détermination des paramètres est proposée, prenant en compte la décomposition, sous forme d'oxydation, du charbon et des fibres.

4.1 Préambule : résultats obtenus avec décomposition thermique de la matrice seule

Tout d'abord, la démarche suivie est de modéliser la décomposition thermique du composite sous atmosphère inerte (i.e. sous azote). En effet, une première hypothèse est de considérer que l'oxydation du matériau composite est négligeable, bien que sa décomposition ait lieu sous air. On suppose alors que le transport des gaz produits par la décomposition vers l'extérieur est supérieur au transport d'oxygène à la surface et vers l'intérieur du composite. Ainsi, l'oxygène ne peut pas diffuser pour entrer en contact avec le matériau, l'oxydation de celui-ci est alors négligeable.

Les résultats des ATG du composite sous azote sont présentés au chapitre 1. Le mécanisme identifié comprend deux étapes successives correspondant aux deux pics de MLR. Les paramètres du mécanisme cinétique sous azote sont déterminés à partir des résultats en ATG, ils sont donnés Tableau 20 :

	Réaction 1	Réaction 2
A	14.2	8.8
E	199	140
n	0.8	1.8
v	0.83	0.9

A coefficient d'Arrhenius
 E énergie d'activation kJ/mol
 n ordre de la réaction (-)
 v coefficient stœchiométrique (-)

Tableau 20 : Paramètres cinétiques de la décomposition thermique du composite sous azote

La comparaison des résultats numériques et expérimentaux à l'échelle de l'ATG est réalisée en Figure 76 :

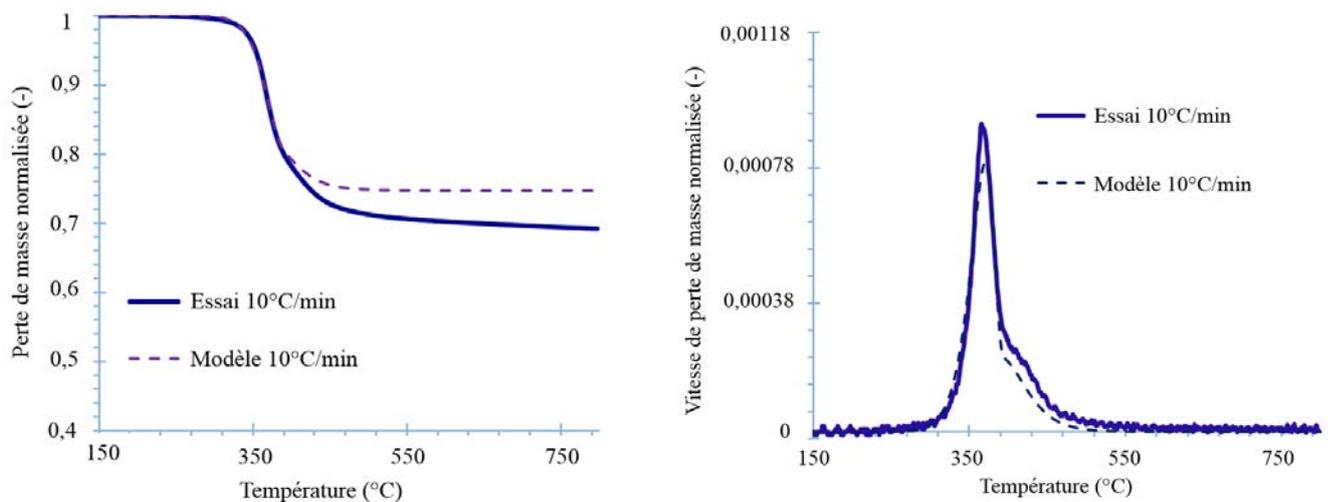


Figure 76 : Perte de masse normalisée (à gauche) et sa dérivée (à droite) du composite, expérimentales [22] et modélisées en ATG, à 10°C/min sous azote

Les paramètres thermiques correspondant à ce mécanisme cinétique sont déterminés par une méthode d'optimisation inverse à partir des mesures de température relevées dans un échantillon épais soumis à un flux de chaleur constant (Hidalgo et al. [42]), et en prenant les paramètres cinétiques fixés préalablement. Les conditions d'exposition des éprouvettes au cône calorimètre sont les suivantes, Figure 77 [42] :

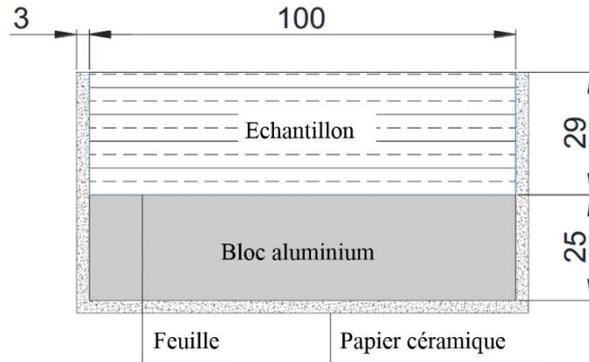


Figure 77 : Conditions expérimentales d'exposition des éprouvettes et dimensions du porte-échantillon [42]

La Figure 77 met en évidence que les éprouvettes utilisées dans les travaux de Hidalgo *et al.* [42] sont beaucoup plus épaisses que celles utilisées à l'Institut Pprime dans les travaux de Quach *et al.* [22] et dont le comportement a été simulé dans la partie précédente pour identifier l'endommagement mécanique. Cela permet de disposer plusieurs thermocouples dans l'épaisseur et de relever l'évolution de la température au cours du temps. Cette température est alors optimisée grâce au code de calcul GPYRO couplé à des algorithmes génétiques. Cette méthode est fréquemment utilisée dans la littérature [30], [24]. Les courbes obtenues après optimisation sont les suivantes (Figure 78) :

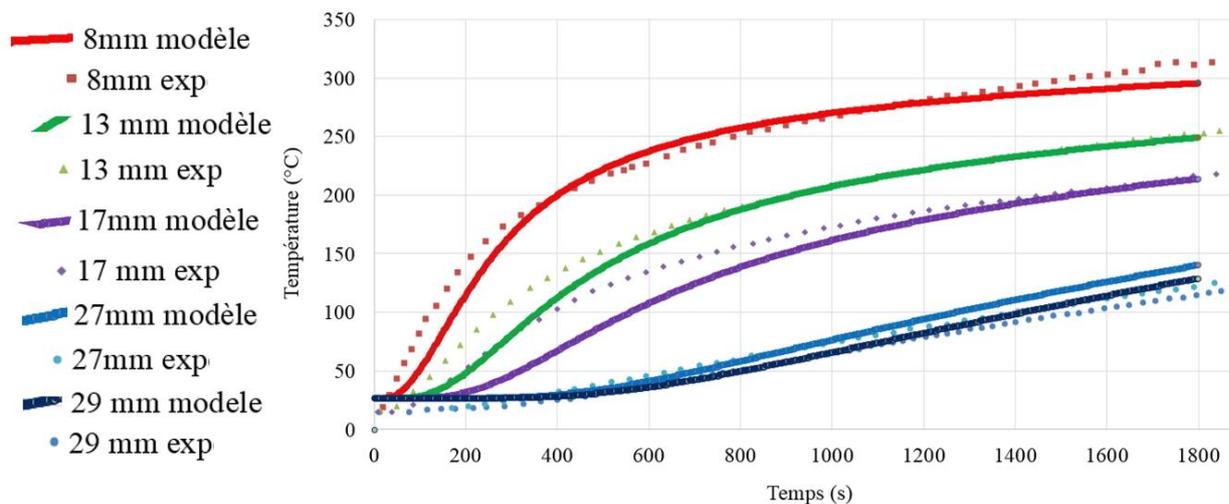


Figure 78 : Températures expérimentales [42] et modélisées en cône calorimètre à 30kW/m² dans les éprouvettes

Les courbes de températures modélisées Figure 78 suivent bien les courbes expérimentales de [42]. Par ailleurs, avec les paramètres cinétiques du Tableau 20, la vitesse de perte de masse pour l'éprouvette entière obtenue à l'échelle du cône calorimètre est tracée en Figure 79 [42] :

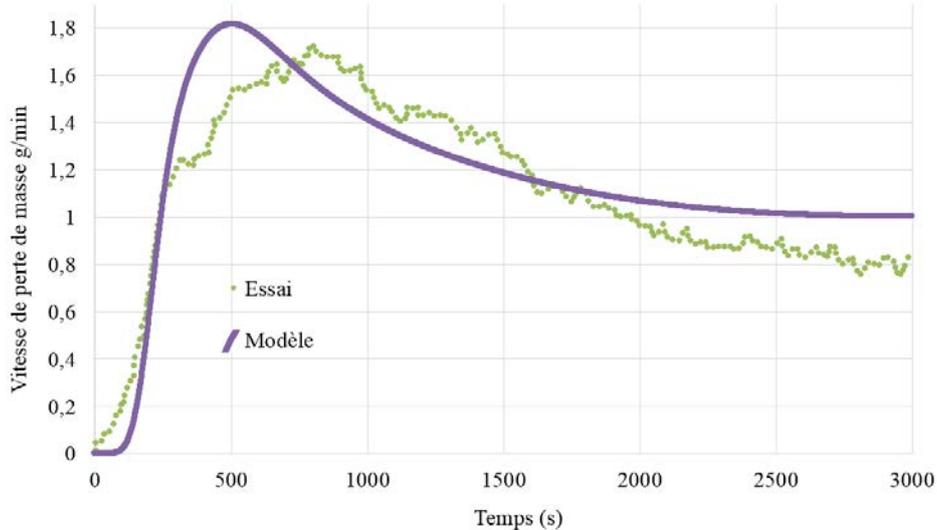


Figure 79 : Vitesse de perte de masse expérimentale [42] et modélisée pour des éprouvettes épaisses sous cône calorimètre à 30kW/m²

La vitesse de perte de masse optimisée Figure 79 donne un résultat satisfaisant. Elle suit bien le pic de vitesse de perte de masse observé vers 500 secondes, puis décroît.

Sous azote, les réactifs et les produits de chaque réaction de décomposition thermique sont renseignés sur la Figure 59 :

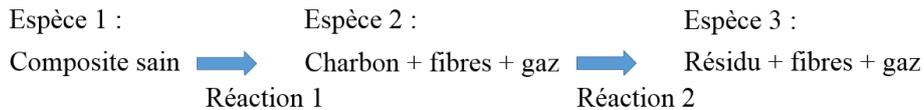


Figure 80 : Espèces représentées sous azote lors des deux réactions de décomposition du modèle

Les paramètres thermiques optimisés sont présentés au sein du Tableau 21 :

Espèce	λ	C_p	ρ
1	0.424	2300	1350
2	0.299	1510	1225
3	0.086	2000	945

λ conductivité thermique W/m/K
 C_p capacité thermique massique J/kg/K
 ρ masse volumique kg/m³

Tableau 21 : Paramètres thermiques optimisés pour le composite sous azote d'après les résultats expérimentaux de [42]

Doté des paramètres cinétiques du Tableau 20 et des paramètres thermiques du Tableau 21, un calcul est effectué sur le logiciel Abaqus. Le calcul est réalisé sur des éprouvettes orientées à $\pm 45^\circ$, dans les mêmes conditions aux limites que les essais FireComp présentés en 2, à savoir avec un flux surfacique incident de 35kW/m² jusqu'à l'inflammation de l'éprouvette à l'échelle du cône calorimètre. Les surfaces non exposées au flux sont considérées comme isolées thermiquement. En effet, d'après la Figure 62, seule une surface de l'éprouvette de dimensions 100mm*25mm est exposée directement au cône calorimètre. L'éprouvette modélisée est représentée sur la Figure 81 :

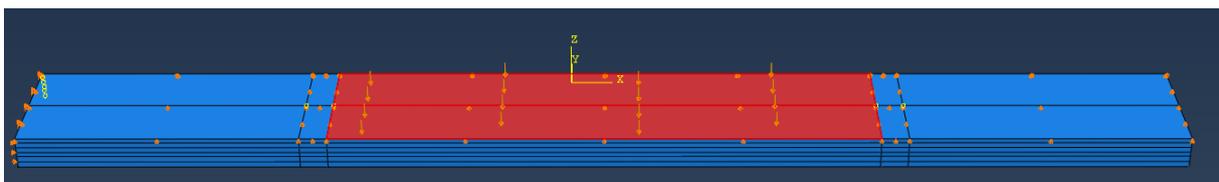


Figure 81 : Structure d'une éprouvette $\pm 45^\circ$ modélisée et sa surface recevant un flux (en rouge)

A partir de l'inflammation, le flux de la flamme s'ajoute au flux provenant du cône, aboutissant au flux total appliqué sur la surface colorée illustrée en Figure 81. Or, la détermination du flux de flamme est complexe, car elle est un élément fortement instationnaire.

P. Boulet *et al.* [122] ont réalisé un travail d'estimation du flux supplémentaire apporté par la flamme sous cône calorimètre (voir aussi [120] et [121]). Lors des essais effectués présentés en 2, il est constaté que la température de surface subit un saut lorsque la flamme apparaît (Figure 82) :

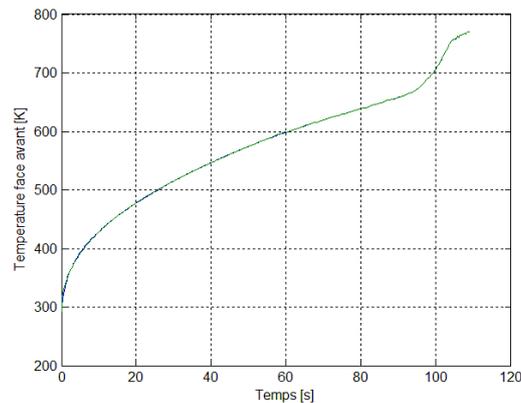


Figure 82 : Exemple de température à la surface de l'échantillon, mesurée et calculée, sur échantillon [90₆] [122]

Le saut de température constaté Figure 82 montre qu'un flux est apporté par la flamme. Afin de déterminer cette valeur du flux, une modélisation monodimensionnelle par volumes finis est menée [122]. Deux hypothèses principales sont faites : les propriétés thermiques sont constantes, isotropes et la perte de masse est nulle. La première affirmation est vérifiable aux cours de la première minute d'exposition au cône calorimètre i.e. avant inflammation, d'après les travaux de Hidalgo et al. [42], puisque les paramètres thermiques varient avec la température et que l'évolution de celle-ci est limitée dans les premiers instants. La seconde affirmation se confirme expérimentalement avec une perte de masse de l'éprouvette inférieure à 1% avant toute inflammation [22]. La température de surface mesurée la première minute (i.e. sans flamme) est utilisée pour déterminer les paramètres thermiques, grâce à une méthode d'optimisation par essais de particules. Les paramètres sont ensuite injectés dans le modèle pour déterminer, par dichotomie, la variation de flux nécessaire expliquant le saut de température en surface lors de l'inflammation. Le critère d'arrêt pour l'identification du flux est un écart de température inférieur ou égal à 1°C entre essai et modélisation, ce qui explique pourquoi les courbes sont confondues sur la Figure 82. Finalement, la densité de flux supplémentaire apportée par la flamme est tracée Figure 83 [122] :

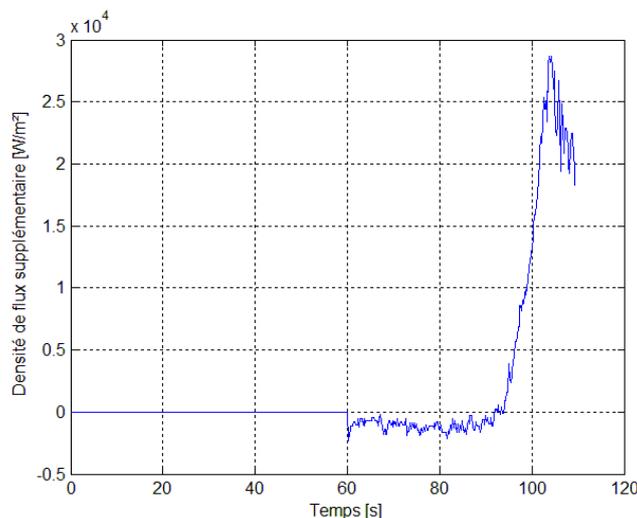


Figure 83 : Densité de flux supplémentaire apportée par la flamme par rapport aux 35 kW/m² incidents, déduite afin de reproduire la variation de température (sur échantillon [90₆]) [122]

D'après l'exemple de la Figure 83, l'inflammation de l'éprouvette lors de l'exposition au cône calorimètre est un phénomène très instationnaire. Elle fait ici l'objet d'une évaluation par méthode inverse et le résultat est un flux de flamme incertain, connaissant un pic juste après l'inflammation, puis une diminution progressive jusqu'à l'arrêt de l'essai [122]. Il est à noter que ces flux supplémentaires, déterminés par méthode inverse ne sont pas les mêmes selon les éprouvettes, ce qui dénote une certaine dispersion expérimentale dans la température de surface mesurée. En effet, l'exemple ci-dessus est donné sur les éprouvettes [90°], mais sur une éprouvette quasi-isotrope, le flux supplémentaire est très différent comme l'illustre la Figure 84 [122] :

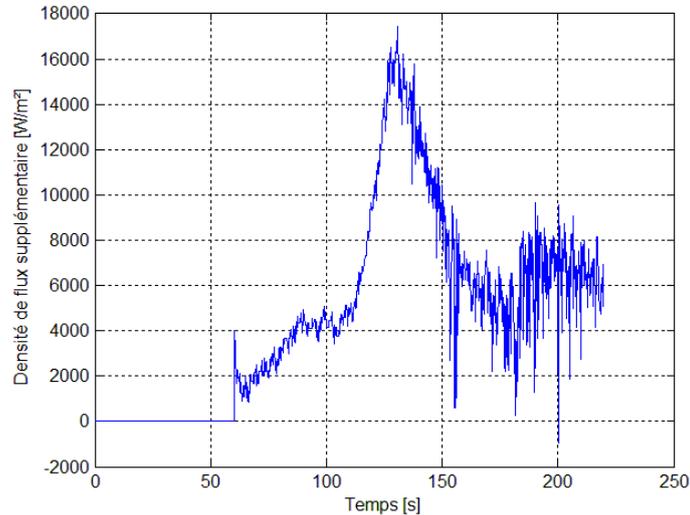


Figure 84 : Flux supplémentaire par rapport aux 35 kW/m² incidents permettant de reproduire la variation de température, éprouvette quasi-isotrope [122]

La Figure 84 met en évidence une valeur de flux supplémentaire de 16kW/m² au maximum pour l'éprouvette quasi-isotrope, alors qu'elle est de 25kW/m² pour l'éprouvette [90°] (cf. Figure 83). Ces disparités montrent la difficulté de déterminer une valeur unique du flux supplémentaire apporté par la flamme. D'autres études mettent en exergue ce point bloquant [123].

Ainsi, par souci de simplicité, l'éclairement énergétique apporté par la flamme est dans ce mémoire fixé à 25kW/m² [120]. Les conditions aux limites en termes de flux pour la modélisation des essais concernant les éprouvettes ±45° sont donc les suivantes (Figure 85) :

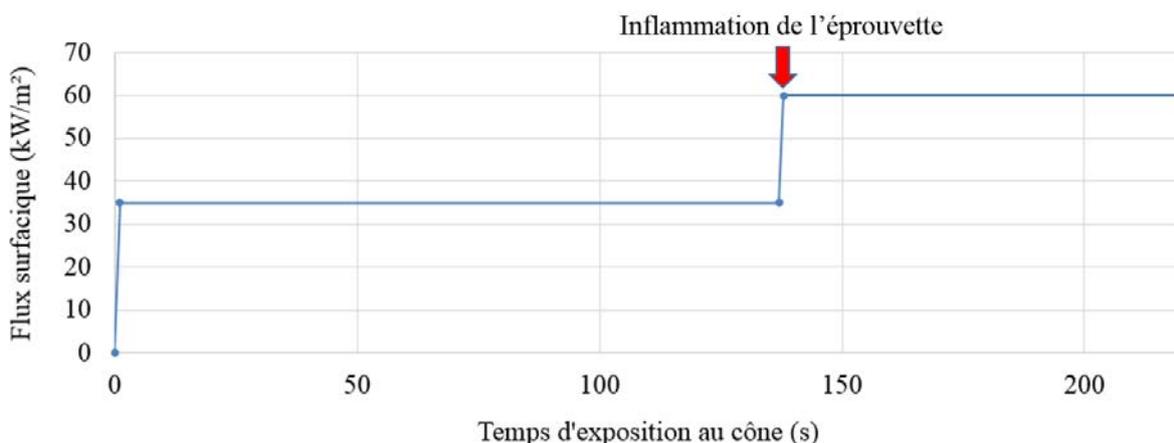


Figure 85 : Flux surfacique modélisé reçu par les éprouvettes (avec le temps d'inflammation des éprouvettes ±45°)

D'après la Figure 85, le temps d'inflammation se situant à 138s, le flux de chaleur reçu modélisé passe de 35 à 60kW/m² rapidement (en une seconde) et reste constant jusqu'à la fin de l'exposition au cône (à 220s).

Une étude menée par Boulet *et al.* [94] et évoquée au chapitre 2, démontre que pour le matériau composite carbone époxy de l'étude, l'émissivité varie peu. Elle peut ainsi être considérée comme égale à sa valeur moyenne de 0.91. Cette approximation est valable quels que soient la température, la longueur d'onde et le stade de décomposition thermique du matériau.

Afin d'avoir une idée de l'influence de la taille de maille sur l'évolution de la décomposition thermique, deux calculs sont menés à une densité de flux constante de 35kW/m^2 sur une éprouvette, pendant 220 secondes. Dans le premier, le maillage est de 1mm d'épaisseur, dans le second il est de 0.5mm. Les variables d'avancement de la réaction à différentes profondeurs résultant de ces calculs, dans la zone médiane de l'éprouvette (Figure 86) (face au flux, donc la zone la plus chaude), sont tracées Figure 87 :

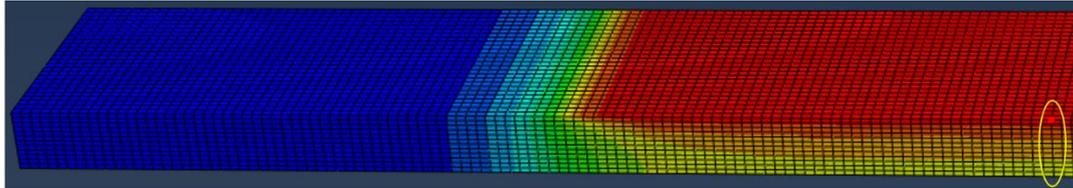


Figure 86 : Zone d'observation de l'avancement de la réaction (ici, avec un maillage de 0.5mm d'épaisseur sur une éprouvette $\pm 45^\circ$)

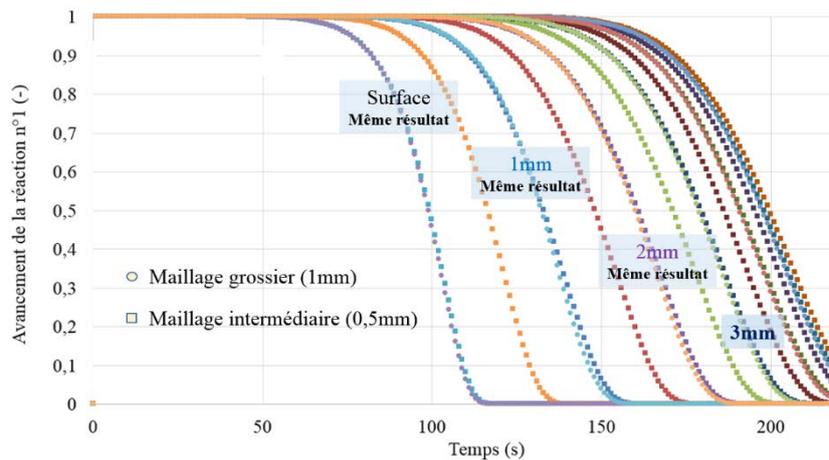


Figure 87 : Avancement de la première réaction sous azote avec un maillage de 1mm et de 0.5mm d'épaisseur, dans l'épaisseur de l'éprouvette : résultats presque confondus

D'après la Figure 87, en passant d'une maille de 1mm d'épaisseur à une maille de 0.5mm d'épaisseur (dans l'épaisseur de l'éprouvette), la modification d'avancement de réaction est négligeable. Le décalage est de l'ordre de la seconde ou de quelques secondes. Une étude de sensibilité est menée pour comparer les avancements de la réaction pour des maillages de 0.5mm, 0.2mm et de 0.1mm. Elle permet de conclure que la taille de 0.2mm est un bon compromis entre précision du résultat et temps de calcul nécessaire, car un maillage deux fois plus fin dans l'épaisseur multiplie environ par cinq le temps de calcul. Entre 0.5 et 0.2mm l'écart est de deux secondes, et entre 0.2mm et 0.1mm, inférieur à la seconde. Ainsi, le maillage choisi pour la simulation des transferts de chaleur est le même suivant le plan (x,y) que le maillage adopté pour les calculs mécaniques purs (cf. Figure 68). En revanche il est environ cinq fois plus raffiné dans l'épaisseur (direction z), comme la Figure 88 l'illustre. Chaque maille mesure alors environ 0.2mm d'épaisseur, 1mm de large et 1mm de long (Figure 88). La direction où le gradient de température est le plus important est la direction z. Une telle taille de maille plus fine dans l'épaisseur est courante pour les transferts de chaleur ayant lieu lors d'une décomposition thermique [32].

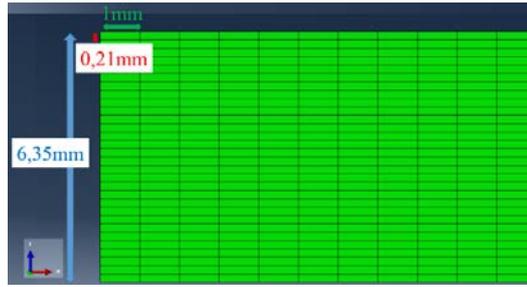


Figure 88 : Maillage adopté pour la simulation des transferts de chaleur

La variable temporelle représentant également une donnée importante du problème, une étude de sensibilité au pas de temps de calcul est menée (Figure 89) :

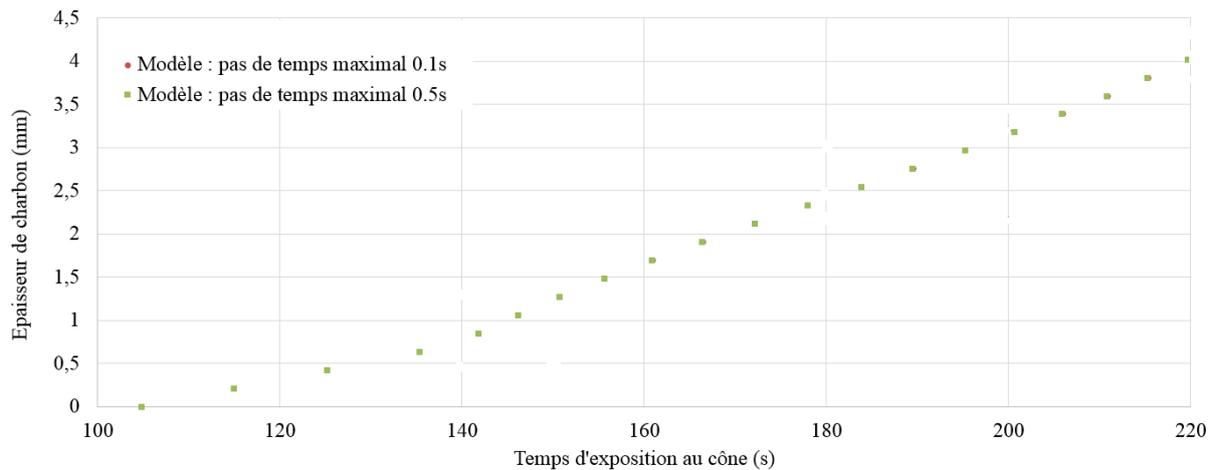


Figure 89 : Comparaison de l'effet de deux pas de temps différents (0.1s et 0.5s) sur l'épaisseur de charbon modélisée, pour un calcul mené sur une éprouvette $[\pm 45_3]$ avec les paramètres thermiques et cinétiques définitifs et un maillage de 0.2mm dans l'épaisseur

La Figure 89 montre que la précision gagnée en passant d'un pas de temps de 0.5s à 0.1s est négligeable puisqu'elle n'est pas visible (les points verts masquent les points rouges). De plus, le temps de calcul est multiplié par cinq. Un pas de temps de calcul maximum de 0.5s est ainsi retenu pour les calculs impliquant un transfert de chaleur. Toutefois, un raffinement au début de l'exposition au flux de chaleur est réalisé pour capter au mieux les premiers instants des transferts de chaleur et faciliter la convergence du calcul.

Avec ces conditions aux limites pour le flux (cf. Figure 81 et Figure 85), le déplacement (cf. Figure 66 et Figure 67), ainsi que des paramètres thermiques (Tableau 21) et cinétiques décrits (Tableau 20), un calcul de décomposition est réalisé sur les éprouvettes $[\pm 45_3]$. Utilisant un script Python permettant d'extraire des données du fichier résultats, la masse de l'éprouvette est calculée à chaque instant grâce au volume de chaque point d'intégration de l'éprouvette et à la masse volumique locale. Cette dernière est calculée par la loi des mélanges classique dans le cas d'un mécanisme doté de deux réactions successives. La récession de surface éventuelle n'est pas représentée, donc le volume de chaque maille est constant. La perte de masse globale ainsi obtenue par le calcul est comparée à celle qui est mesurée lors des essais [22]. Les résultats sont présentés Figure 90 :

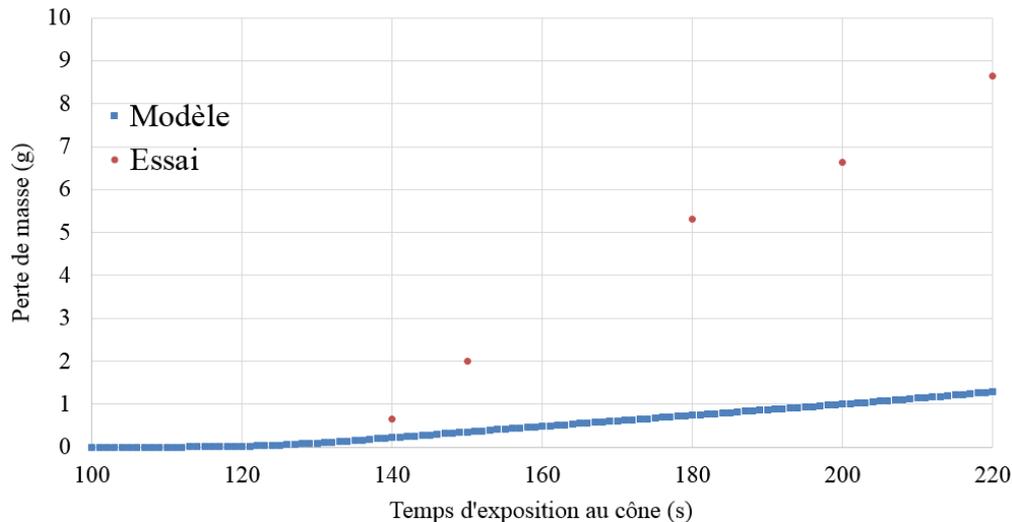


Figure 90 : Pertes de masse expérimentale [22] et obtenue avec le modèle sous azote pour l'éprouvette $\pm 45^\circ$

La comparaison des pertes de masse expérimentale et modélisée (Figure 90) indique que le modèle sous-estime fortement la perte de masse occasionnée par la décomposition thermique. Cette perte de masse est déterminée à partir des paramètres cinétiques choisis, notamment les coefficients stœchiométriques, qui permettent de calculer la fraction massique de l'échantillon initial qui est perdue du fait de la décomposition thermique.

Cette sous-estimation peut signifier que l'hypothèse considérant que la décomposition réelle est similaire à celle ayant lieu purement sous azote est fautive. Si les paramètres cinétiques ne sont pas valables, les paramètres thermiques sont également à revoir. De plus, les résultats de la littérature issus de l'étude de Hidalgo *et al.* [42] ne peuvent plus être utilisés pour optimiser les paramètres thermiques, car ils sont issus d'essais ayant lieu sous azote et non sous air. Il est bien précisé que ces paramètres ne sont pas valables si l'oxydation joue un rôle non négligeable dans le mécanisme cinétique. Une autre méthode de détermination des paramètres cinétiques et thermiques doit donc être proposée.

Ceci est fait dans les sections 4.2 et 4.3 selon le plan suivant :

- Dans la première sous-partie, un mécanisme de décomposition cinétique et les paramètres cinétiques associés sont déterminés grâce à des essais effectués en Analyse Thermogravimétrique (ATG).
- Dans la seconde sous-partie, les paramètres thermiques (conductivité et capacité thermiques et masse volumique) sont fixés.

4.2 Détermination des paramètres du mécanisme cinétique dans le cas d'une dégradation complète du composite

Les résultats de la section 4.1 montrent qu'il est nécessaire de prendre en compte l'influence de la présence de l'air sur la décomposition thermique du composite carbone époxy. En effet, la décomposition considérée sous azote mène à une perte de masse grandement sous-estimée par rapport à la réalité, et ce même avec un flux de flamme élevé de 25kW/m^2 . La diffusion de l'oxygène n'étant pas directement prise en compte dans le modèle, la concentration locale d'oxygène au sein du composite n'est pas connue. Etant donnée la porosité conséquente du matériau, il est choisi de considérer que le matériau se décompose dans l'air, de la même façon qu'en ATG. Ainsi, dans le paragraphe 4.2.1 le processus de décomposition thermique sous air du composite est détaillé puis dans le paragraphe 4.2.2, les paramètres cinétiques de décomposition sont déterminés grâce à ces résultats.

4.2.1 Résultats en ATG sous air (littérature)

D'après [59], la perte de masse des fibres de carbone sous azote est pratiquement inexistante. Ainsi, c'est la matrice seule qui subit une décomposition thermique sous azote. En effet, la fraction de masse perdue suite aux essais en ATG sous azote avoisine la fraction massique de matrice présente au sein du composite, soit environ 30% [22]. Sous air, la perte de masse normalisée du composite obtenue en ATG est présentée Figure 91 :

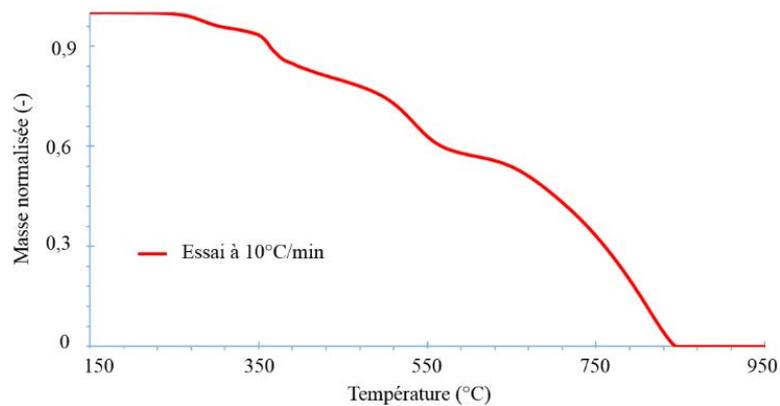


Figure 91 : Perte de masse en ATG du composite sous air [22]

Concernant les résultats obtenus en ATG sous air, la perte de masse de l'échantillon est totale au-delà de 850°C. En effet, les fibres sont alors complètement oxydées [59] et la matrice subit une décomposition située en grande partie pour des températures inférieures à 550°C [22]. La dérivée de la perte de masse de ces mêmes essais est présentée Figure 92 :

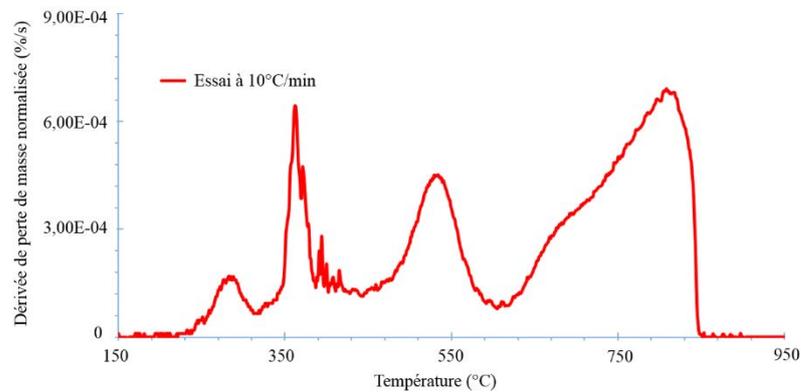


Figure 92 : Dérivée de la perte de masse du composite en ATG sous air [22]

La séparation des quatre pics peut se faire selon la Figure 93 :

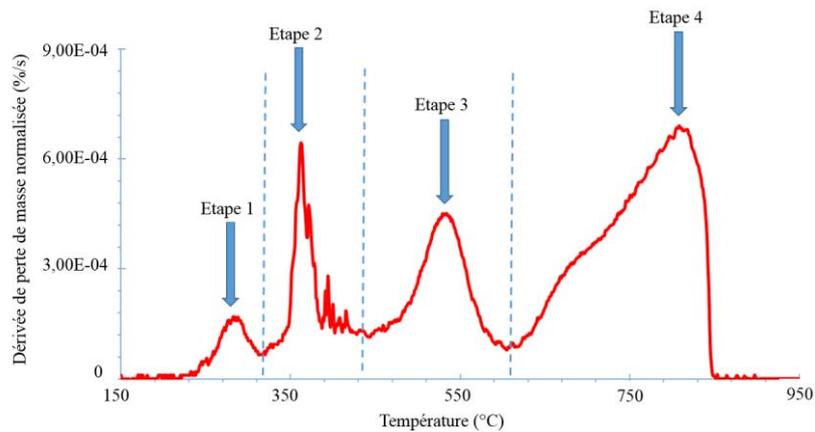


Figure 93 : Séparation des étapes de décomposition du composite sous air à 10°C/min en ATG [22]

Les courbes de perte de masse (Figure 91) et de vitesse de perte de masse (Figure 92 et Figure 93) permettent d'appréhender la décomposition thermique du matériau de l'étude. Au moins quatre étapes de décomposition peuvent alors être distinguées (cf. Figure 93), d'après [22]. Le premier pic (vers 280°C) est attribué à l'oxydation de la matrice, qui engendre une perte de masse de 5%. Le second pic (vers 360°C) est attribué à la pyrolyse de la matrice, avec une perte de masse correspondante de 13%. Le troisième pic (de 450°C à 630°C) est associé à une perte de masse de 17% et s'explique par l'oxydation du charbon formé par la dégradation de la matrice. Cette décomposition thermique sous air se termine avec l'oxydation des fibres de carbone (environ 65% de la perte de masse) de 570°C à 980°C, ce qui engendre le quatrième pic de vitesse de perte de masse.

Les observations faites dans les travaux de Quach *et al.* [22] à propos des essais ATG menés sous air permettent de tirer les conclusions utiles suivantes sur les phénomènes rencontrés :

- Le début du premier pic, vers 200°C, est dû à l'oxydation de la matrice.
- Les trois premiers pics regroupés entraînent une perte de masse de 35%.
- Le dernier pic commence à 570°C et est dû à l'oxydation des fibres de carbone. Il entraîne une perte de masse de 65%, consommant le reste du composite.

Ces conclusions sont utilisées par la suite pour la modélisation de la cinétique de décomposition thermique.

4.2.2 Modélisation de la cinétique de décomposition thermique

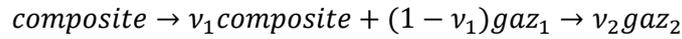
Ce paragraphe décrit le mécanisme de décomposition retenu pour la modélisation à partir des résultats expérimentaux analysés dans le paragraphe 4.2.1. Tout d'abord, les étapes du mécanisme cinétique sont présentées. Enfin, à partir des essais ATG, les paramètres du mécanisme cinétique sont déterminés.

Le travail de modélisation effectué au sein de ce chapitre porte sur des éprouvettes exposées à un flux de chaleur en cône calorimètre sous air [22]. L'inflammation de ces éprouvettes ainsi que leur perte de masse globale [22] montrent que l'oxydation est présente et ce, de façon non négligeable. Elle doit donc être prise en compte dans le modèle. Ainsi, la perte de masse de référence utilisée pour la modélisation est celle obtenue au cours des essais en ATG sous air.

Les résultats expérimentaux en ATG du paragraphe 4.2.1 ont permis de comprendre que la perte de masse est d'abord due à basse température à la décomposition de la matrice, transformée en charbon. Ce charbon s'oxyde, ainsi que les fibres dans un second temps. Le mécanisme cinétique est donc divisé en deux grandes étapes représentant chacune environ 50% de la perte de masse globale du composite :

- Une première comprenant la décomposition de la matrice, l'oxydation du charbon en résultant, et le début de l'oxydation des fibres. Cette première étape se déroule jusqu'à environ 630°C.
- La seconde correspond à l'oxydation des fibres, au-delà de 630°C.

Les deux étapes de décomposition ont lieu sur des plages de température différenciées, elles peuvent donc être modélisées comme étant successives :



Avec v_1 coefficient stœchiométrique de la première réaction
 v_2 coefficient stœchiométrique de la seconde réaction

Par ailleurs, comme les équations de la décomposition sont écrites grâce aux lois d'Arrhenius, les paramètres A, E et n doivent également être déterminés, A étant le coefficient pré-exponentiel, E l'énergie d'activation et n l'ordre de la réaction. Etant donnée la complexité du mécanisme sous air, les critères suivants sont choisis :

- La première réaction commence à la même température que la perte de masse, soit vers 200°C et est complètement terminée à 630°C.
- La seconde réaction débute avec la perte de masse due à l'oxydation des fibres, soit vers 630°C.

Ainsi, avec la température de transition de 630°C, il est choisi de décorréliser totalement les deux réactions.

v_1 représente, en tant que coefficient stœchiométrique de la première réaction, la fraction massique de matériau composite restant après la première réaction. Tenant compte de la transition entre la première et la seconde réaction, qui prend place à 600°C, une fraction massique restante d'environ 0,55 est obtenue lors des essais ATG en ATG à 10°C/min, donc $v_1 = 0,55$ et comme la perte de masse occasionnée par la seconde réaction est totale, $v_2 = 1$ selon les notations de l'équation ci-dessus.

Les paramètres cinétiques de chaque réaction doivent alors permettre de reproduire ces phénomènes. Pour cela, ils sont déterminés par comparaison avec la dérivée de perte de masse expérimentale d'après des principes expliqués dans les travaux de Batiot *et al.* [41]. Avec les mêmes notations que précédemment, les paramètres cinétiques déterminés sont les suivants (Tableau 22) :

Réaction i	A_i (-)	E_i (kJ/mol)	n_i (-)	v_i (-)
i=1	17	210	3	0.55
i=2	8	195	1	1

Tableau 22 : Paramètres cinétiques retenus pour la décomposition thermique du composite sous air

La vitesse de perte de masse normalisée du mécanisme cinétique obtenue avec ces paramètres est présentée Figure 94 :

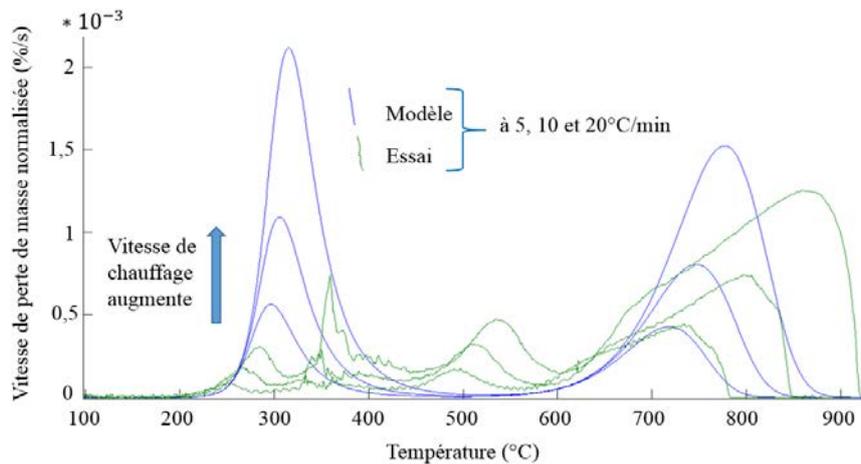


Figure 94 : Vitesse de perte de masse sous air expérimentale [22] et modélisée

La Figure 94 illustre le comportement du modèle à différentes vitesses de chauffage. Le fait que les deux réactions soient très dissociées est représenté par un coefficient n_1 petit, ce qui donne un premier pic de vitesse de perte de masse de grande ampleur par rapport au pic expérimental, dû à un ordre de la réaction n faible. Cela signifie que la perte de masse va être très rapide. Le premier pic du modèle (bleu) représente une perte de masse de l'échantillon de 45%. Son aire est environ équivalente à la somme des aires des trois premiers pics expérimentaux (en vert). Cela est un peu plus facile à évaluer pour le deuxième pic (modélisé). Lorsque la vitesse de chauffage est plus importante, la vitesse de perte de masse augmente, ce qui se constate aussi expérimentalement [22]. Avec la légère surestimation de la vitesse de perte de masse engendrée par la première réaction (d'après la Figure 94), il est attendu d'avoir une perte de masse globale de l'éprouvette plus élevée que la perte de masse expérimentale.

L'intérêt de cette décomposition en deux étapes est de ne pas devoir réécrire la structure du modèle et de limiter la recherche des paramètres thermiques à trois états du matériau (nombre d'étapes + 1).

Le mécanisme de décomposition ainsi que les paramètres cinétiques étant déterminés, il reste à identifier les valeurs des paramètres thermiques.

4.3 Détermination des paramètres thermiques dans le cas d'une dégradation complète du composite

Les paramètres thermiques que sont la conductivité, la masse volumique et la capacité thermique doivent être déterminés, puisque les transferts de chaleur (i.e. le champ de température) sont fortement couplés avec la décomposition thermique. La méthode inverse utilisée dans ce mémoire consiste à retrouver l'épaisseur de charbon formée. En effet, il n'existe aucun résultat expérimental dans le projet FireComp donnant l'état de décomposition du matériau précisément dans l'épaisseur de l'éprouvette, par exemple des courbes de température telles qu'on peut les voir dans [42]. Un autre moyen doit donc être trouvé pour déterminer l'état de décomposition du matériau à partir des résultats expérimentaux existant sous cône calorimètre.

C'est pourquoi, tout d'abord au sein du paragraphe 4.3.1, une méthode de détermination de l'épaisseur de charbon à partir des résultats expérimentaux est proposée. Puis, grâce à une méthode décrite au paragraphe 4.3.2, les paramètres thermiques du modèle sont optimisés afin de retrouver les épaisseurs de charbon expérimentales.

4.3.1 Épaisseur de charbon

Pour connaître l'épaisseur de charbon expérimentale, il est nécessaire de choisir un critère ou une définition. Or, deux approches sont présentes dans la littérature :

- La première est visuelle, elle consiste à mesurer l'épaisseur de charbon selon l'assombrissement du matériau ([22], [124], [15]) comme sur la Figure 95 :

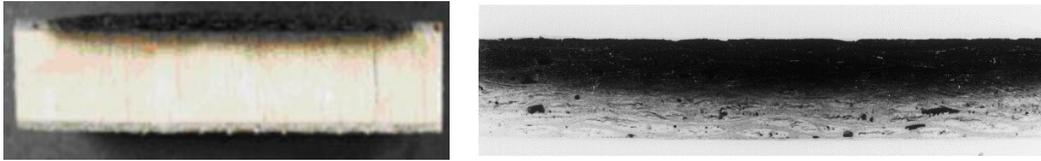


Figure 95 : Visualisation de l'épaisseur de charbon formé (sur un matériau sandwich verre-polyester et balsa à gauche [124], sur un matériau à matrice phénolique à droite [48])

Ce choix est assez intuitif, ce qui explique pourquoi il est souvent fait.

- La seconde est mécanique : l'épaisseur de charbon est déduite de la baisse des contraintes mesurée suite à une exposition au feu.

Approche visuelle habituelle

En général, c'est l'approche visuelle qui est privilégiée pour estimer la progression de la décomposition thermique et en déduire une certaine baisse de la résistance mécanique [8]. Dans le cas du matériau de l'étude qui est déjà noir avant toute décomposition, le changement de couleur dû à la décomposition est un éclaircissement illustré Figure 96 :

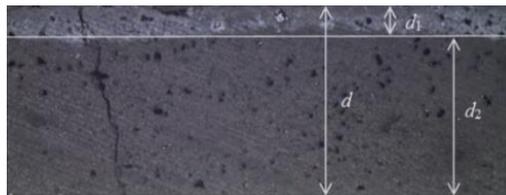


Figure 96 : Epaisseur de charbon d_1 identifiée sur le matériau composite, épaisseur saine d_2 , épaisseur totale d [22]

Une comparaison par le calcul entre l'approche visuelle et l'approche mécanique semble alors pertinente afin de déterminer si elles sont équivalentes pour le matériau composite de l'étude. L'identification visuelle est menée dans [22]. L'épaisseur de matériau sain est relevée en fonction de l'énergie d'exposition, exprimée ici en termes de temps d'exposition au cône calorimètre Figure 97 :

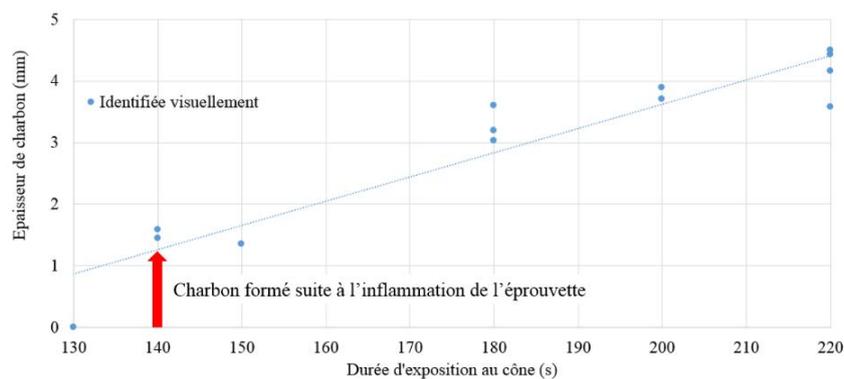


Figure 97 : Epaisseur de charbon après une exposition à 35kW/m^2 en cône calorimètre pour des éprouvettes $\pm 45^\circ$ [22]

D'après la Figure 97, la vitesse d'avancement du front de charbon est de 2.25mm/min (pente de la régression linéaire) une fois que l'éprouvette $\pm 45^\circ$ est enflammée, soit à 140s. Il est visible que l'épaisseur de charbon subit un saut au moment de l'inflammation (matérialisé par la flèche rouge sur la Figure 97).

Approche dite « mécanique »

Pour calculer l'épaisseur de charbon à partir de la diminution de la résistance mécanique mesurée, une seule hypothèse est formulée : la tenue mécanique du charbon est considérée comme négligeable. La Figure 98 illustre de quelle façon l'échantillon est sollicité mécaniquement après son exposition au feu, avec les mêmes notations que la Figure 97 :

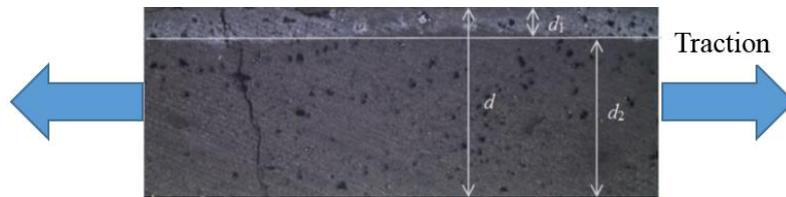


Figure 98 : Notations rappelées et direction de traction pour la détermination de l'épaisseur de charbon

La formule suivante est ainsi utilisée [49], [15] :

Eq. 4-1
$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max\ sain}} = \frac{d_2}{d}$$

Avec	σ_{max}	contrainte maximale mesurée lors de la traction de l'échantillon après exposition au feu
	$\sigma_{max\ sain}$	contrainte maximale mesurée lors de la traction d'un échantillon n'ayant subi aucune décomposition thermique
	d_2	épaisseur de matériau n'ayant pas subi de décomposition thermique
	d	épaisseur totale de l'éprouvette

L'équation Eq. 4-1 permet de déduire l'épaisseur de charbon formée d_1 , en négligeant la dilatation thermique et en rappelant que :

Eq. 4-2
$$d = d_1 + d_2$$

Ainsi, d'après Eq. 4-1 et Eq. 4-2 l'épaisseur de charbon formée d_1 est déduite :

Eq. 4-3
$$d_1 = d * \left(1 - \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max\ sain}}\right)$$

Comparaison des deux approches et conclusion

La Figure 99 compare, pour les éprouvettes orientées à $\pm 45^\circ$, les épaisseurs de charbon identifiées à partir des critères visuel et mécanique :

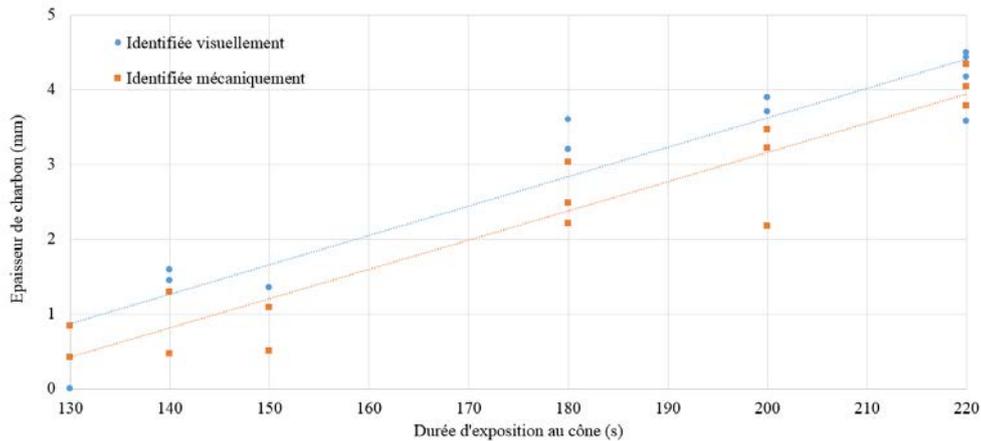


Figure 99 : Comparaison des méthodes d'identification de l'épaisseur de charbon des éprouvettes $\pm 45^\circ$ après une exposition à 35kW/m^2 en cône calorimètre [22]

Sur la Figure 99, les pentes des régressions linéaires des deux nuages de points sont pratiquement les mêmes. Les deux méthodes captent donc aussi bien la vitesse du front de décomposition au sein des éprouvettes, qui est de 2.25mm/min . Cependant, la valeur des épaisseurs identifiées diffère d'une méthode à l'autre, avec une différence d'un demi-millimètre environ, ce qui équivaut à un écart d'avancement du front de décomposition proche de 10 secondes.

La comparaison entre épaisseur de char identifiée visuellement et calculée à partir de la diminution des contraintes maximales atteste donc de la difficulté à identifier visuellement le front de décomposition du matériau carbone-époxy. Toutefois, la différence de 0.5mm d'épaisseur entre l'approche visuelle et mécanique reste acceptable au vu de la dispersion expérimentale, puisque celle-ci varie entre 0.5mm et 1mm . Cela permet de confirmer que les deux méthodes sont valables pour identifier l'épaisseur de charbon.

Dans cette étude, le choix est fait de définir le charbon au sens mécanique du terme, le but de la modélisation étant de retranscrire la perte des propriétés mécaniques due à la décomposition thermique. Les paramètres choisis, qu'ils soient thermiques ou cinétiques, doivent donc permettre de retrouver l'épaisseur de charbon ainsi définie. Le paragraphe suivant s'attache à déterminer les paramètres thermiques nécessaires à la reproduction de l'épaisseur de charbon expérimentale ainsi déterminée.

4.3.2 Détermination des paramètres thermiques

4.3.2.1 Recensement des paramètres thermiques connus

Le mécanisme de décomposition adopté comporte deux étapes :



Avec ν_1 coefficient stœchiométrique de la première réaction
 ν_2 coefficient stœchiométrique de la seconde réaction

Globalement, la première étape du mécanisme permet de décomposer la matrice, la seconde étape permet de décomposer les fibres. Ainsi, les paramètres thermiques de trois matériaux sont à déterminer : le premier matériau est le composite sain, le second matériau est la fibre seule et le troisième « matériau » est le gaz issu de la décomposition des fibres Figure 100 :

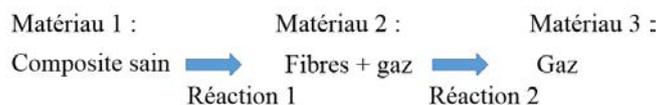


Figure 100 : Espèces représentées sous air lors des deux réactions de décomposition du modèle

La nomenclature adoptée est donc la suivante Tableau 23 :

Matériau 1	composite
Matériau 2	mélange de fibres et d'air
Matériau 3	gaz de décomposition des fibres

Tableau 23 : Nomenclature des différents matériaux correspondant aux étapes de la décomposition

Les trois paramètres thermiques classiques présents dans l'équation de la chaleur (masse volumique, conductivité et capacité thermique) sont donc à déterminer pour chacun de ces matériaux. Il faut également prendre en compte l'isotropie transverse du matériau à l'échelle du pli. Elle se traduit par une variation de la conductivité avec la direction de propagation de la chaleur, i.e. des conductivités différentes dans la direction des fibres, perpendiculaire aux fibres et dans l'épaisseur du matériau. Les paramètres à trouver sont donc pour chaque matériau (Tableau 24) :

λ_1	conductivité dans la direction des fibres
λ_2	conductivité dans la direction perpendiculaire aux fibres
λ_3	conductivité dans l'épaisseur du matériau
ρ	masse volumique
C_p	capacité thermique

Tableau 24 : Liste des paramètres thermiques à déterminer pour chaque matériau impliqué dans la décomposition

Il est à noter que le matériau étant étudié à l'échelle du pli, qui est isotrope transverse, les conductivités dans la direction perpendiculaire aux fibres et dans l'épaisseur du matériau sont égales : $\lambda_2 = \lambda_3$.

Ces paramètres sont identifiés par une optimisation inverse dont le principe est de retrouver l'épaisseur de charbon expérimentale telle que définie dans le paragraphe 4.3.1, ce qui est une approche originale. Les données expérimentales utilisées sont les épaisseurs de charbon mesurées [22] (cf. Figure 99, identification par la méthode mécanique). Pour cela, il faut effectuer des calculs de décomposition sur des éprouvettes de composite en initialisant la valeur de ces paramètres et en la corrigeant par dichotomie.

- Matériau 1 : composite

L'étude des transferts thermiques effectuée par Hidalgo *et al.* [42] sur le composite de la présente étude fournit les paramètres recherchés pour le matériau sain. Les transferts de chaleur sont étudiés en une dimension dans l'épaisseur du matériau [42]. Ainsi, la conductivité, seul paramètre dépendant de la direction des fibres, est donnée dans l'épaisseur du matériau. Les paramètres tirés de [42] sont renseignés Tableau 25 :

N° du matériau	λ_2, λ_3	ρ	C_p
1	$0.48 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$1350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$C_0 * \left(\frac{T}{T_r}\right)^\theta$ en $J \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ T température en °C C_0 389 à 20°C T_r température de référence 20°C θ 0.76

Tableau 25 : Propriétés thermiques estimées du matériau sain [42]

L'étude [42] permet donc de connaître tous les paramètres thermiques du premier matériau, à l'exception de la conductivité du composite dans la direction des fibres. Afin de la déterminer, la loi des mélanges suivante est utilisée [53] :

$$\text{Eq. 4-4} \quad \lambda_1 = V_f \lambda_f + V_m \lambda_m$$

Avec V_f fraction volumique des fibres

λ_f conductivité des fibres de carbone
 V_m fraction volumique de la matrice
 λ_m conductivité de la matrice

De plus, la relation suivante Eq. 4-5 relie les fractions volumiques précitées :

$$\text{Eq. 4-5} \quad V_f + V_m = V_{tot} - V_p$$

Avec V_{tot} volume total (=1)
 V_p fraction volumique des porosités, $V_p = 0,1$ [22]

Ces fractions volumiques ne sont pas à confondre avec les fractions massiques précédemment utilisées.

Les valeurs des paramètres utilisés pour calculer λ_1 sont les suivantes Tableau 26 :

Matériau	Conductivité	Fraction volumique
Fibres	$\lambda_f = 9.4W.m^{-1}.K^{-1}$ [1]	$V_f = 0.54$ [9, 4]
Matrice	$\lambda_m = 0.2W.m^{-1}.K^{-1}$ [53]	$V_m = 0.36$

Tableau 26 : Conductivité des fibres et de la matrice utilisées pour le calcul de la conductivité du matériau sain dans la direction des fibres

Une valeur de $\lambda_1 = 5.13W.m^{-1}.K^{-1}$ est déduite. La valeur de λ_1 pour les autres états du matériau est calculée à partir des fractions volumiques et massiques des différents matériaux au cours de la décomposition thermique (cf. Tableau 28). Les paramètres identifiés pour le matériau sain sont donnés dans le Tableau 27 :

N°	λ_1	λ_2, λ_3 [42]	ρ [42]	C_p [42]
1	$5.13W.m^{-1}.K^{-1}$	$0.48 W.m^{-1}.K^{-1}$	$1350 kg.m^{-3}$	$C_{p\ comp} = C_0 * (\frac{T}{T_r})^\theta$ en $J.kg^{-1}.K^{-1}$ $C_0 = 389$ à $20^\circ C$ $T_r = 20^\circ C$ $\theta = 0.76$ T en $^\circ C$

Tableau 27 : Propriétés thermiques estimées du matériau sain

- Matériau 2 : mélange de fibres et d'air

Le matériau restant après la première étape de décomposition thermique est un ensemble de fibres. La capacité thermique du matériau n°2 est donc prise comme étant celle des fibres de carbone. Leur capacité thermique est étudiée dans les travaux de Pradere *et al.* [52], qui montrent qu'elle est proche de celle du graphite pur. Les valeurs expérimentales [52] de la capacité thermique permettent d'exprimer ses variations avec la température sous forme du polynôme d'ordre 3 suivant (Eq. 4-6) :

$$\text{Eq. 4-6} \quad C_{p\ fibres} = 8 * 10^{-7}T^3 - 0,0031T^2 + 4,4302T - 356,55 \text{ en } J.Kg^{-1}.K^{-1}$$

où T est en Kelvin.

La masse du matériau 2 est celle du matériau sain soustraite de la perte de masse occasionnée par la décomposition thermique. Cette masse peut être assimilée à une masse volumique, puisque le volume est considéré comme constant. En effet, une hypothèse du modèle est de négliger la récession de surface et de négliger la dilatation thermique due à la décomposition ou à la température. Ainsi, la masse volumique ρ_2 s'exprime de la façon suivante :

$$\text{Eq. 4-7} \quad \rho_2 = \rho_1 v_1$$

Le matériau 2 est constitué de fibres, d'air et de gaz de décomposition. Lors d'une expérience en cône calorimètre, il ne reste souvent qu'un enchevêtrement de fibres, qu'il est nécessaire de modéliser ici. Le fait que le matériau 2 ne soit donc pas uniquement constitué de fibres est pris en compte par méthode inverse *via* la conductivité thermique trouvée.

- Matériau 3

Le matériau 3 est issu de l'oxydation des fibres, dont il ne reste rien puisqu'elles se décomposent complètement sous air. Les propriétés thermiques du matériau 3 devraient être prises comme étant celles du gaz environnant. Le logiciel de calcul ne tolérant pas une masse volumique nulle, la masse volumique est prise très faible (10kg/m^3), la conductivité et la capacité thermique sont les mêmes que celles du matériau 2, car ce qui est voulu est de diminuer la diffusivité du matériau globalement. Dans la direction des fibres, la conductivité reste celle du matériau 2.

Les paramètres thermiques connus et restant à déterminer sont recensés au sein du Tableau 28 :

Etat du matériau	λ_1 $W.m^{-1}.K^{-1}$	λ_2, λ_3 $W.m^{-1}.K^{-1}$	ρ $kg.m^{-3}$	C_p $J.kg^{-1}.K^{-1}$
1	5.13	0.48	1350	$C_{p_{comp}}$ [42]
2	5.1	?	742	$C_{p_{fibres}}$ [52]
3	5.08	?	10	$C_{p_{fibres}}$ [52]

Tableau 28 : Bilan des paramètres thermiques connus et inconnus à ce stade

Avec les capacités thermiques du Tableau 28 en J/kg/K :

$$C_{p_{comp}} \quad C_0 * \left(\frac{T}{T_r}\right)^\theta \text{ et } T \text{ exprimé en } ^\circ\text{C}$$

$$C_0 = 389 \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

$$T_r = 20^\circ\text{C}$$

$$\theta = 0.76$$

$$C_{p_{fibres}} \quad 8 * 10^{-7}T^3 - 0,0031T^2 + 4,4302T - 356,55 \text{ T exprimé en K}$$

Les paramètres du matériau sain sont connus (Tableau 27), ainsi que la capacité thermique du matériau 2 et sa masse volumique. Afin de diminuer la diffusivité grâce à la modification d'un seul paramètre, les paramètres du matériau 3 sont ceux du matériau 2, sauf sa masse volumique qui est prise proche de zéro mais non nulle. Reste alors à déterminer la conductivité du matériau 2 (qui sera également prise pour le matériau 3) pour avoir une modélisation thermique complète. La méthode inverse est introduite au paragraphe 4.3.1. Elle consiste à retrouver par le calcul l'épaisseur de charbon identifiée expérimentalement. Elle permet d'attribuer une valeur à ce paramètre thermique manquant.

4.3.2.2 Mise en œuvre de la méthode inverse

La méthode inverse est basée sur l'identification de l'épaisseur de charbon formée au cours des essais en cône calorimètre, et déduite de la baisse des contraintes maximales mesurée lors des essais de traction à froid [22]. Il est donc nécessaire de simuler ces essais sous cône calorimètre. Les conditions aux limites et le maillage adoptés sont présentés au début de la section 3 et en section 4.1. La méthode en elle-même est mise en œuvre ci-dessous.

Le paramètre manquant à notre modélisation est la conductivité du matériau 2. Celle-ci a une influence sur la vitesse d'avancement du front de décomposition, car elle détermine la pente de la courbe donnant l'épaisseur de charbon : une conductivité plus élevée aura tendance à accélérer le déplacement du front de décomposition (i). Une fois cette valeur de conductivité déterminée, il faut obtenir le point de départ de la formation du charbon dans l'éprouvette (ii).

i) Détermination de la conductivité du matériau 2

Logiquement, une valeur plus élevée de la conductivité favorise le transfert de chaleur et conduit à une augmentation de l'épaisseur décomposée de matériau, la température étant alors plus élevée dans toute l'épaisseur de l'éprouvette. Au cours de la décomposition thermique, il est choisi de diminuer la masse volumique de façon proportionnelle à la perte de masse engendrée par le mécanisme de décomposition, car le changement de volume dû au gonflement du matériau (causé par la dilatation thermique) et à la récession de surface (due à la décomposition) n'est pas pris en compte. Une démarche similaire est suivie pour déterminer la conductivité thermique. Celle-ci doit en effet diminuer significativement pour permettre à la matière en décomposition de jouer son rôle d'écran thermique, en diminuant la diffusivité. Cette notion est abordée dans le chapitre 2, où il est constaté que la diffusivité du charbon est bien plus basse que celle du matériau sain initial. Si une baisse de 50% de la conductivité est considérée alors, la pente de formation du charbon correspond à la vitesse de formation du charbon mesurée expérimentalement, soit de 2.25mm/min (cf. Figure 102). Ainsi, l'optimisation inverse pratiquée aboutit à une valeur satisfaisante de conductivité de 0.24 W/m/K pour le matériau 2. Si le matériau 3 possède la même conductivité que le matériau 2, la méthode inverse donne un bon résultat. Finalement, les paramètres thermiques retenus sont les suivants (Tableau 29) :

Etat du matériau	λ_1 $W.m^{-1}.K^{-1}$	λ_2, λ_3 $W.m^{-1}.K^{-1}$	ρ $Kg.m^{-3}$	C_p J/Kg/K
1	5.13	0.48	1350	$C_{p_{comp}}$ [42]
2	5.1	0.24	742	$C_{p_{fibres}}$ [52]
3	5.08	0.24	10	$C_{p_{fibres}}$ [52]

Tableau 29 : Paramètres thermiques du composite

Avec les capacités thermiques du Tableau 29 en J/kg/K :

$$C_{p_{comp}} [42] = C_0 * \left(\frac{T}{T_r}\right)^\theta \text{ et } T \text{ exprimé en } ^\circ C$$

$$\begin{aligned} C_0 &= 389 \text{ à } 20^\circ C \\ T_r &= 20^\circ C \\ \theta &= 0.76 \end{aligned}$$

$$C_{p_{fibres}} [52] = 8 * 10^{-7} T^3 - 0,0031 T^2 + 4,4302 T - 356,55 \text{ T exprimé en K}$$

Il est à noter que toutes les dépendances à la température des transferts thermiques reposent sur la capacité thermique. Ainsi, la conductivité, contrairement à la capacité thermique, est considérée comme constante avec la température, bien qu'elle varie avec l'état de décomposition du matériau. En effet, les données expérimentales sont insuffisantes pour distinguer l'influence de la température sur λ et C_p . C'est la diffusivité thermique qui est modélisée dans [42] et non chaque paramètre individuellement.

Finalement, la perte de masse obtenue avec les paramètres thermiques et le modèle de décomposition thermique adoptés est tracée Figure 101 :

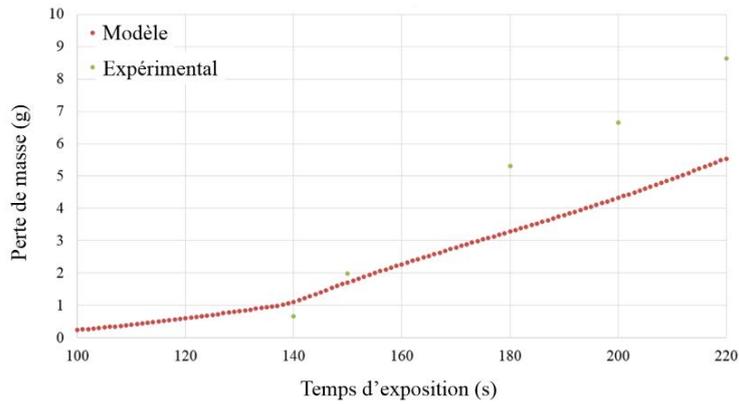


Figure 101 : Perte de masse des essais et expérimentale sur l'éprouvette [$\pm 45_3$] après une exposition à un flux de 35KW/m²

La Figure 101 illustre le fait que le modèle rend compte d'une vitesse de perte de masse qui augmente au moment de l'inflammation (ici à 140s). Par ailleurs, la Figure 101 montre que la perte de masse est plus importante grâce au changement des paramètres cinétiques et thermiques : elle était de 1.5 grammes avec les paramètres précédents après 220s d'exposition au cône calorimètre et passe à 5.5 grammes. Cependant, elle reste inférieure à la perte de masse constatée expérimentalement, qui est de 8.9 grammes. Cela peut s'expliquer par la relative simplicité du modèle de transferts de chaleur retenu ici, lequel utilise des paramètres thermiques effectifs, et notamment, la non prise en compte d'une chaleur de décomposition exothermique, qui existe lors de l'oxydation des fibres, du charbon [126] et lors de la pyrolyse de la matrice [50]. Ces chaleurs de décomposition entraînent en effet une augmentation de la température et donc, de la perte de masse au cours du calcul. Toutefois, cette estimation de la perte de masse n'est pas utilisée en tant que telle pour le calcul de la tenue mécanique, qui retient comme seul paramètre influent l'épaisseur de charbon.

ii) Détermination du critère correspondant à la transformation du matériau en charbon

Les paramètres thermiques déterminés permettent de retrouver la vitesse d'avancement du front de décomposition constatée expérimentalement. La position de ce front de décomposition doit être définie à partir de certaines variables présentes dans le modèle de décomposition, en l'occurrence les variables représentant l'avancement de la première ou de la seconde réaction. Cette méthode est appliquée dans plusieurs travaux de la littérature pour déterminer le moment de la transformation du matériau en charbon [32], [50].

Dans les travaux portant sur les couplages thermomécaniques, il est habituel de considérer que dès que la matrice est décomposée, le matériau n'a plus aucune tenue mécanique [50]. Dans le cas du composite carbone-époxy de l'étude, les ATG sous azote n'entraînent la décomposition que de la matrice – car les fibres de carbone ne sont pas sujettes à la décomposition sous azote [59]. Or, sous azote la fraction massique perdue par le composite est de 25%. Cela est calculé à partir des coefficients stœchiométriques de la réaction sous azote : $1 - \nu_1 * \nu_2 = 0.25$.

Par ailleurs, la fraction massique de matrice donnée par le fabricant est de 30%. Les 5% de différence entre fraction massique de composite perdue sous azote et fraction massique de matrice totale sont expliqués par des composés du carbone contenus dans la matrice et non décomposés sous azote. Ainsi, on peut supposer que pour une perte de masse située entre 25% et 30%, le matériau composite n'a plus aucune tenue mécanique.

Ici, une variable de référence définie comme $V_{ref} = 1 - \alpha_1$, où α_1 est l'avancement de la première réaction de décomposition, est utilisée. Pour $V_{ref} = 0.4$, l'épaisseur de charbon calculée est égale à l'épaisseur de charbon expérimentale.

Or, $V_{ref} = 0.4$ équivaut à $\alpha_1 = 0.6$, car $V_{ref} = 1 - \alpha_1$

Le coefficient stœchiométrique de la première réaction sous air est fixé à $\nu_1 = 0.45$. Cela signifie qu'une fraction massique de matériau égale à 45% est perdue après la première réaction. Ainsi, pour $\alpha_1 = 0.6$, cette fraction est de $0.6 * 0.45 = 0.27$: le matériau aura perdu 27% de sa masse à $\alpha_1 = 0.6$. Cela permet donc d'obtenir la bonne valeur de l'épaisseur de charbon. Cette valeur est proche de la perte de masse globale occasionnée en ATG sous azote qui est de 25% et donc, de la décomposition de la matrice seule. Cela est cohérent avec l'hypothèse de la littérature estimant que la perte de tenue du matériau lors de sa décomposition thermique est uniquement due à la volatilisation de la matrice [50].

Afin d'illustrer la correspondance entre résultats expérimentaux et identification des paramètres du modèle, les courbes correspondant à l'épaisseur expérimentale de charbon pour $V_{ref} = 0.4$ et $V_{ref} = 0.6$ sont tracées Figure 102 et comparées à l'épaisseur expérimentale et sa régression linéaire Figure 102 :

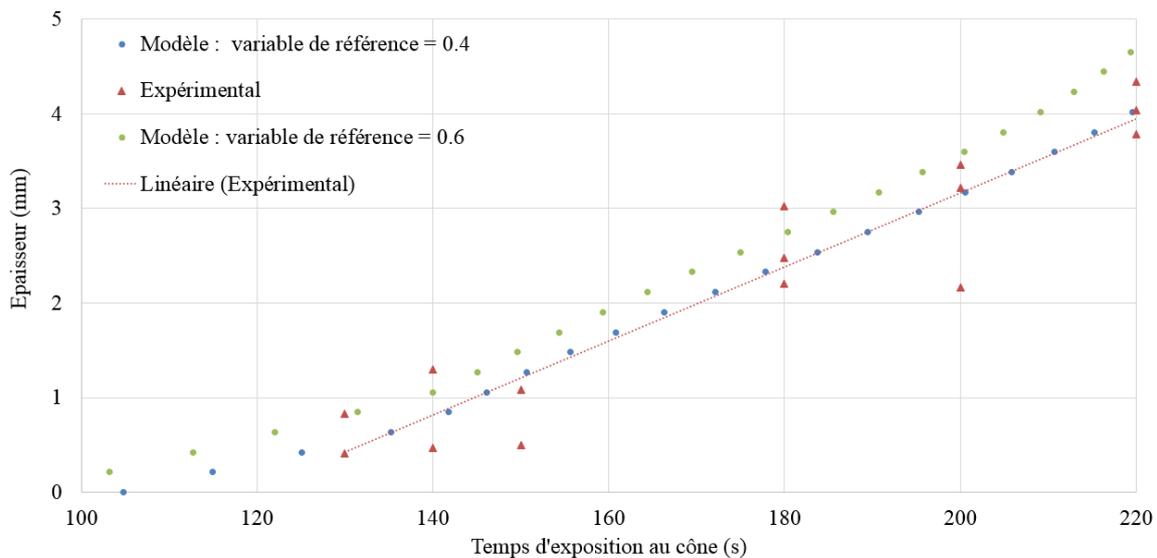


Figure 102 : Epaisseur de charbon expérimentale [22], modélisée et choix d'un critère de transformation

La Figure 102 confirme que c'est bien la valeur $V_{ref} = 0.4$ qui correspond le mieux à la régression linéaire de l'épaisseur de charbon expérimentale déterminée mécaniquement. Un V_{ref} faible correspond à un avancement de la réaction α_1 élevé, et donc à une épaisseur de charbon plus importante. C'est la raison pour laquelle une épaisseur de charbon plus élevée est obtenue avec un $V_{ref} = 0.4$ qu'avec un $V_{ref} = 0.6$ sur la Figure 102. Grâce à la Figure 102, une valeur de V_{ref} peut être fixée, et donc un avancement de la première réaction α_1 , pour lequel le matériau est transformé en charbon.

A partir de cette valeur $V_{ref} = 0.4$, on propose une relation entre la variable de décomposition $d_{déc}$ (telle qu'elle a été définie au chapitre 2) et V_{ref} . $d_{déc}$ est utilisée pour diminuer la rigidité lorsque la variable de référence passe de 0.5 à 0.4, soit vers 350°C. Conformément au chapitre 2, la variable de décomposition vient pondérer la rigidité de la façon suivante (Eq. 4-8) :

$$\text{Eq. 4-8} \quad \forall i, j \quad C_{ij \text{ décomposé}} = C_{ij}(1 - d_{déc})$$

A l'image d'un endommagement mécanique, $d_{déc}$ varie entre 0 et 1 : 0 lorsque le matériau est exempt de toute dégradation mécanique et 1 lorsqu'il n'a plus aucune tenue mécanique.

$d_{déc}$ est calculé en fonction de α_1 , sous la forme d'une tangente hyperbolique comme suit :

$$\text{Eq. 4-9} \quad d_{déc} = 0.5 + 0.5 \tanh(\varphi_{dec}(\alpha_1 - \alpha_{mid}))$$

Avec φ_{dec} paramètre déterminant la vitesse de décroissance de d_{dec}
 α_1 variable caractérisant la première réaction de décomposition
 $\alpha_1 = 0$ au début de la décomposition et $\alpha_1 = 1$ à la fin de la première réaction
 α_{mid} valeur de α_1 pour laquelle $d_{dec} = 0.5$

Les paramètres retenus sont les suivants (Tableau 30) :

φ_{dec}	50
α_{mid}	0.55

Tableau 30 : Paramètres retenus pour calculer le coefficient de décroissance des modules

Si le passage de d_{dec} de 1 à 0 était instantané, α_{mid} serait égal à 0.6 car c'est la valeur pour laquelle on constate que le matériau n'a plus aucune tenue Figure 102. Une valeur légèrement inférieure est prise $\alpha_{mid} = 0.55$ afin de ne pas avoir une décroissance trop rapide de la rigidité (et donc, faciliter la convergence du calcul), et d'obtenir un $d_{dec} = 0$ pour $\alpha_{mid} = 0.6$. En effet, la valeur de φ_{dec} détermine la vitesse à laquelle la transition de $d_{dec} = 1$ à $d_{dec} = 0$ est effectuée, i.e. la vitesse à laquelle le matériau perd ses propriétés entre le début de la décomposition et le moment où la matrice est consommée. La variable d_{dec} obtenue est tracée sur la Figure 103 :

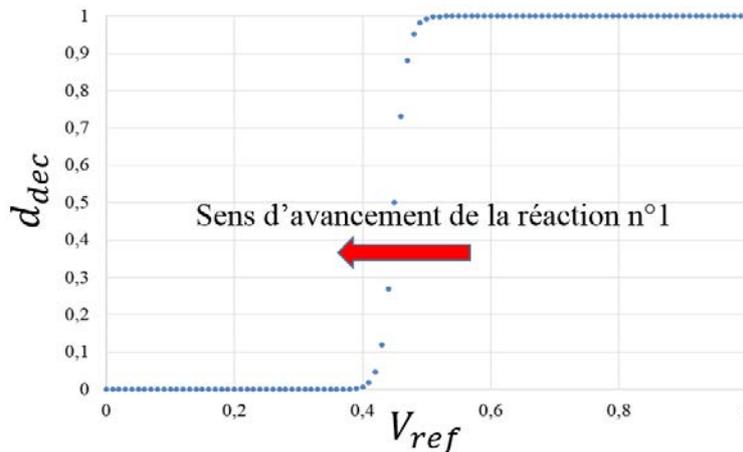


Figure 103 : Evolution de la variable de décomposition d_{dec} en fonction de la variable de référence V_{ref}

On notera que l'irréversibilité de l'évolution de l'endommagement d_{dec} est imposée par celle de V_{ref} , directement relié à l'avancement de la réaction α_1 .

Dans le paragraphe 4.3.2.3 sont présentés les résultats de l'application de ce couplage entre décomposition thermique et mécanique pour les éprouvettes.

4.3.2.3 Résultats obtenus sur les éprouvettes $\pm 45^\circ$ en traction après exposition au cône.

Afin de vérifier l'approche adoptée, les simulations d'exposition au cône calorimètre présentées en 4.1 suivies de traction sont comparées aux résultats expérimentaux. Le temps d'inflammation expérimental des éprouvettes [$\pm 45_3$] est de 138 ± 5 (s), c'est pourquoi on s'intéresse à la décroissance des contraintes maximales pour des temps d'exposition supérieurs. Une première étape consiste à exposer le matériau à un chargement thermique seul (étape 1), puis en seconde étape, une traction monotone à température constante et ambiante (étape 2) est menée (Figure 104) :

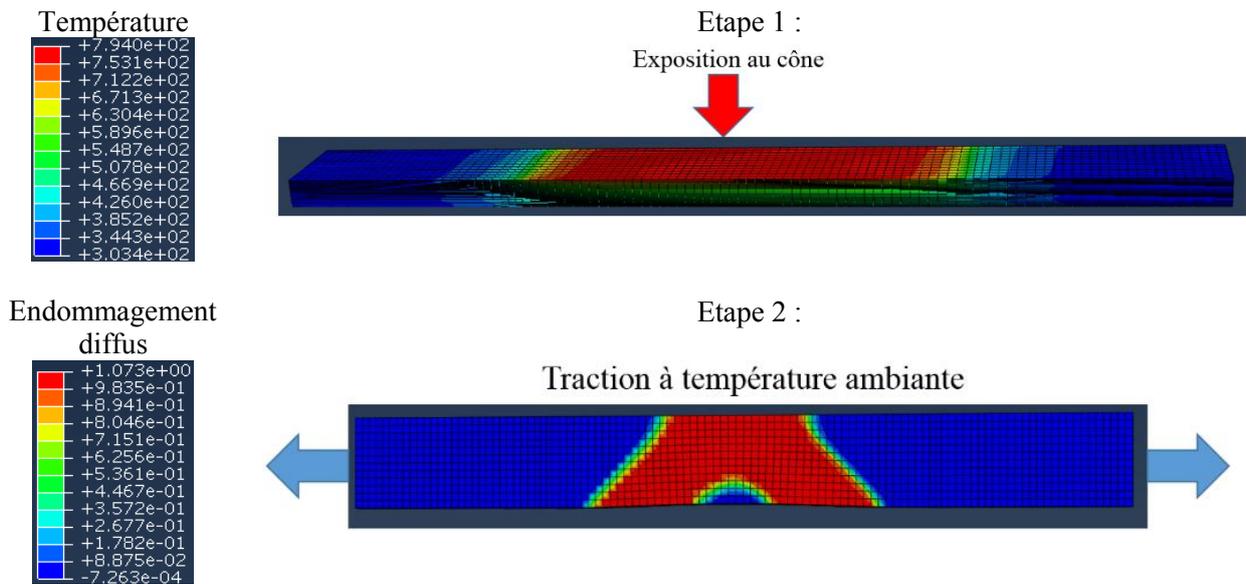


Figure 104 : Déroulement d'un calcul en deux étapes : exposition au flux lors de la première étape (étape 1) puis traction à température ambiante lors de la deuxième étape (étape 2)

Les Figure 105, Figure 106 et Figure 107 présentent les tracés de la contrainte axiale en fonction de la déformation axiale simulés respectivement après 150s, 180s et 220s d'exposition au cône :

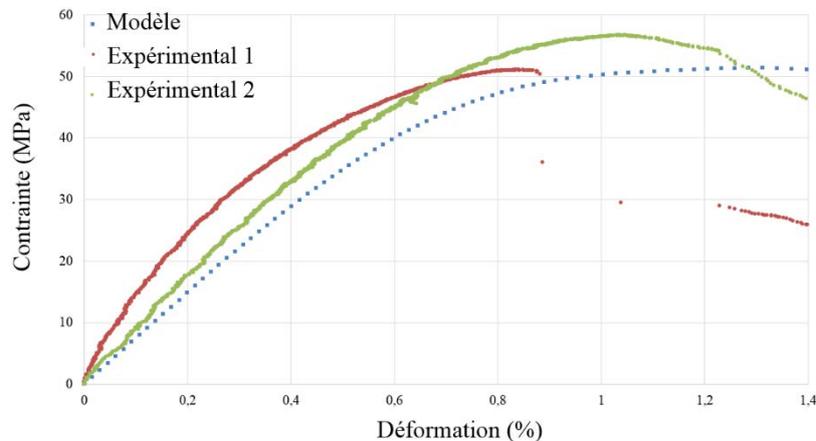


Figure 105 : Traction après exposition pendant 150s au cône à 35kW/m² des éprouvettes [±45₃] ; essais [22] et modèle

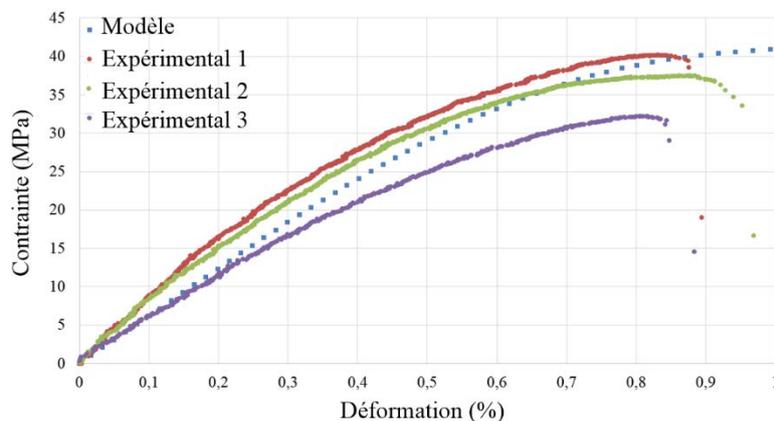


Figure 106 : Traction après exposition pendant 180s au cône à 35kW/m² des éprouvettes [±45₃] ; essais [22] et modèle

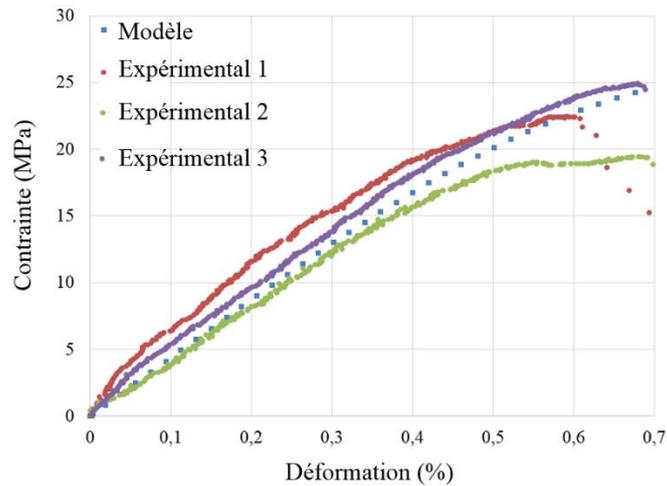


Figure 107 : Traction après exposition pendant 220s au cône à 35kW/m² des éprouvettes [$\pm 45_3$] ; essais [22] et modèle

Les Figure 105, Figure 106 et Figure 107 permettent de comparer la rigidité obtenue lors des essais [22] et grâce au présent modèle. Elles montrent que la rigidité du modèle représente assez bien celle obtenue expérimentalement : la rigidité obtenue par le calcul se situe presque toujours entre les bornes inférieure et supérieure des rigidités expérimentales. Seule la rigidité obtenue par le calcul à 150s (Figure 105) ne suit pas la courbe expérimentale, surestimant l'effet de la décomposition sur la baisse de la rigidité. Cela peut s'expliquer par le fait que les paramètres choisis surestiment à 150s l'épaisseur de charbon obtenue expérimentalement, comme cela est mis en évidence par la Figure 84 :

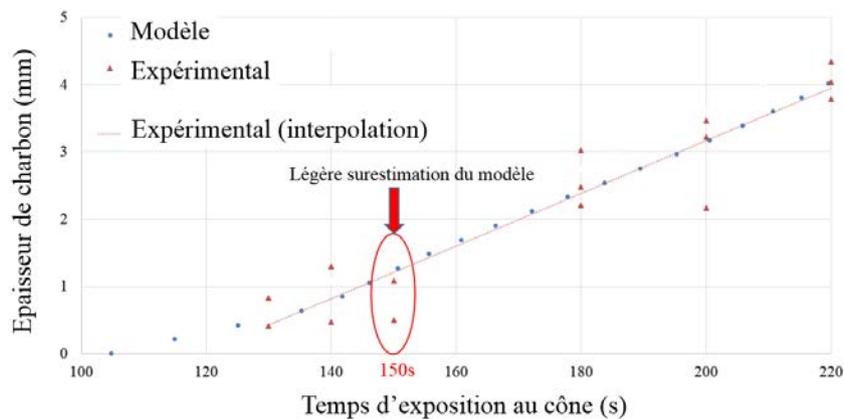


Figure 108 : Epaisseur de charbon expérimentale [22] et modélisée des éprouvettes [$\pm 45_3$], explication de la surestimation du modèle à 150s

Le Tableau 31 compare les contraintes maximales obtenues lors des essais et avec le modèle :

Temps d'exposition	$\sigma_{max} \pm$ écart-type Résultats des essais [22]	σ_{max} Résultats du modèle
150s	53.9 \pm 2.8MPa	51.4MPa
180s	36.7 \pm 4MPa	41.8MPa
220s	22.3 \pm 2.7MPa	27.1MPa

Tableau 31 : Contraintes maximales des essais [22] et de la simulation lors de la traction après exposition des éprouvettes [$\pm 45_3$]

La résistance obtenue par le modèle à 150s se situe dans l'incertitude expérimentale. La contrainte maximale résultant d'une exposition au cône pendant 220 secondes est légèrement supérieure à celle trouvée expérimentalement, mais cette différence n'est que de 2MPa. La contrainte maximale résultant d'une exposition au cône pendant 180 secondes est également légèrement supérieure à celle trouvée expérimentalement, mais cette différence n'est que de 1MPa. Ces différences peuvent paraître minimes

puisqu'elles sont inférieures aux écarts-types expérimentaux, qui sont respectivement de 4MPa et de 2.7MPa.

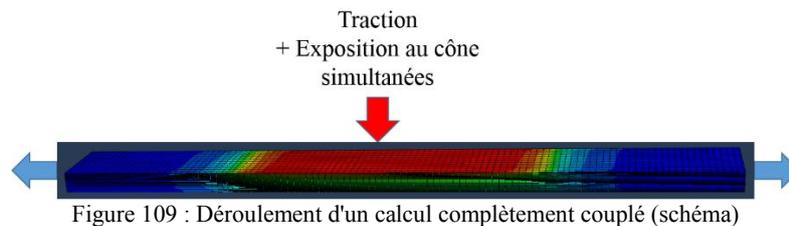
Conclusion de la partie 4

La tâche consistant à affecter à un matériau en constante évolution des paramètres thermiques, est délicate, d'autant plus lorsque ce matériau est sujet à une décomposition thermique complexe telle que présentée dans cette partie (cf. Figure 92). De nombreuses conditions aux limites sont inconnues et doivent être déterminées, notamment le flux lié à l'inflammation et le coefficient de convection lié aux gaz volatiles. En vue de simplifier le problème de la décomposition thermique, de nombreuses hypothèses simplificatrices sont faites : aucune récession de surface n'est considérée, la dilatation thermique n'est pas modélisée et les paramètres thermiques sont effectifs. Les paramètres résultants de cette recherche et portant sur les couplages entre décomposition thermique, transferts de chaleur et comportement mécanique sont évalués dans la partie 5, où la capacité de prédiction du modèle est évaluée.

5 Prédications du modèle concernant le couplage de la décomposition thermique et du comportement mécanique

Dans cette dernière partie est mis en application le modèle complètement couplé :

- En 5.1, des calculs en traction après décomposition sont effectués. Ils sont du même type que ceux du paragraphe 4.3.2.3, mais menés sur des éprouvettes d'empilements $[90_2, \pm 12_2]$ (5.1.1) et $[90, \pm 45, 90, \pm 12]$ (5.1.2) afin de valider l'influence de la décomposition thermique sur les résistances du matériau après son exposition au feu (cf. Figure 104).
- En 5.2, des calculs thermomécaniques entièrement couplés sont effectués (Figure 109), afin d'étudier l'influence des différents phénomènes (transferts de chaleur et décomposition thermique) sur la rupture finale du matériau :



Comme dans les deux premières parties de ce chapitre, sont utilisés des résultats expérimentaux du projet FireComp de tractions après exposition préalable des éprouvettes au cône calorimètre. Le maillage est renseigné en partie 3 de ce chapitre.

5.1 Traction après décomposition thermique : validation de l'approche couplée

Le modèle couplé donnant l'épaisseur de charbon a été identifié sur des éprouvettes $[\pm 45_3]$. Afin d'évaluer sa capacité à prédire la baisse des propriétés mécaniques suite à une exposition au feu, des calculs sont menés sur des éprouvettes $[90_2, \pm 12_2]$ et quasi-isotropes. Les résultats numériques sont alors comparés aux résultats expérimentaux [22], sous la forme de courbes de traction (pour évaluer le module et la déformation maximale) et d'un tableau récapitulant les contraintes maximales obtenues. La comparaison des résultats permet d'évaluer le degré de fidélité et de prédictibilité du modèle, concernant la modélisation des couplages entre épaisseur de charbon, transferts thermiques, flux d'inflammation et perte des propriétés mécaniques. Les conditions aux limites pour le déplacement et le flux reçu sont renseignées en partie 3 de ce chapitre et sont du même type que pour les éprouvettes $[\pm 45_3]$. Seul le temps d'inflammation diffère.

5.1.1 Tractions après exposition des éprouvettes $[90_2, \pm 12_2]$

Les éprouvettes $[90_2, \pm 12_2]$ s'enflamment après un temps d'exposition au cône calorimètre d'environ 170s. Les résultats expérimentaux présentant toujours une certaine dispersion, l'ensemble des courbes obtenues lors des essais [22] sont comparées aux courbes obtenues lors des simulations sur les Figure 110, Figure 111 et Figure 112 :

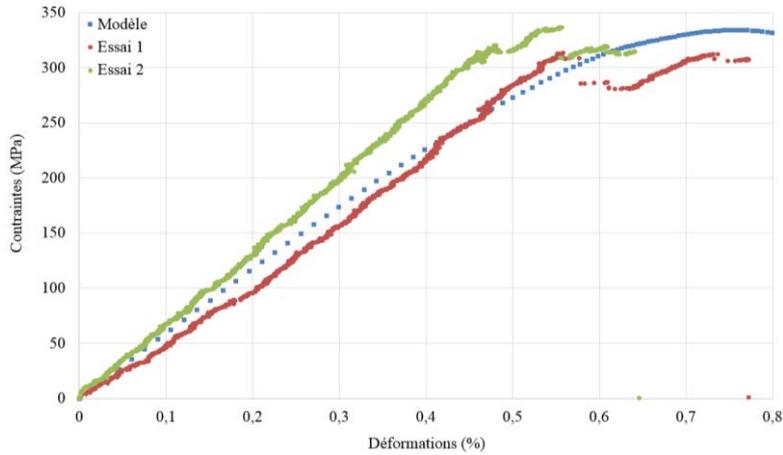


Figure 110 : Traction après exposition pendant 180s au cône à 35kW/m² des éprouvettes [90₂, ±12₂] ; essais [22] et modèle

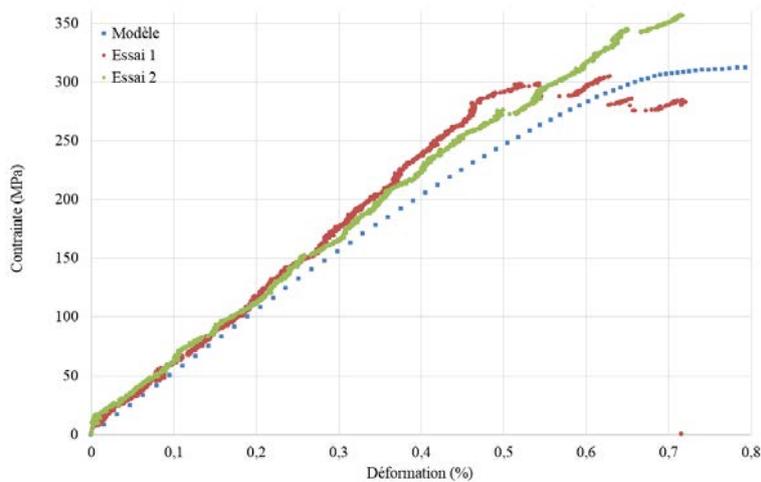


Figure 111 : Traction après exposition pendant 220s au cône à 35kW/m² des éprouvettes [90₂, ±12₂] ; essais [22] et modèle

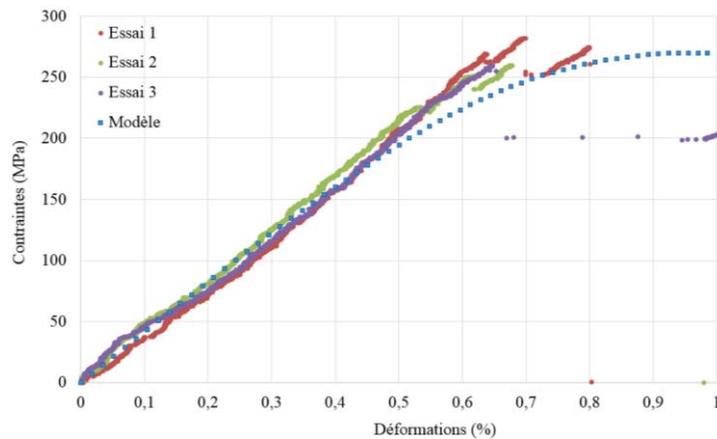


Figure 112 : Traction après exposition pendant 250s au cône à 35kW/m² des éprouvettes [90₂, ±12₂] ; essais [22] et modèle

Pour les calculs présentés sur les Figure 110, Figure 111 et Figure 112, les endommagements pris en compte sont le délaminage et la décohéation d'interface fibre-matrice. En effet, il est constaté expérimentalement qu'ils sont responsables de la rupture et de la perte de rigidité [22] pour les éprouvettes [90₂, ±12₂]. Les Figure 110 et Figure 111 mettent bien en évidence la dispersion expérimentale, que cela soit au niveau de la rigidité obtenue (Figure 110) ou de la contrainte maximale (Figure 111). Seule la Figure 112 montre un résultat expérimental assez homogène, puisque les courbes sont presque superposées. Les courbes simulées illustrent une rigidité satisfaisante pour les expositions à 180s et à 250s. A 220 secondes, il semble que la décroissance de la rigidité soit légèrement anticipée par le modèle. Cela est un peu moins visible pour les autres cas.

Les contraintes maximales de traction après exposition simulées sont présentées dans le Tableau 32 et comparées à celles des essais [22] :

Temps d'exposition	$\sigma_{max} \pm \text{écart-type}$ Résultat des essais [22]	σ_{max} Résultat du modèle
180s	324 \pm 12MPa	334MPa
220s	331 \pm 26MPa	314MPa
250s	267 \pm 13MPa	250MPa

Tableau 32 : Contraintes maximales obtenues par les essais [22] et la simulation pour les éprouvettes [90₂, \pm 12₂]

D'après le Tableau 32, bien que le modèle sous-estime légèrement les modules obtenus, il reproduit correctement la baisse des contraintes maximales obtenues lors des essais.

En conclusion, le modèle prédit assez bien le comportement des éprouvettes [90₂, \pm 12₂] suite à leur exposition au feu.

5.1.2 Tractions après exposition des éprouvettes [90, \pm 45, 90, \pm 12] (quasi-isotropes)

Les éprouvettes quasi-isotropes s'enflamment après un temps d'exposition au cône calorimètre d'environ 128s. Il est choisi de procéder à un calcul avant l'inflammation, puis à 140s et enfin à 180s i.e. juste après l'inflammation et une fois que l'éprouvette est presque complètement décomposée. Cela permet d'étudier l'influence de la décomposition thermique, même lorsqu'elle est minimale (i.e. avant inflammation), sur le comportement de l'éprouvette. Les résultats des tractions après exposition (à 110s, 140s et 180s) sont donnés sur les Figure 113, Figure 114 et Figure 115 :

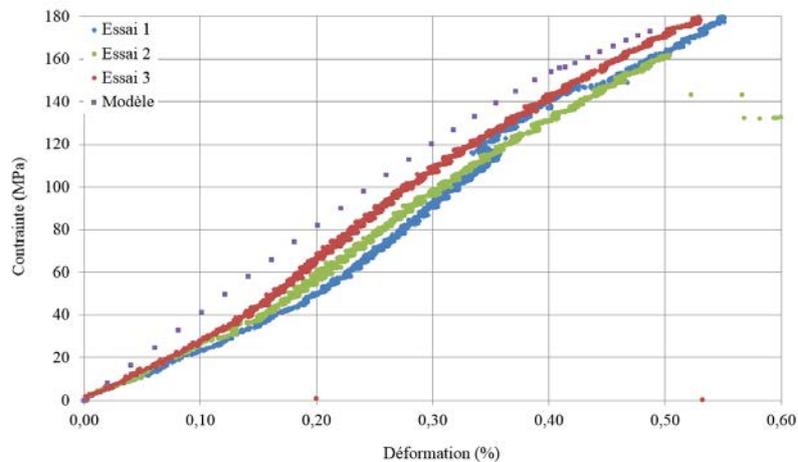


Figure 113 : Traction après exposition pendant 110s au cône à 35kW/m² des éprouvettes [90, \pm 45, 90, \pm 12] ; essais [22] et modèle

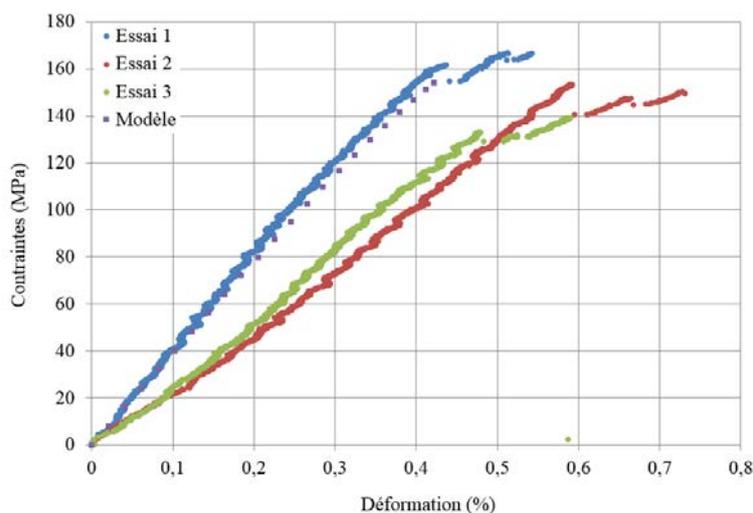


Figure 114 : Traction après exposition pendant 140s au cône à 35kW/m² des éprouvettes [90, ±45, 90, ±12] ; essais [22] et modèle

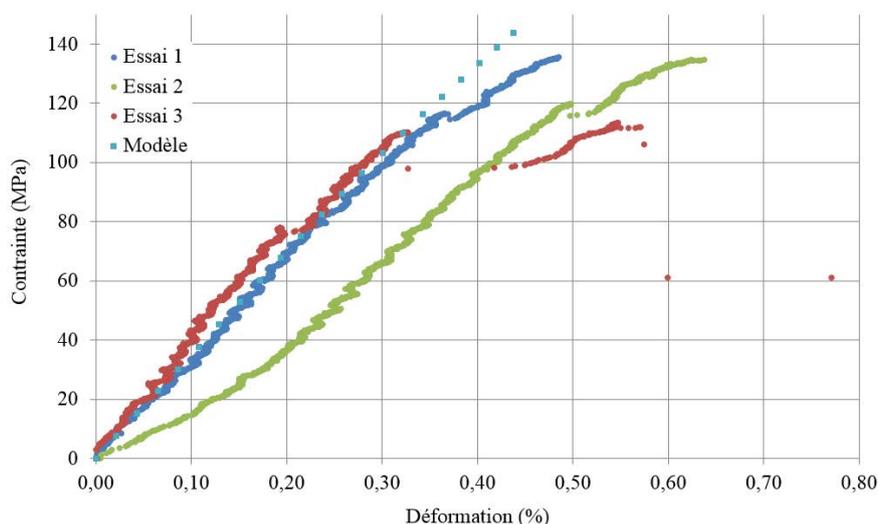


Figure 115 : Traction après exposition pendant 180s au cône à 35kW/m² des éprouvettes [90, ±45, 90, ±12] ; essais [22] et modèle

Les Figure 113, Figure 114 et Figure 115 permettent de constater que le modèle reproduit bien le comportement des éprouvettes quasi-isotropes. En effet, à 140s et à 180s, les pentes des courbes contrainte-déformation sont similaires pour les essais [22] et le modèle. A 110s (Figure 113), une légère surestimation de la rigidité est constatée dans le modèle. Elle peut être due à une mauvaise évaluation du temps d'inflammation. Cependant, la courbe de traction simulée à 110s retranscrit bien la perte de linéarité du comportement de l'éprouvette et ce tout au long de l'essai. Ce comportement fortement non-linéaire avant la rupture n'est pas constaté pour toutes les éprouvettes pour les autres temps d'exposition au cône. Après 140s d'exposition par exemple (Figure 114), deux éprouvettes sur trois ont cette non linéarité, et seule une sur trois à 180s (Figure 115). La rigidité obtenue par le modèle est satisfaisante mais correspond toujours à la valeur la plus haute des résultats expérimentaux. Afin de conclure sur ces simulations, les contraintes maximales simulées et expérimentales [22] sont présentées Tableau 33 :

Temps d'exposition	$\sigma_{max} \pm$ écart-type Résultat des essais [22]	σ_{max} Résultat du modèle
110s	174±10MPa	173MPa
140s	153±14MPa	154MPa
180s	128±13MPa	144MPa

Tableau 33 : Contraintes maximales obtenues par les essais [22] et la simulation pour les éprouvettes [90, ±45, 90, ±12]

Le Tableau 33 montre que le modèle rend bien compte de la valeur moyenne de la contrainte maximale. A 180s (Figure 115) en revanche, la courbe de traction modélisée suit bien la tendance expérimentale et donc, rend bien compte du module, mais la rupture intervient pour une déformation trop élevée.

Cette section 5.1 permet de valider l'approche adoptée puisque les résultats du modèle correspondent aux essais [22]. En outre, le modèle est capable de retranscrire la perte de linéarité de la rigidité de l'éprouvette due à la propagation de l'endommagement d'interface. Une amélioration possible du modèle serait la prise en compte de l'effet de la décomposition sur les paramètres de l'endommagement d'interface, tels que la déformation à l'initiation et à la rupture.

Ainsi, grâce aux paramètres déterminés au sein des parties 3 et 4 et validés en section 5.1, des calculs entièrement couplés sont menés dans la sous-section suivante.

5.2 Prédiction du comportement couplé sur des éprouvettes [±45₃]

Afin de prédire le comportement du matériau soumis à une sollicitation couplée thermique et mécanique, des simulations sont effectuées sur une éprouvette orientée à ±45° sujette à un déplacement de l'une de ses extrémités et exposée à un éclairage énergétique sur une de ses faces, comme lorsqu'elle est exposée au flux de chaleur d'un cône calorimètre (cf. Figure 109).

Le but de ces calculs couplés est de déterminer le rôle de chaque phénomène (transferts de chaleur, décomposition thermique et endommagement mécanique) dans la rupture finale de l'éprouvette. En effet, les calculs de la sous-section précédente permettent de connaître l'épaisseur de charbon correspondant à l'exposition d'une éprouvette au cône calorimètre avec inflammation de celle-ci, et l'influence de cette épaisseur sur le comportement de l'éprouvette, les tractions y étant effectuées à froid. Ce comportement n'est bien sûr pas le même que lorsque l'éprouvette est exposée à un chargement thermique sur l'une de ses faces simultanément à un chargement mécanique à ses extrémités, comme c'est le cas dans cette section 5.2.

Les conditions aux limites sont les mêmes que pour les calculs mécaniques et thermiques des parties 3 et 4, mais ces conditions sont appliquées en même temps et c'est le maillage le plus fin (0.2mm dans l'épaisseur de l'éprouvette) qui est choisi. Les éprouvettes d'empilement [±45₃] sont prises comme exemples d'application pour leur mode d'endommagement privilégié, l'endommagement par fissuration matricielle, qui est diffus. Afin de se situer dans une configuration de traction monotone quasi-statique, la vitesse de traction de référence considérée est de 1mm/min. Les simulations sont donc effectuées de part et d'autre de cette référence. Le but est de comparer l'influence des temps caractéristiques des phénomènes thermiques, mécaniques et de décomposition thermique dans la rupture du matériau. Ainsi, il faut considérer des conditions aux limites où aucun des phénomènes ne semble négligeable à première vue. Par exemple, un flux inférieur à 20kW/m² est considéré comme faible et n'entraîne aucune inflammation sous cône, il n'est donc pas considéré ici. Finalement, dans les calculs effectués, la vitesse de traction varie de 0.2 à 5mm/min et le flux surfacique appliqué, de 20 à 100kW/m². Afin d'étudier les différentes influences des phénomènes les uns par rapport aux autres, les calculs suivants sont détaillés dans cette section Tableau 34 :

N°	Vitesse de traction (mm/min)	Flux (kW/m ²)
1	1	20
2	1	50
3	1	100
4	0.2	100
5	5	100

Tableau 34 : Calculs couplés détaillés

5.2.1 Vitesse de traction de 1mm/min et densité de flux de 20kW/m² (n°1)

La courbe contrainte-déformation obtenue est la suivante (Figure 116) :

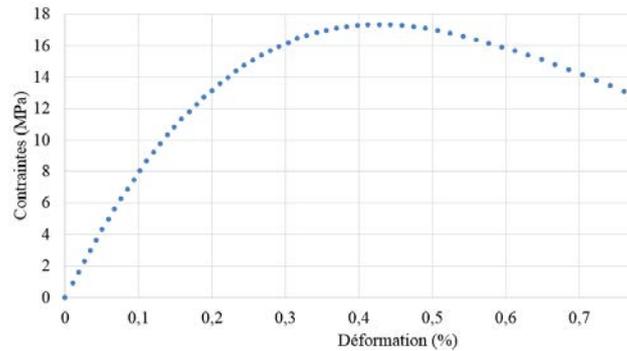
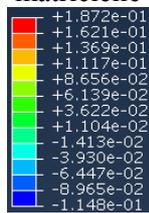


Figure 116 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 20kW/m², sur une éprouvette [±45₃]

La Figure 116 montre un adoucissement important dû à la température qui fait chuter la rigidité à partir de la transition vitreuse de la matrice. La baisse des contraintes intervient pour une déformation de 0.4% à 41 secondes. Cela peut être estimé comme l'instant de la rupture du matériau, qui n'a plus aucune tenue. Afin de comprendre la cause de cette rupture, il est nécessaire d'observer l'endommagement diffus et la répartition de la température dans l'épaisseur de l'éprouvette. La répartition de la fissuration matricielle à 41s est donnée Figure 117 :

Echelle
fissuration
matricielle



Zoom sur le milieu de l'éprouvette où l'endommagement est maximal

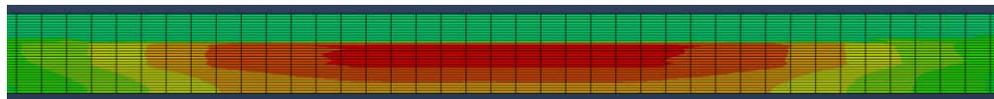


Figure 117 : Endommagement par fissuration matricielle lors d'un calcul couplé à 1mm/min de déplacement et 20kW/m² sur une éprouvette [±45₃], zoom sur le milieu de l'éprouvette à 41s

L'observation de la Figure 117 met en évidence la faible valeur de l'endommagement diffus, situé entre 0.1 et 0.2 au maximum, au centre de l'éprouvette. Cette valeur est loin de la valeur maximale de 0.6 nécessaire à la rupture de l'éprouvette et rencontrée lors des essais de traction réalisés à température ambiante ou lors des tractions isothermes. La température à 41 secondes est visible Figure 118 :



Figure 118 : Température (en K) supérieure à 80°C (en gris) à 41 secondes observée lors d'un calcul couplé à 1mm/min de déplacement et 20kW/m² sur une éprouvette [±45₃], zoom sur le milieu de l'éprouvette

La Figure 118 montre que plus de la moitié de l'éprouvette est atteinte dans son épaisseur par une température supérieure à 80°C, tout en restant inférieure à la température de début de décomposition thermique de la matrice (environ 200°C). A cette température, la plupart des modules ont déjà une valeur

considérablement réduite et cela explique le fait que la rigidité globale de l'éprouvette soit si faible : la contrainte maximale de l'éprouvette est de 17MPa, alors qu'à température ambiante elle est de plus de 50MPa. Ce résultat explique la baisse observée de la contrainte globale observée Figure 116. En effet, la température maximale (sur la surface exposée au flux) étant largement inférieure à la température de début de décomposition thermique, celle-ci ne joue aucun rôle dans la baisse de la contrainte macroscopique.

Afin de donner éventuellement un poids plus grand à la décomposition thermique, le calcul suivant expose l'éprouvette à un flux de 50kW/m².

5.2.2 Vitesse de traction de 1mm/min et densité de flux de 50kW/m² (n°2)

La courbe contrainte-déformation obtenue est la suivante (Figure 119) :

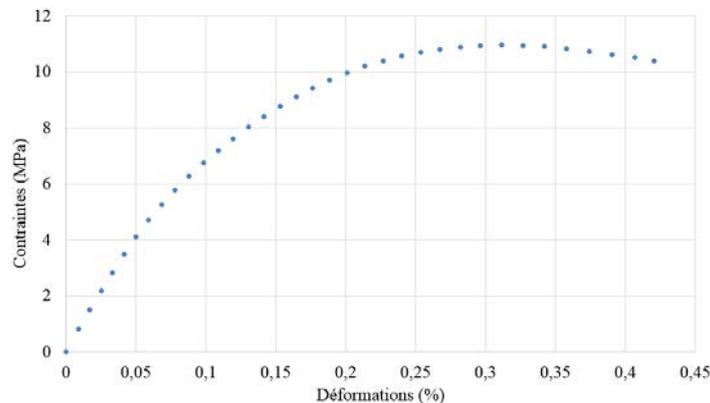


Figure 119 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 50kW/m², sur une éprouvette [±45₃]

La courbe contrainte-déformation de la Figure 119 atteint son maximum, 11MPa, à 28 secondes.

L'endommagement par fissuration matricielle au centre de l'éprouvette à 28 secondes est visible sur la Figure 120 suivante :

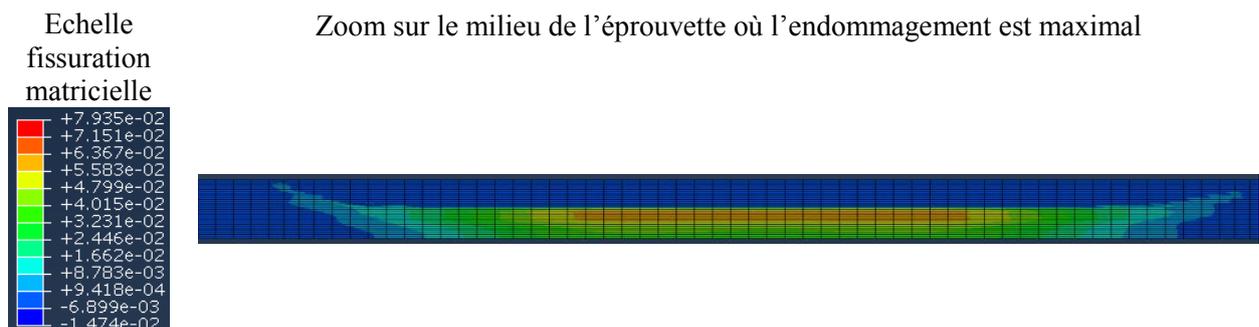


Figure 120 : Visualisation des contraintes de la fissuration matricielle à 28s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 50kW/m², sur une éprouvette [±45₃] (zoom sur la partie centrale de l'éprouvette)

L'endommagement par fissuration matricielle très faible est mis en évidence en bleu sur la Figure 120. Cela s'explique par une température supérieure à 80°C sur une grande partie de l'éprouvette comme illustré en Figure 121 :

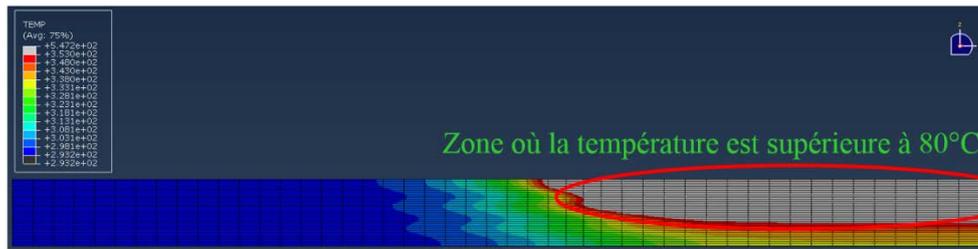


Figure 121 : Température à 28s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 50kW/m², sur une éprouvette [$\pm 45_3$] (zoom sur la partie gauche de l'éprouvette). Mise en évidence de la zone où la température est supérieure à 80°C (en gris)

Une grande partie de l'épaisseur de l'éprouvette atteint une température supérieure à 80°C après 28 secondes (Figure 121), ce qui explique la valeur faible de l'endommagement diffus de la Figure 119, puisque tous les modules (excepté dans la direction des fibres) commencent alors à baisser de façon significative.

C'est donc la hausse de la température qui est responsable de la baisse de la contrainte et de la perte de tenue du matériau pour la configuration n°2.

5.2.3 Vitesse de traction de 1mm/min et densité de flux de 100kW/m² (n°3)

La courbe contrainte-déformation obtenue est la suivante (Figure 122) :

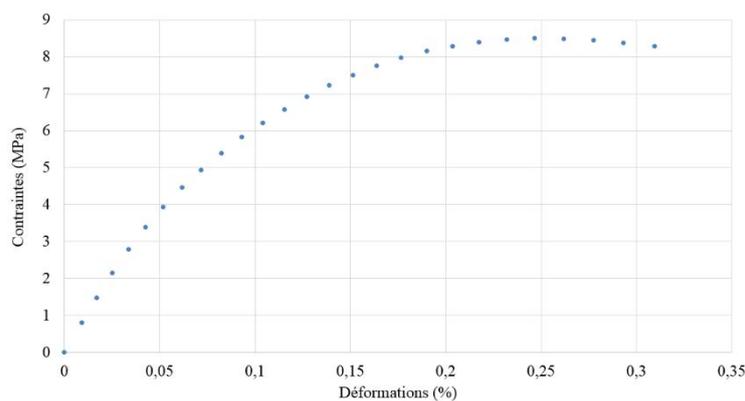


Figure 122 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [$\pm 45_3$]

L'inflexion de la courbe contrainte-déformation de la Figure 122 survient à 22 secondes, soit seulement 6 secondes plus tôt qu'à 50kW/m² (Figure 119), pour une déformation un peu plus faible (0,25% et non 0,3%), mais pour une contrainte beaucoup plus faible de 8,5MPa. Il est nécessaire de comprendre dans quelle situation ce maximum est atteint. Pour cela, la température dans l'épaisseur de l'éprouvette est relevée au moment de l'inflexion des contraintes Figure 123 :

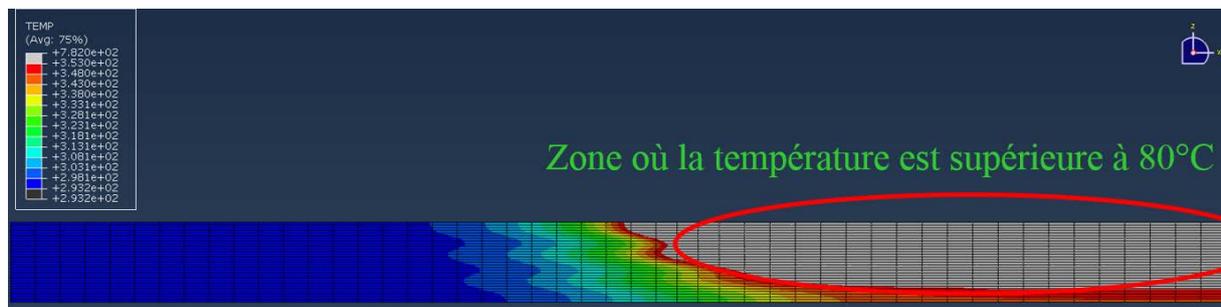


Figure 123 : Température à 22s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [$\pm 45_3$] (zoom sur la partie gauche de l'éprouvette). Mise en évidence de la zone où la température est supérieure à 80°C (en gris)

La température de l'éprouvette dépasse 80°C dans une grande partie de celle-ci (Figure 123). Cela a pu entraîner une baisse des modules dans toutes les directions (excepté dans la direction des fibres). La Figure 124 permet de visualiser la zone d'influence de la décomposition thermique :

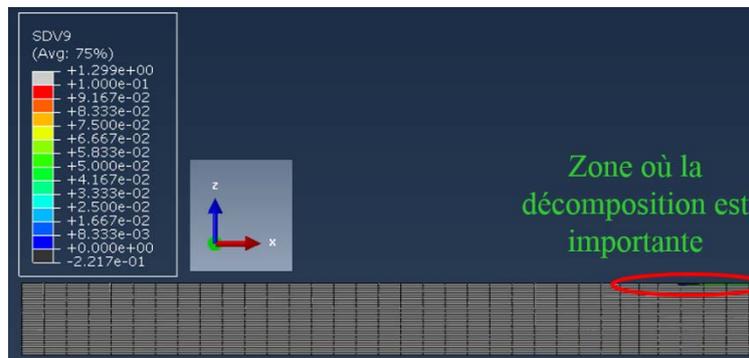


Figure 124 : Variable d'avancement α_1 de la réaction n°1 de décomposition à 22s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [$\pm 45_3$] (zoom sur la partie gauche de l'éprouvette). La zone où la décomposition est non négligeable est à peine visible (en couleur)

D'après la Figure 124, la variable d'avancement de décomposition est proche de zéro sur toute l'éprouvette. C'est un résultat peu étonnant, puisqu'après seulement 20 secondes d'exposition à un flux de 100kW/m², la température n'est pas suffisamment élevée dans l'éprouvette pour que celle-ci commence à se décomposer en profondeur, même si la température est assez élevée en surface pour que la décomposition commence.

Enfin, la valeur de l'endommagement par fissuration matricielle est trop faible pour entraîner la rupture de l'éprouvette Figure 125 :

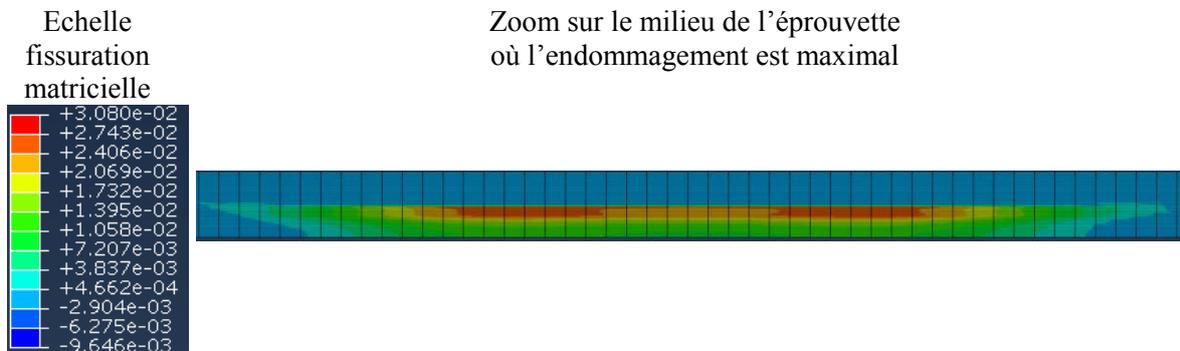


Figure 125 : Variable d'endommagement diffus pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [$\pm 45_3$] (zoom sur le milieu de l'éprouvette), à 22s. Mise en évidence de la zone où la température a une influence.

La Figure 125 et la Figure 123 associées permettent de comprendre que l'influence de la température cause à la fois une baisse des contraintes et une impossibilité d'avoir un endommagement diffus significatif (zone bleue sur la Figure 125). En effet, la croissance de cet endommagement n'a lieu qu'à déformation élevée, lorsque la température est élevée. La baisse des contraintes est visible Figure 126 :

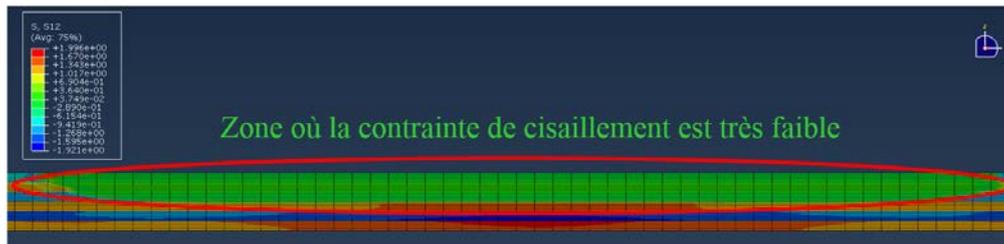


Figure 126 : Visualisation des contraintes de cisaillement à 22s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 1mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [±45₃] (zoom sur le milieu de l'éprouvette)

C'est donc la hausse de température qui est responsable de la baisse des contraintes et de la perte de tenue mécanique du matériau pour la configuration n°3 et non pas la décomposition.

Les calculs du paragraphe 5.2.4 et 5.2.5 ont pour intérêt d'étudier le comportement du matériau pour des vitesses de traction différentes : 0.2mm/min, afin de donner plus de poids à la décomposition éventuelle et 5mm/min, pour accentuer l'endommagement mécanique éventuel.

5.2.4 Vitesse de traction de 0.2mm/min et densité de flux de 100kW/m² (n°4)

La courbe contrainte-déformation obtenue est la suivante (Figure 127) :

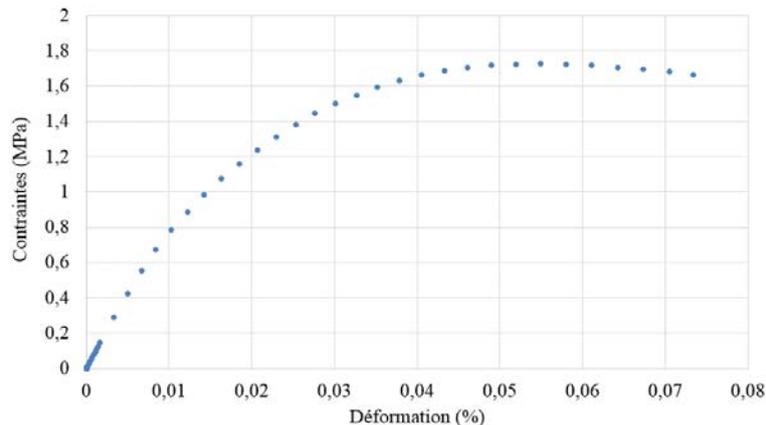


Figure 127 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 0.2mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [±45₃]

Le maximum est atteint à 24s avec une contrainte maximale beaucoup plus faible, de 1.7MPa comme l'illustre la Figure 127. La contrainte n'a pas le temps d'augmenter par rapport au calcul n°3, étant donnée la vitesse de traction faible de 0.2mm/min et le flux de chaleur toujours important, de 100kW/m². En revanche, la température atteint une valeur supérieure à 80°C dans une grande partie de l'éprouvette, de façon semblable au calcul n°3, comme le montre la Figure 128 :

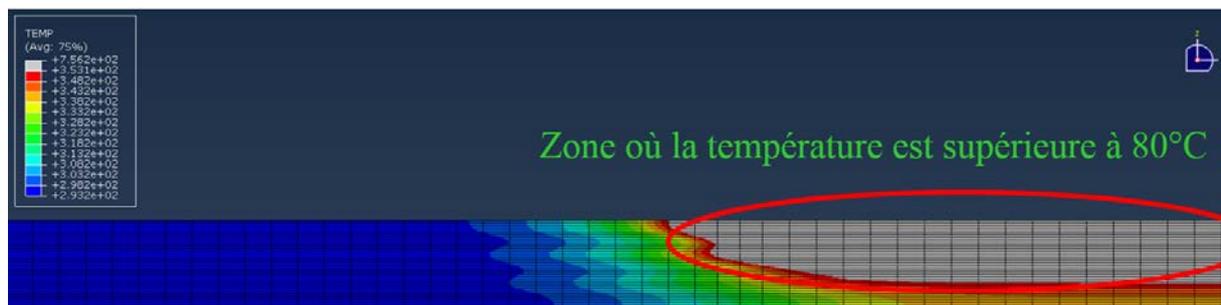


Figure 128 : Température à 24s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 0.2mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [±45₃] (zoom sur la partie gauche de l'éprouvette). Mise en évidence de la zone où la température est supérieure à 80°C (en gris)

La Figure 128 confirme que l'éprouvette a une température supérieure à 80°C presque sur toute son épaisseur au moment où la courbe atteint son maximum, ce qui explique la contrainte maximale faible constatée Figure 129 :

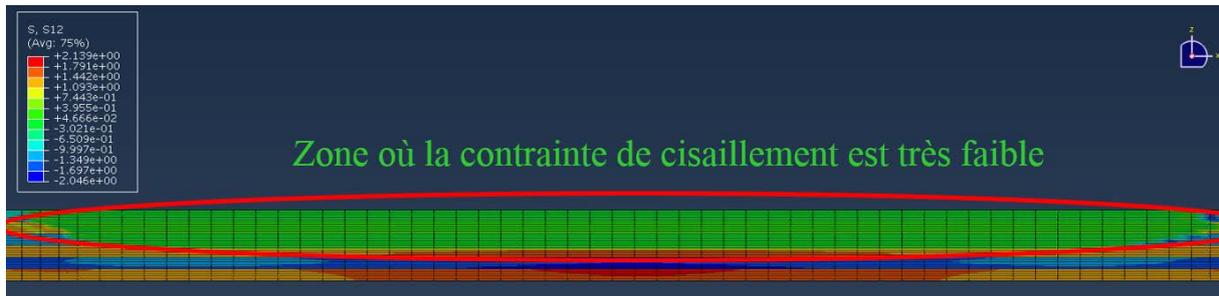


Figure 129 : Visualisation des contraintes de cisaillement à 24s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 0.2mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [±45₃] (zoom sur le milieu de l'éprouvette)

De même, la décomposition thermique ne joue sans doute pas un rôle prépondérant dans la baisse des contraintes, d'après l'épaisseur très réduite atteinte par la décomposition Figure 130 :

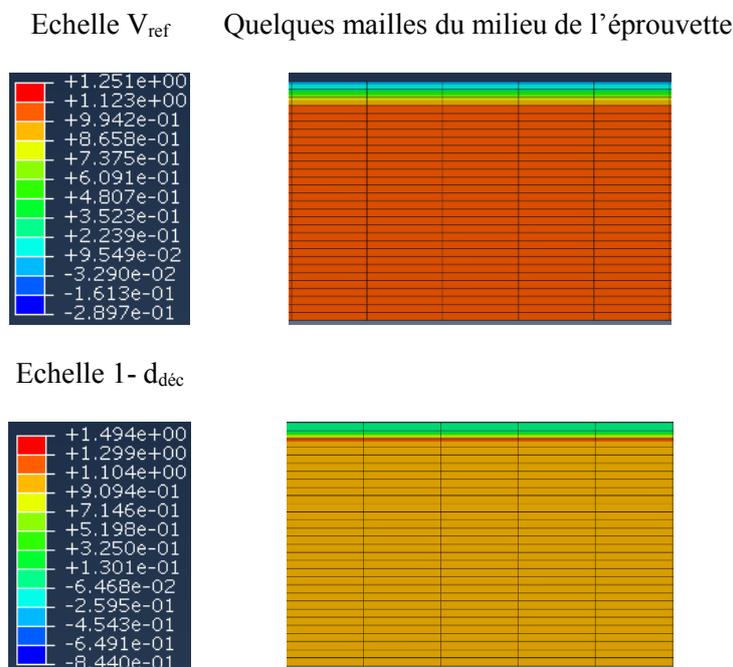


Figure 130 : Variables V_{ref} et $1-d_{dec}$ à 24s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 0.2mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [±45₃] (zoom sur quelques mailles au milieu de l'éprouvette)

La Figure 130 montre que trois à quatre mailles sont touchées par la décomposition thermique (variable V_{ref}), et seulement deux mailles par la décroissance des contraintes due à la décomposition thermique ($1-d_{dec}$), soit 0.43mm d'épaisseur. L'épaisseur totale de l'éprouvette étant de 6mm, cela représenterait une baisse des contraintes de 6.3% à 20°C. La contrainte maximale de 2MPa prédite Figure 127 ne peut donc être due à cette décomposition. Elle s'explique donc par la baisse de la rigidité dans les directions transverses et hors-plan lors de l'élévation de température.

Par construction du modèle, les modules dans toutes les directions (sauf la direction des fibres) diminuent de façon dramatique au passage de la transition vitreuse et à son approche (80°C notamment). Ainsi, la baisse des modules due à la décomposition thermique n'intervient qu'une fois que la température a déjà influencé les modules. Seule la direction des fibres se voit affecter une baisse réelle lors de la décomposition du matériau.

En conséquence, le calcul avec une vitesse de traction de 0.2mm/min et une densité de flux de 100kW/m² (n°4) donne des résultats semblables au calcul précédent n°3 car le matériau rompt toujours à cause d'une baisse des contraintes. Toutefois, il rompt pour une contrainte plus faible du fait d'une déformation moins importante pour un même temps d'exposition. C'est donc la hausse de température qui est responsable de la baisse des contraintes et de la perte de tenue du matériau pour la configuration n°4.

Le dernier calcul permet de savoir comment le matériau se comporte à flux de chaleur élevé (100kW/m²) et vitesse de déplacement plus rapide (5mm/min) que précédemment.

5.2.5 Vitesse de traction de 5mm/min et densité de flux de 100kW/m² (n°5)

La courbe contrainte-déformation obtenue est la suivante (Figure 131) :

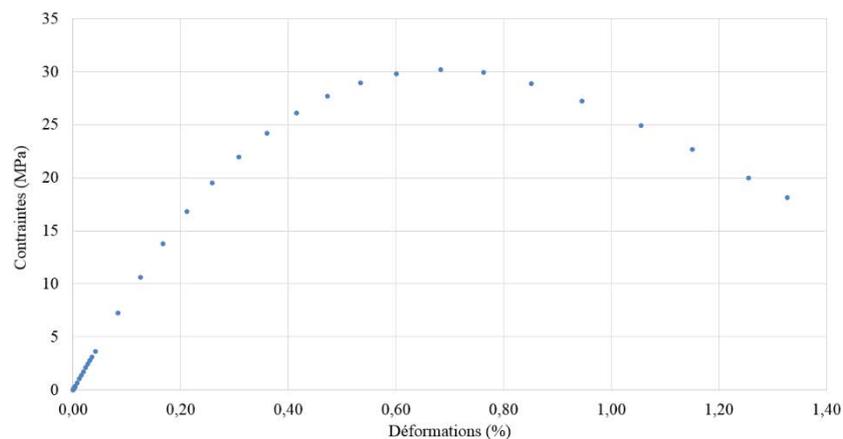


Figure 131 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 5mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [±45₃]

Pour ce calcul, le maximum de la courbe est atteint à 13 secondes et la décroissance des contraintes est plus rapide que dans les autres calculs (Figure 131). L'endommagement diffus est visualisé Figure 132 :

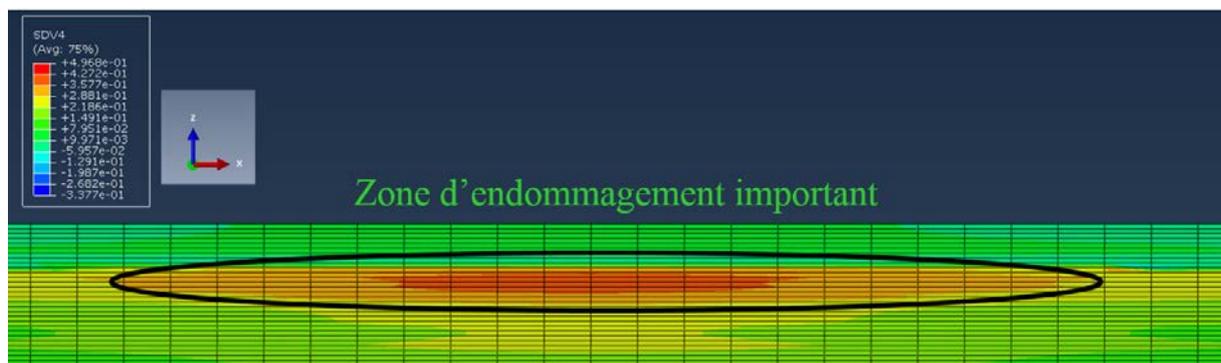


Figure 132 : Variable d'endommagement diffus à 14s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 5mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [±45₃] (zoom sur le milieu de l'éprouvette).

La Figure 132 met en évidence que contrairement aux cas des autres calculs couplés présentés, l'endommagement diffus a le temps de croître puisqu'il atteint 0.5 au milieu de l'éprouvette, ce qui est proche de son maximum. Cela est dû à la vitesse de sollicitation, associée à une température moins importante dans l'épaisseur de l'éprouvette, comme l'illustre la Figure 133 :

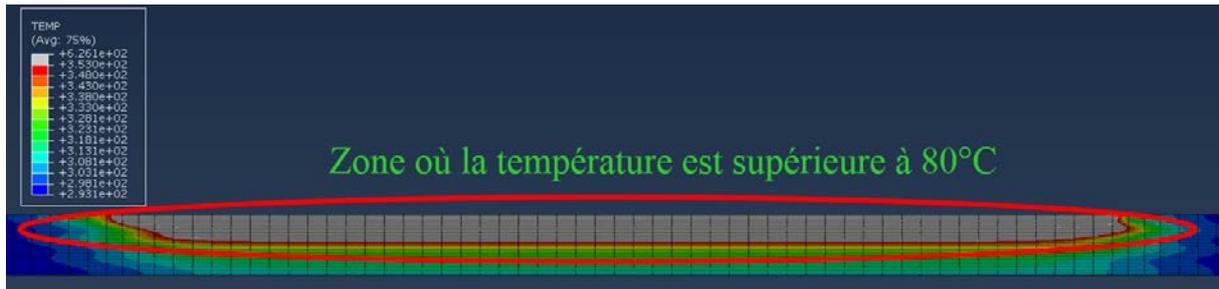


Figure 133 : Température à 13s pour un calcul couplé avec une vitesse de traction de 5mm/min et une exposition de 100kW/m², sur une éprouvette [±45₃] (zoom sur le milieu de l'éprouvette). Mise en évidence de la zone où la température est supérieure à 80°C (en gris)

La Figure 133 met en évidence que l'épaisseur d'éprouvette atteinte par une température supérieure à 80°C est moins importante que dans les calculs précédents. C'est un résultat logique, puisque le temps d'exposition est moins long. Cela permet d'expliquer que la contrainte à rupture soit plus élevée, puisque les modules sont affectés par la transition vitreuse que dans les calculs précédents, et donc, la rigidité globale de l'éprouvette, plus élevée.

5.2.6 Résumé des résultats des calculs couplés et conclusion

Les résultats des calculs couplés sont résumés Tableau 35 :

N°	Vitesse de traction (mm/min)	Flux de chaleur (kW/m ²)	Temps correspondant au maximum de la courbe (seconde)	Contrainte maximale (MPa)
1	1	20	41	17
2	1	50	28	11
3	1	100	22	8.5
4	0.2	100	24	1.7
5	5	100	13	30

Tableau 35 : Temps à rupture et contraintes maximales des calculs couplés sur les éprouvettes ±45°

Le Tableau 35 permet de constater que le maximum de la courbe, dans le cas d'un calcul couplé, est toujours atteint avant 50 secondes. Pour rappel, l'inflammation n'arrive qu'après 100 secondes lors de l'exposition en cône calorimètre. Le maximum ici, est de 41 secondes pour un flux de 20kW/m², d'ailleurs considéré comme faible dans la littérature ([22], [49]) car il n'entraîne en aucun cas l'inflammation de l'éprouvette.

Ce qui n'est pas visible sur les résultats des calculs présentés Tableau 35, est le fait que l'adoucissement constaté n'est jamais dû à l'avancée du front de décomposition thermique qui aurait réduit la résistance de l'éprouvette, mais plutôt à la valeur de la température dans l'éprouvette. En effet, pour tous les flux et toutes les vitesses considérées, la température de 80°C a été dépassée dans une grande partie de l'épaisseur de l'éprouvette, réduisant grandement les modules dans toutes les directions et donc, la rigidité et le temps pour atteindre la contrainte maximale, tout en restant globalement inférieure à la température de décomposition thermique, qui est de 350°C. Les calculs où la contrainte maximale est beaucoup faible qu'à température ambiante sont ceux où la température a un rôle primordial dans la baisse des contraintes (n°2, 3 et 4). Dans les autres calculs, il y a une compétition entre adoucissement du matériau dû à la température et endommagement diffus. L'illustration du phénomène de compétition existant entre croissance de l'endommagement et conduction de la température dans l'éprouvette est par exemple visible sur la Figure 132. L'endommagement diffus devient important à l'endroit où la température fait moins baisser la rigidité. Ainsi, cette compétition est mise en évidence.

Les ruptures constatées dans les calculs couplés du Tableau 35 sont donc dues à l'endommagement diffus lorsque la traction est très rapide (calcul n°5) ou à la baisse de rigidité suite à la hausse de

température lorsque la traction est plus lente (tous les autres calculs). La température a alors le temps d'être conduite dans l'épaisseur. Enfin, un phénomène de compétition est mis en évidence lorsque les éprouvettes sont soumises à un flux considéré comme faible, de 20kW/m^2 ou lorsque la vitesse de traction est de 5mm/min et le flux important (100kW/m^2). En conclusion, la décomposition thermique n'aura une influence notable que sur les structures de forte épaisseur et soumises à une contrainte mécanique largement inférieure à la résistance du matériau, tels les réservoirs hyperbares.

6 Conclusion du chapitre 3

Ce chapitre permet d'appréhender le comportement du matériau composite formé de fibres de carbone et de matrice époxy à l'échelle de l'éprouvette. Il est divisé en trois parties :

- La première partie est consacrée à l'identification des paramètres mécaniques sur des éprouvettes $\pm 12^\circ$, $\pm 45^\circ$, 90° , et 0° , et pour des températures variées allant jusqu'à 150°C . Ces paramètres sont ensuite validés sur des éprouvettes dont l'empilement est quasi-isotrope. La comparaison des résultats expérimentaux [22] pour les éprouvettes quasi-isotropes et des résultats du modèle permet une validation préliminaire de l'approche adoptée et des valeurs des paramètres mécaniques déterminés.
- Dans la seconde partie, sont déterminés les paramètres du mécanisme cinétique et les propriétés thermiques inconnues. Le mécanisme cinétique choisi est d'abord développé sous atmosphère inerte. Toutefois, la perte de masse trouvée n'étant pas suffisante, un nouveau mécanisme cinétique est déterminé par l'étude de résultats de la décomposition thermique du composite en ATG sous atmosphère oxydante (air). Les paramètres thermiques sont optimisés grâce à des résultats de la littérature, ainsi qu'en utilisant une méthode inverse consistant à reproduire par la modélisation, l'épaisseur de charbon expérimentale. Ceci amène à la conclusion que le matériau n'a plus aucune tenue mécanique pour une perte de masse liée à la décomposition thermique de 27% de la masse initiale. Ce résultat confirme l'hypothèse de la littérature selon laquelle le matériau n'a plus aucune tenue dès l'instant où la matrice est décomposée.
- La dernière partie permet de valider les paramètres du couplage entre décomposition thermique et loi de comportement mécanique grâce à des tractions après exposition à un flux de chaleur réalisées sur des éprouvettes $\pm 12^\circ$ et quasi-isotropes. Les résultats (rigidités, contraintes et déformations à rupture) sont globalement bons. Des calculs couplés sont également menés afin d'estimer le rôle de chaque phénomène (température, décomposition thermique et endommagement mécanique) sur la rupture. Il apparaît que c'est la température qui joue un rôle prépondérant dans tous les cas, même lorsque le flux de chaleur incident est faible. Cela explique la raison pour laquelle dans la plupart des études de la littérature, la décomposition thermique est simplifiée, notamment sous la forme d'une cinétique à une seule réaction.

L'ensemble des paramètres du modèle étant déterminés, la prochaine étape est de prédire le comportement mécanique d'un réservoir d'hydrogène soumis à des chargements thermo-mécaniques importants. C'est l'objet du chapitre 4.

7 Annexe Chapitre 3

7.1 Traction à différentes températures des échantillons [90₆]

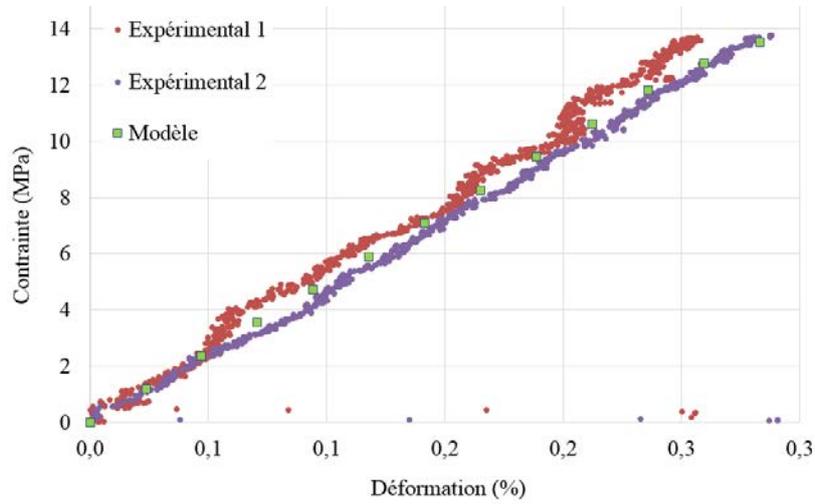


Figure 134 : Courbes de traction des éprouvettes [90₆] à 50°C. Essais [22] et simulation

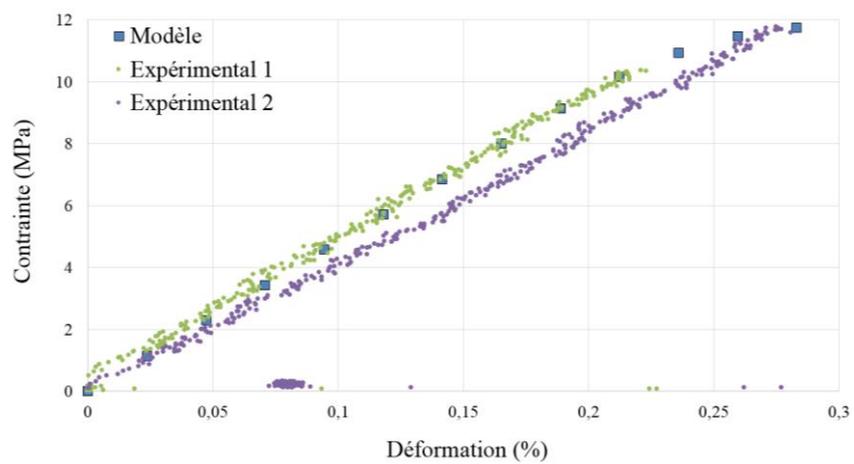


Figure 135 : Courbes de traction des éprouvettes [90₆] à 80°C. Essais [22] et simulation

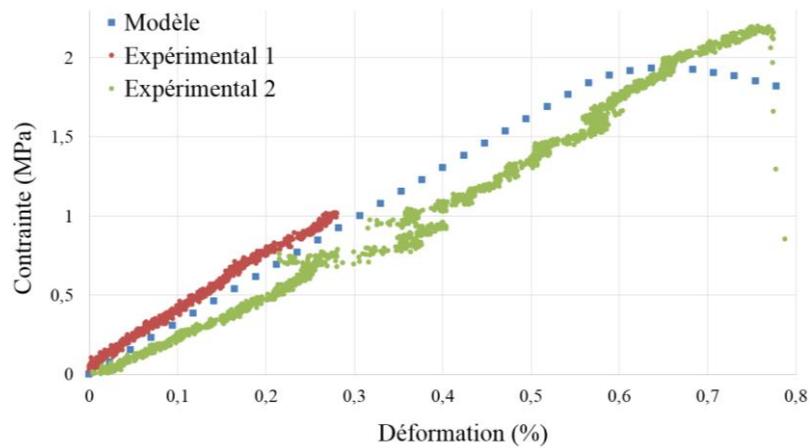


Figure 136 : Courbes de traction des éprouvettes [90₆] à 150°C. Essais [22] et simulation

7.2 Traction à différentes températures des échantillons $[90_2, \pm 12_2]$

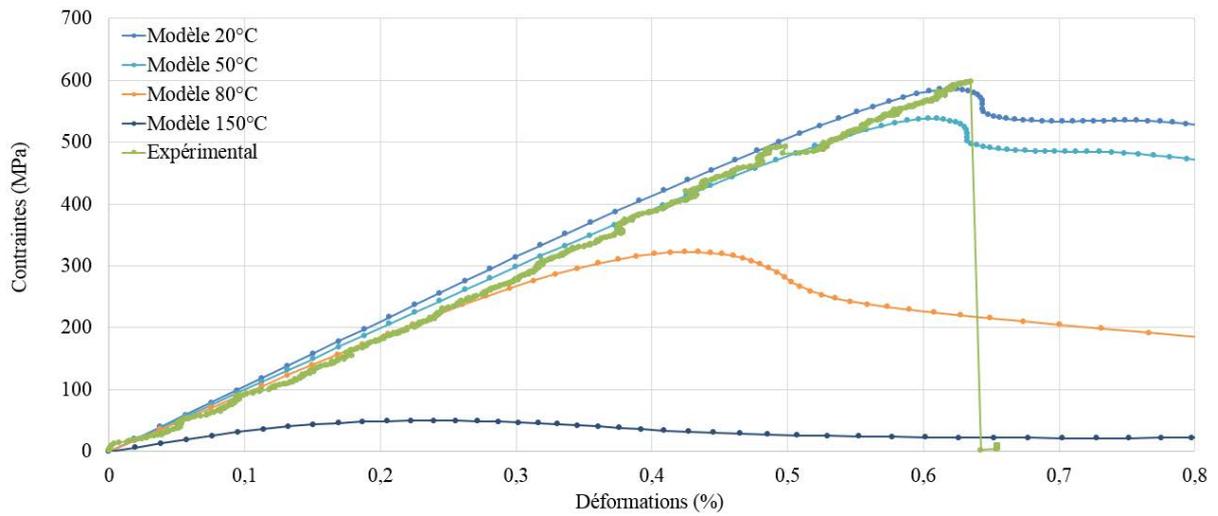


Figure 137 : Courbes de traction des éprouvettes $[90_2, \pm 12_2]$ à 20°C, 50°C, 80°C et 150°C. Essais [22] et simulation

7.3 Traction à différentes températures des échantillons $[\pm 45_3]$

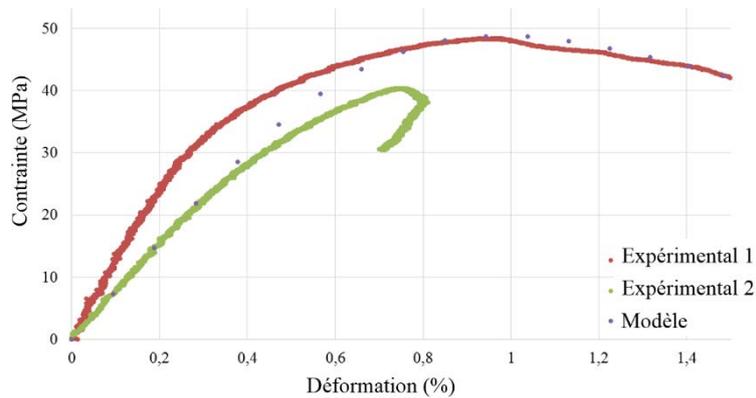


Figure 138 : Courbes de traction des éprouvettes $[\pm 45_3]$ à 50°C Essais [22] et simulation

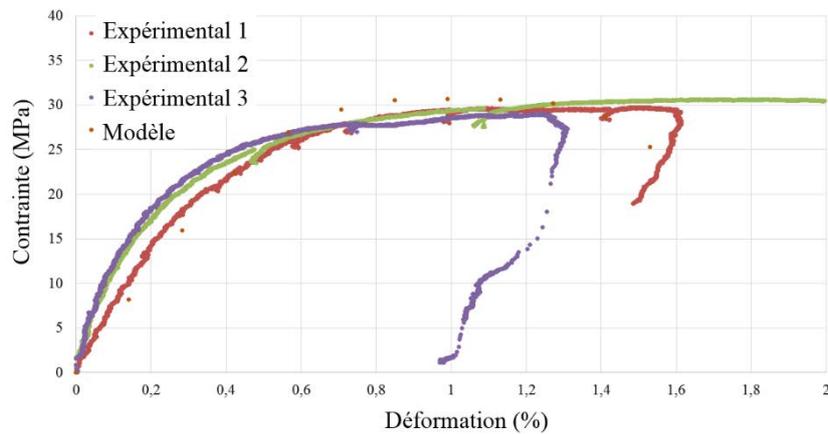


Figure 139 : Courbes de traction des éprouvettes $[\pm 45_3]$ à 80°C. Essais [22] et simulation

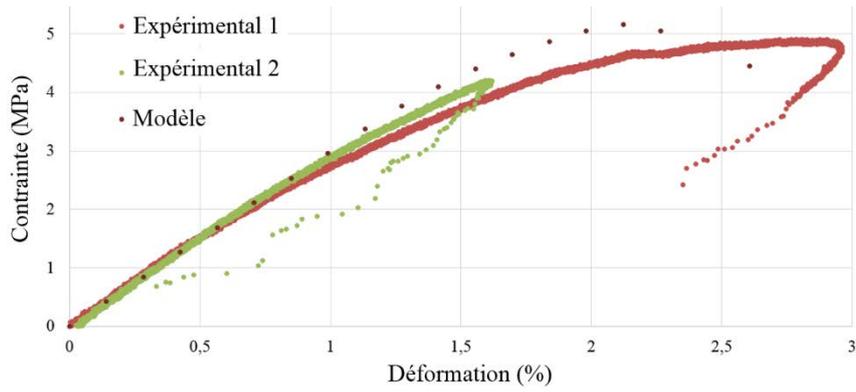


Figure 140 : Courbes de traction des éprouvettes $[\pm 45_3]$ à 150°C. Essais [22] et simulation

7.4 Traction à différentes températures des échantillons $[90, \pm 45, 90, \pm 12]$ (quasi-isotropes)

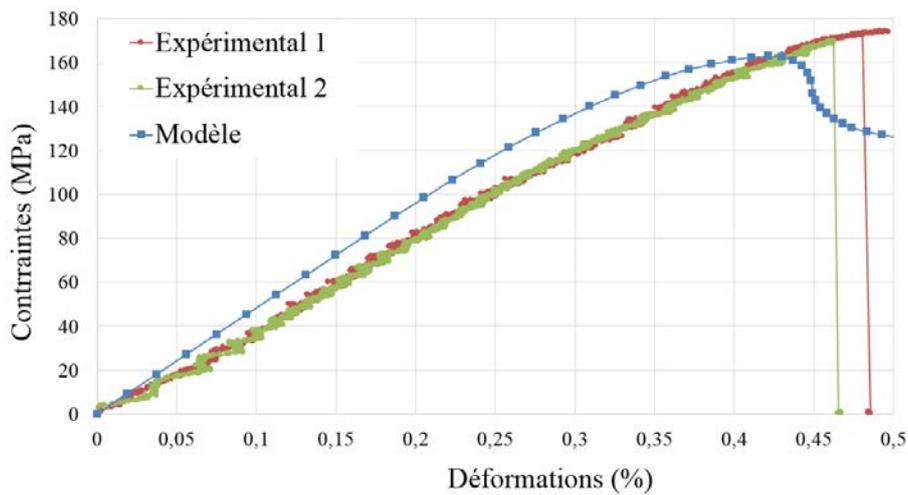


Figure 141 : Courbes de traction des éprouvettes quasi-isotropes à 50°C. Essais [22] et simulation

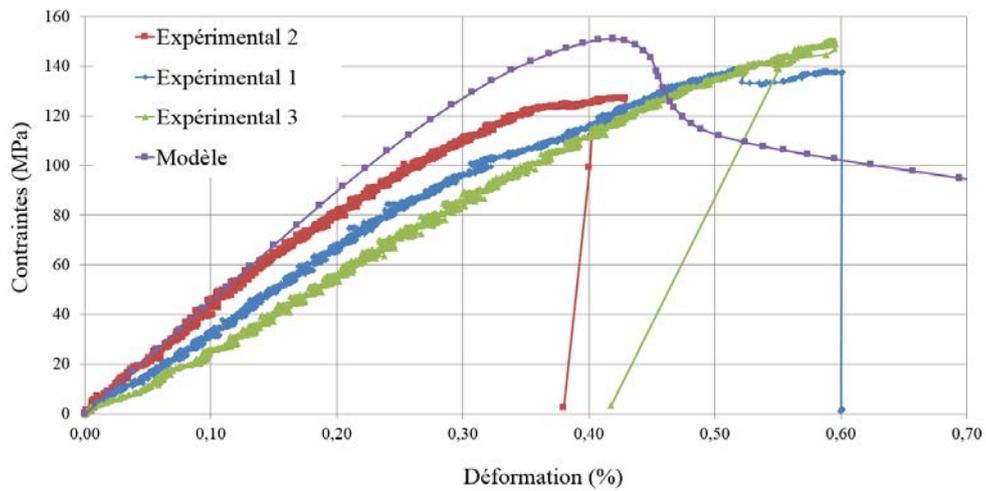


Figure 142 : Courbes de traction des éprouvettes quasi-isotropes à 80°C. Essais [22] et simulation

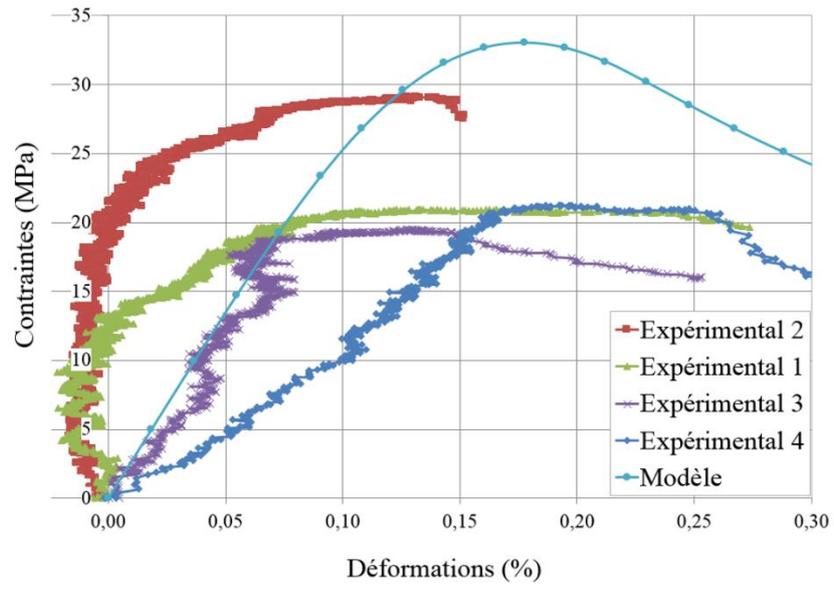


Figure 143 : Courbes de traction des éprouvettes quasi-isotropes à 150°C. Essais [22] et simulation

CHAPITRE 4 :

*Prédiction du comportement de réservoirs
d'hydrogène hyperbares en conditions de service
et en cas d'incendie*

1 Introduction

Les réservoirs d'hydrogène hyperbares de type IV connaissent actuellement un essor important. La caractérisation expérimentale et la simulation de leur durabilité est un sujet d'étude largement abordé dans la littérature [127], [128], [129], [130], [131], [132], [6]. Lors de la conception et de la modélisation de ces réservoirs, toutes les situations possibles, habituelles ou non, doivent être envisagées, notamment leur vidange [5], la chute d'objets [12], leurs modes d'endommagement et leurs pressions d'éclatement [11]. Dans le cadre de la sécurité des biens et des personnes, la situation de l'incendie doit également être envisagée. Quelques études lui sont consacrées [14], [16].

Le but de ce chapitre est d'utiliser à l'échelle du réservoir le modèle développé au sein du chapitre 2 et mis en place au sein du chapitre 3. Les simulations sont effectuées dans des conditions mécaniques pures (pression interne) et complètement couplées (pression interne + exposition à un flux de chaleur). Dans ce dernier cas, la décomposition thermique du matériau (dégradation thermique), l'endommagement mécanique (dégradation mécanique) et les transferts thermiques sont présents et simulés.

Pour ce faire, le chapitre est divisé en trois parties. La première est consacrée à la présentation de la modélisation éléments finis du réservoir, notamment la géométrie, le maillage et les propriétés des matériaux utilisés. Le réservoir est étudié en profitant de son axisymétrie afin de réduire le temps de calcul. La sollicitation thermique que le réservoir subit sur sa face externe et la sollicitation mécanique due à la pression interne sont homogènes, ce qui justifie également cette hypothèse d'axisymétrie. Dans une seconde partie, des calculs purement mécaniques sont menés afin de vérifier la fiabilité du modèle mécanique. Pour cela, des simulations d'éclatement à pression croissante sont effectuées, dans des conditions de température ambiante. Les rôles des différents endommagements dans l'évolution de la pression d'éclatement et du gonflement sont étudiés, ainsi que la croissance des endommagements dans les différents plis. Cette étude est complétée par des simulations à une température intermédiaire, de 80°C, représentative d'un échauffement du réservoir, toutefois sans qu'il n'y ait de décomposition thermique. La troisième partie porte sur le comportement du réservoir hyperbare en conditions d'incendie. Cette étude permet d'obtenir les temps d'éclatement à différentes pressions, ainsi que d'évaluer la compétition qui prend place entre décomposition thermique, transferts de chaleur et endommagement mécanique. Les résultats obtenus sont comparés à des essais et à des simulations menés dans le cadre du projet européen FireComp [16].

2 Modélisation par éléments finis

2.1 Présentation du réservoir étudié et scénarii d'éclatement

Le réservoir de l'étude est fabriqué par la société Hexagon selon un procédé d'enroulement filamentaire [16]. Le réservoir de type IV modélisé dans ce mémoire est photographié Figure 144. Il a une capacité de 36 litres et mesure environ 900 mm de long pour un diamètre extérieur de 300 mm :

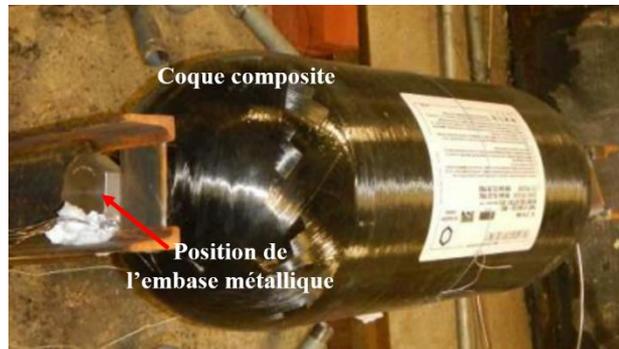


Figure 144 : Photographie d'un réservoir bobiné carbone-époxy fabriqué par Hexagon [16]

La Figure 144 montre la coque externe en composite, ainsi que la position d'une embase métallique, ce qui est détaillé grâce à la vue en coupe présentée sur la Figure 145 :

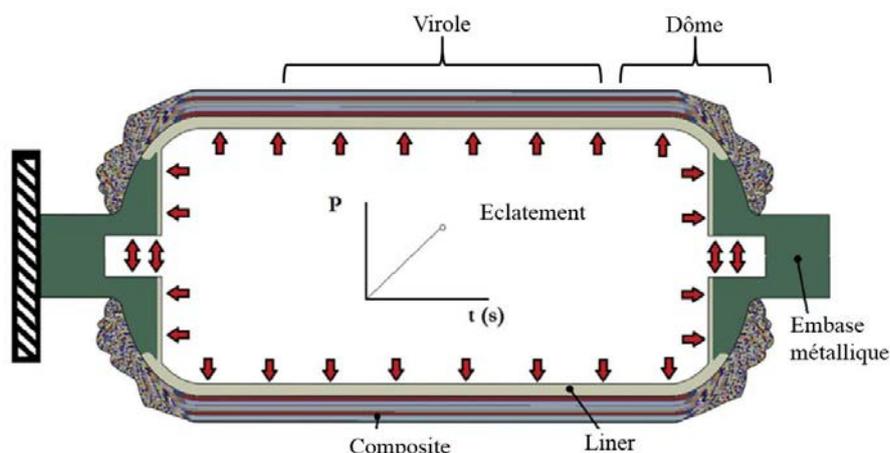


Figure 145 : Schéma en coupe des différents éléments d'un réservoir d'hydrogène de type IV [6]

La Figure 145 renseigne sur les différentes parties d'un réservoir de type IV : une couche externe en matériau composite carbone-époxy, un liner polymère et des embases métalliques [16]. La particularité de l'hydrogène est d'être très réactif chimiquement avec de nombreux matériaux, car il a une affinité chimique élevée [133]. Ainsi, le liner permet d'assurer l'étanchéité de la structure grâce à sa neutralité chimique [134]. Les embases métalliques ont pour fonction de connecter le réservoir à l'extérieur, notamment en vue de son remplissage. Enfin, la couche externe en composite assure la résistance mécanique de la structure. Elle est conçue afin de résister à des pressions internes égales à plus de deux fois sa pression nominale habituelle (qui est de 700 bar) et à des cycles de vidange rapides [5]. Dans la présente étude, l'embase est en aluminium et le liner est en Polyéthylène Haute Densité (PEHD).

Le dimensionnement des réservoirs de type IV requiert l'évaluation précise de sa pression d'éclatement et de son mode d'éclatement, qui peut être de deux types [9] :

- Le mode d'éclatement dit « sain », par ouverture de la virole.

- Le mode d'éclatement non sain où le dôme cède. Les embases métalliques sont alors projetées. Ce mode d'éclatement est dit « non sain » car la vitesse d'éjection des embases fait d'elles des projectiles dangereux, la pression interne étant de plusieurs centaines de bar.

Les conséquences d'un éclatement sain et non sain sur la structure du réservoir sont illustrées Figure 146 [98] :



Figure 146 : Mode d'éclatement du réservoir, sain (à gauche) et non sain (à droite) [98]

Le type d'éclatement est de nouveau abordé dans la section 4.2 en rapport avec la géométrie du modèle adopté.

Le déplacement du point le plus externe de la virole est tracé en fonction de la pression interne (pour le cas du chargement mécanique pur). Cela permet de connaître la pression ou le temps d'éclatement. Afin de l'identifier, on repère la divergence du déplacement. Le point pour lequel la pente du déplacement devient nulle est le point d'éclatement du réservoir. La simulation détecte un mode d'éclatement sain si cette divergence du déplacement est repérée dans la direction radiale. Plus précisément, c'est le déplacement du nœud le plus externe au modèle qui est tracé en fonction de la pression afin de connaître le moment de l'éclatement.

2.2 Maillage et géométrie utilisés

La problématique de la simulation du procédé d'enroulement fait l'objet de nombreux travaux ([135], [136], [137]). Dans ce procédé, on vient déposer une mèche de fibres de carbone pré-imprégnée sur le liner polymère du réservoir Figure 147. On distingue les plis circonférentiels, dont l'angle par rapport à l'axe du réservoir est de 90° , des plis hélicoïdaux dont l'angle est $\pm\theta$, différent de 90° .

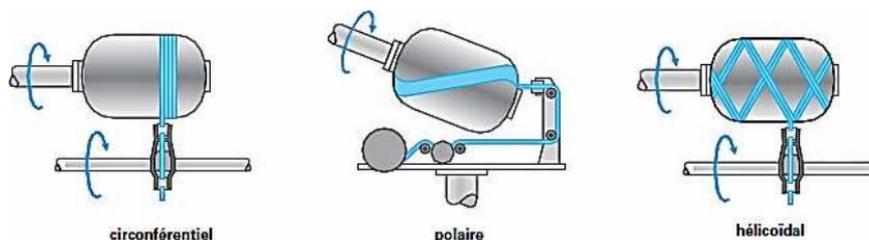


Figure 147 : Différents types d'enroulements pour les réservoirs de type IV [11]

L'enroulement hélicoïdal conduit à un motif enchevêtré dont la Figure 148 [138] présente un schéma :



Figure 148 : Enchevêtrement des mèches au cours d'un enroulement hélicoïdal [138]

En conséquence de ce mode de fabrication dans lequel la mèche parcourt des allers retours sur le réservoir, l'angle d'un pli donné, qui est constant et imposé par l'opérateur sur la virole, évolue sur le dôme depuis sa valeur initiale θ jusqu'à une valeur de 90° au point de retournement où le pli contourne le pôle puis revient vers la partie virole. Le calcul de l'évolution de l'angle fait l'objet de plusieurs travaux envisageant des trajectoires géodésiques ou non [135], [136], [139]. L'angle de la couche n'est pas la seule variable qui évolue le long du dôme. L'épaisseur change également quand on se déplace vers la fin du dôme. Dans cette étude, l'hypothèse est faite que l'orientation des plis et leur épaisseur reste constante selon la position (dôme ou virole). Cette hypothèse, retrouvée dans [14] et qui approxime fortement la géométrie du dôme, suppose que le dimensionnement préalable des réservoirs a été effectué de sorte à privilégier le mode d'éclatement sain, piloté par l'état de contrainte en virole. La géométrie du réservoir construite sur ces hypothèses est représentée sur la Figure 149 :

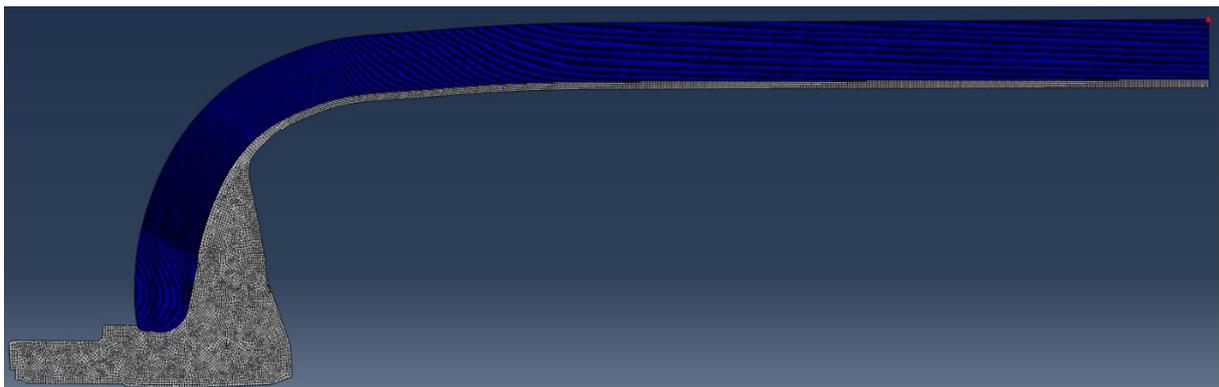


Figure 149 : Géométrie axisymétrique du réservoir

La séquence des angles choisie dans ce réservoir par la société Hexagon n'est pas renseignée précisément pour des raisons de confidentialité. Toutefois, la Figure 150 donne une représentation de la variation d'angle dans la virole et donc aussi dans le dôme :

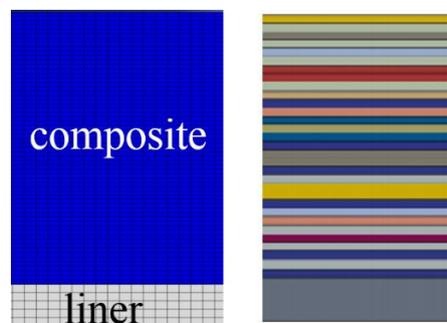


Figure 150 : Variation d'angle dans la virole, matérialisée par le changement de couleur

Sur la Figure 150, il peut être remarqué que les plis circonférentiels (les plus internes, en bleu foncé) alternent avec les plis hélicoïdaux.

Finalement, le maillage comporte 35 513 éléments, visibles en détail sur la Figure 152 et en vue globale sur la Figure 151) :

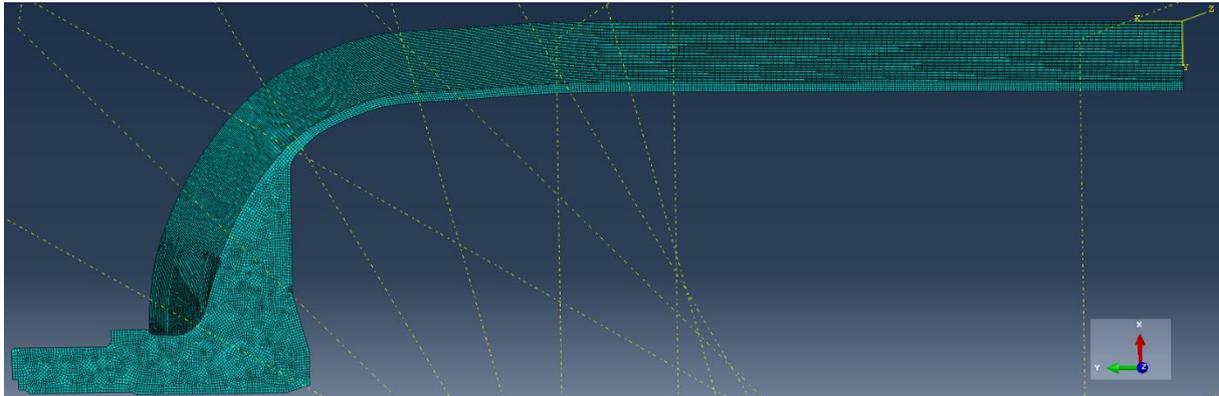


Figure 151 : Maillage du réservoir (axisymétrique)

La Figure 152 présente le maillage adopté en détail dans la zone du dôme :

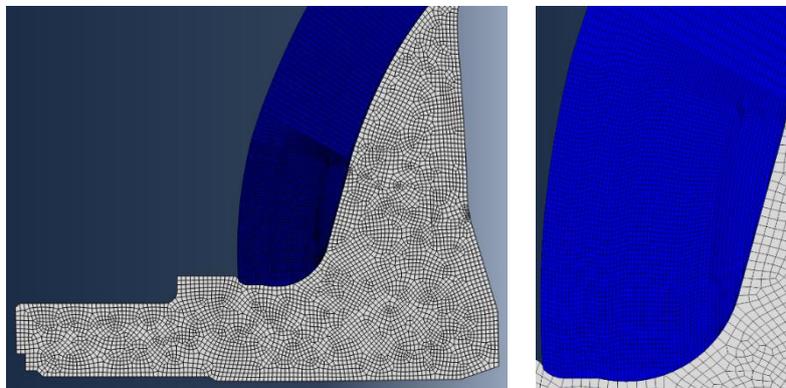


Figure 152 : Maillage détaillé : le dôme à gauche, un détail du dôme à droite

Le type d'éléments utilisés pour l'ensemble du réservoir est CAX8T. Ce sont des éléments à huit nœuds, à intégration quadratique pour les déplacements et linéaire pour la température. Comme illustré sur la Figure 152, la forme de maille est quadrangulaire, de type régulier pour les plis et le liner, et de forme libre pour l'embase. Il y a deux éléments dans l'épaisseur de chaque pli.

Par ailleurs, tous les calculs sur le réservoir sont menés selon un repère axisymétrique, le réservoir l'étant lui-même (cf. Figure 145). En outre, la loi de comportement mécanique est fortement non-linéaire, notamment à cause de la présence des endommagements, et la décomposition thermique occasionne des résolutions d'équations différentielles. Un calcul sur un réservoir entier serait donc très chronophage. L'axisymétrie permet de réduire le nombre de degrés de liberté présents dans le modèle et donc, de réduire le temps de calcul.

Ainsi, seul le motif de la Figure 151 est représenté, en prenant en compte non seulement l'axisymétrie mais également la symétrie par rapport au plan médian. Dans certaines modélisations du comportement mécanique des réservoirs, les plis sont représentés individuellement afin de savoir le plus précisément possible quels sont les mécanismes menant à l'éclatement ([6], [98], [1]). D'autres travaux attribuent une maille dans l'épaisseur pour plusieurs plis comme dans [14], ce qui permet de réduire le temps de calcul. Les tailles de mailles sont précisées dans le Tableau 36. Les différents maillages adoptés sont présentés selon des zones sur la Figure 153 :

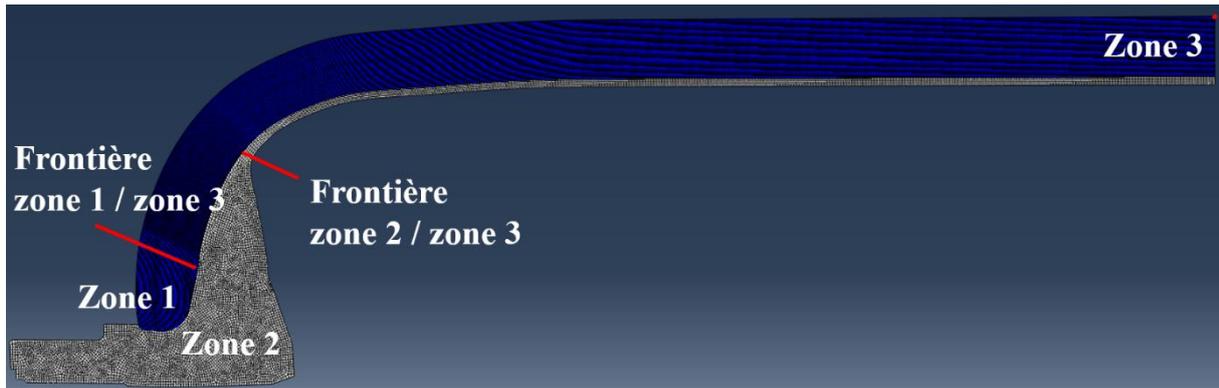


Figure 153 : Différentes zones de maillages en fonction de la taille de maille et de son type

La Figure 153 met en évidence la façon dont le maillage s'adapte à la géométrie du réservoir. Il existe trois zones, présentées Tableau 36, où la taille des mailles est également détaillée. Par simplicité, la zone 2 est considérée comme uniquement celle de l'embase :

Zone 1 : composite dôme	Zone 2 : embase ou liner dôme	Zone 3 : virole
maillage libre	maillage libre	maillage homogène
environ 0.3mm*0.5mm	environ 0.9mm*0.9mm	liner : 1mm*0.76mm composite : 1mm*0.375mm

Tableau 36 : Dimensions des mailles en fonction des zones de la Figure 153

2.3 Paramètres thermiques et mécaniques des constituants du réservoir

Afin d'optimiser le temps CPU, les calculs sont effectués dans un repère axisymétrique, contrairement aux calculs sur éprouvette, menés en repère tridimensionnel. Cette axisymétrie nécessite de procéder à des changements de repère pour pouvoir intégrer le modèle d'endommagement dans le calcul effectué à l'échelle du réservoir. En effet, le repère des données de sortie de l'UMAT est global, alors que le repère de calcul des contraintes et des déformations est local, selon l'orientation du pli. Ce changement de repères est effectué comme suit :

- Les déformations dans le repère axisymétrique sont transportées dans le repère local du matériau (d'orientation $+\theta$ ou $-\theta$).
- Les contraintes locales sont calculées grâce au modèle d'endommagement puis transportées vers le repère axisymétrique.

Les propriétés thermiques du liner polymère et des embases en aluminium sont précisées dans le Tableau 37 suivant [16] :

	Masse volumique	Conductivité	Capacité thermique
Liner	958kg/m ³	0.25W/m/K	1700J/kg/K
Embase	2700kg/m ³	220W/m/K	900J/kg/K

Tableau 37 : Propriétés thermiques du liner et des embases [16]

Le Tableau 37 illustre la façon simple dont le comportement thermique du liner et des embases est modélisé. En effet, l'hypothèse est faite que leurs propriétés thermiques sont constantes dans les gammes de température étudiées. Le liner a peu d'influence thermique car il a une conductivité faible. Concernant l'aluminium, l'étude d'Abuserwal et al. [140] ainsi que celle de Zhao et al. [141] considèrent que la variation de ses propriétés thermiques entre 300K et 800K est négligeable. Ainsi, il est considéré que les paramètres thermiques de l'aluminium ne varient pas avec la température.

Les propriétés mécaniques du liner et des embases sont données Tableau 38 [16] :

	Module de Young	Coefficient de Poisson

Liner	0.9GPa	0.3
Embase	68.9GPa	0.3

Tableau 38 : Propriétés mécaniques du liner et des embases [16]

Le Tableau 38 met en évidence que le liner et l'aluminium sont considérés comme isotropes et élastiques. Cette hypothèse est justifiée par le fait que le liner a une influence quasiment nulle sur le comportement mécanique du réservoir, et que l'aluminium reste dans le domaine élastique dans la gamme de pression envisagée dans la suite.

Comme les propriétés thermiques et mécaniques du liner et de l'embase sont isotropes, il n'est pas nécessaire de leur faire subir un changement de repère pour les obtenir dans le repère global. Elles sont directement tabulées dans l'interface utilisateur d'Abaqus.

3 Comportement mécanique du réservoir à température fixée

La pression d'éclatement du réservoir est étudiée. Le réservoir est conçu pour que celle-ci soit bien supérieure à la pression de service de 700Bar (avec un coefficient de sécurité de 2.25 [128]) et un mode d'éclatement sain. Dans les calculs présentés dans ce chapitre, on impose un encastrement de l'embase (cf. Figure 154), représentatif des essais réalisés sur réservoirs réels [16]. Les conditions aux limites et les chargements imposés dans le cas d'un chargement purement mécanique sont présentés Figure 154 :

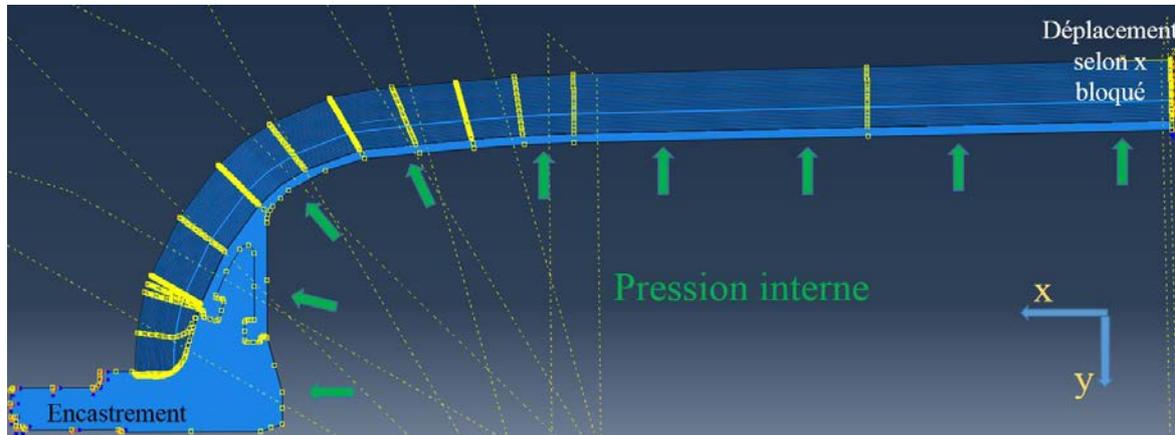


Figure 154 : Schéma axisymétrique du réservoir, chargements et conditions aux limites purement mécaniques.

La Figure 154 met en évidence les conditions aux limites de l'embase métallique (l'encastrement à gauche) ainsi que de la virole, conditions dues à la symétrie de la configuration. Dans cette partie, on cherche tout d'abord à estimer la pression d'éclatement sous l'action de la seule pression interne, sans application de flux de chaleur. La pression est imposée de façon progressive à l'intérieur du réservoir jusqu'à 2000Bar.

Tout d'abord sont décrits les mécanismes amenant à l'éclatement dans le cas où seul l'endommagement des fibres est présent. Puis, sont étudiés les cas pour lesquels l'endommagement d'interface, l'endommagement diffus et l'endommagement en délaminage sont pris en compte en plus. Des simulations sont effectuées pour connaître les différents mécanismes d'apparition et de propagation de pli en pli de ces endommagements. L'éclatement du réservoir à une température fixée de 80°C est également étudié.

3.1 Comportement à température ambiante

3.1.1 Rupture des fibres

Afin de déterminer la pression d'éclatement, il est nécessaire de définir un critère de rupture macroscopique. Pour ce faire, on trace l'évolution du déplacement dans la direction radiale (direction y sur la Figure 154) du point le plus extérieur de la coque composite situé sur le plan de symétrie (Figure 155) :

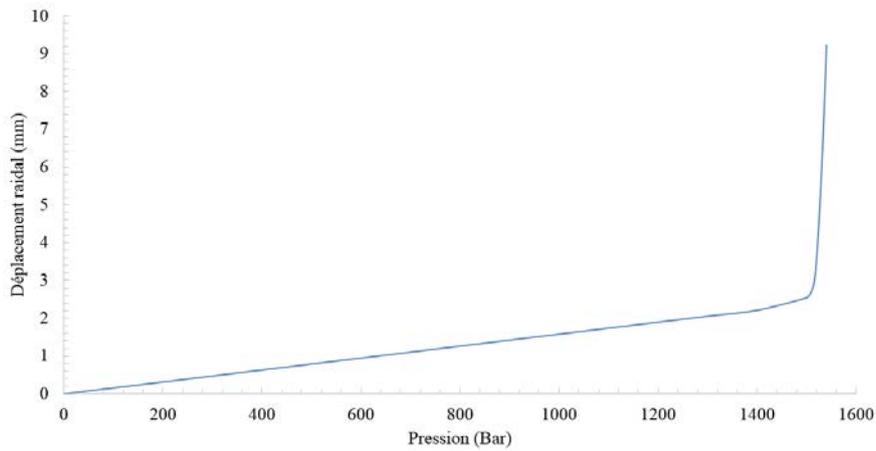


Figure 155 : Déplacement radial en fonction de la pression imposée avec prise en compte seule de la rupture des fibres

La divergence du déplacement indique une perte de rigidité brusque et catastrophique, témoin de l'ouverture de la virole. La Figure 155 met en évidence un éclatement à 1550Bar du réservoir, proche de 2.25 fois la pression nominale d'utilisation de 700Bar. Cet éclatement simulé est conforme aux observations expérimentales ainsi qu'aux prédictions numériques menées dans le cadre d'autres travaux sur des réservoirs similaires ([11], [5], [13]). La Figure 156 présente une séquence des cartographies de l'endommagement des fibres jusqu'à la rupture totale pour différentes pressions :

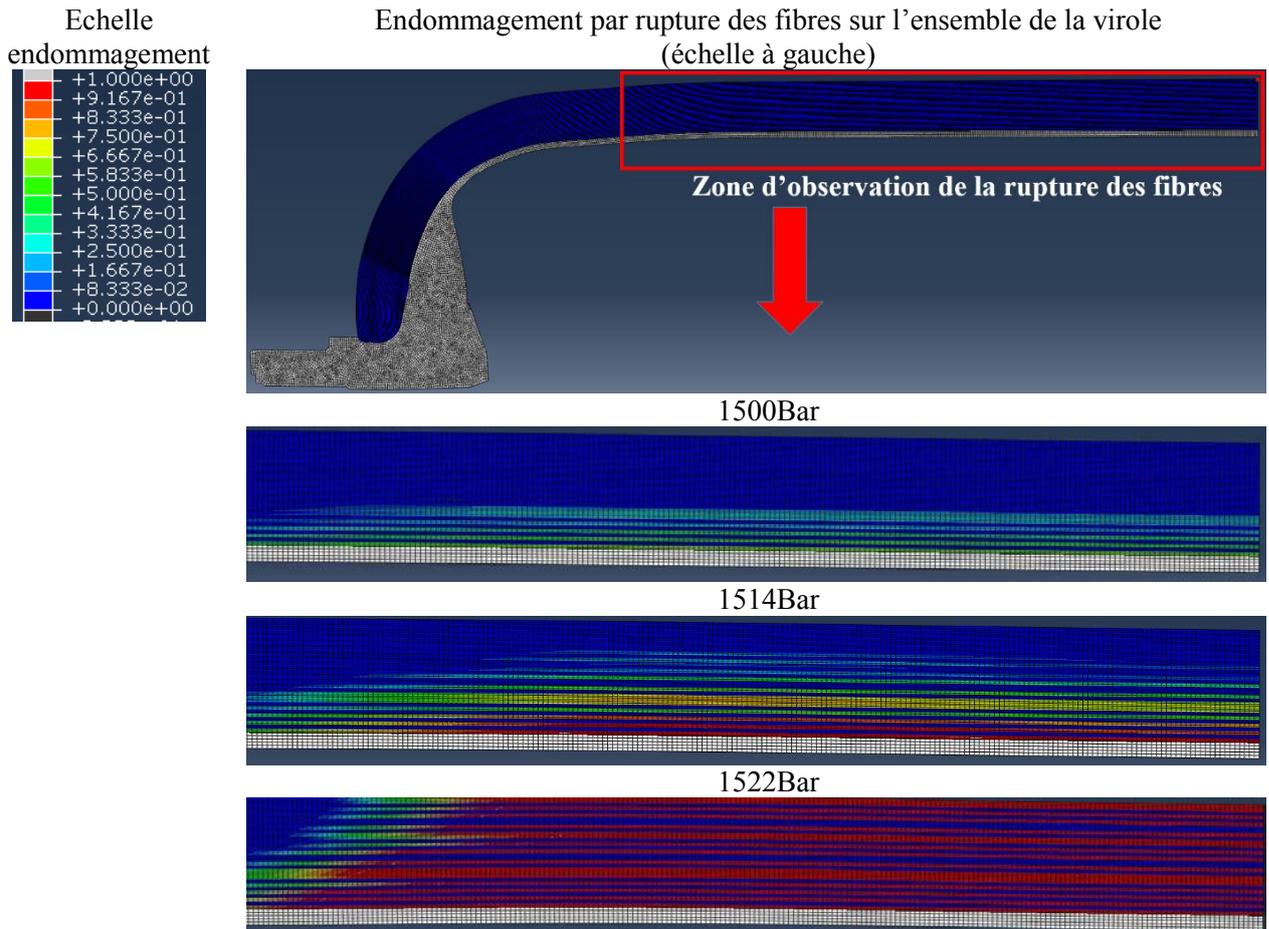


Figure 156 : Rupture des fibres dans la virole pour différentes pressions (en gris, le liner)

D'après la Figure 156, les premiers plis à subir un endommagement des fibres pour une pression interne de 1500Bar sont les plus proches de la virole et d'orientation circonférentielle, qui sont les plus chargés. Lorsque ces plis rompent, la charge est reportée à des plis plus externes où l'endommagement croît,

jusqu'à avoir une valeur maximale dans tous les plis circonférentiels. La rupture du réservoir intervient rapidement après le début de la rupture des plis internes, de 1500Bar à 1540Bar.

La pression d'éclatement simulée (1550 bar) est proche de la pression de service multipliée par un facteur 2.25. Il est à noter que cette valeur constitue une borne inférieure. En effet, les calculs ont été réalisés dans un contexte déterministe, où l'évolution de l'endommagement est identique en chaque point de la structure. Lorsqu'on prend en compte des aspects stochastiques dus à la variabilité de la contrainte à rupture des fibres, i.e. l'aspect incertain (probabiliste) de la rupture, on augmente la pression d'éclatement en raison du report des contraintes des éléments les plus faibles vers les éléments les plus résistants ([142], [3]).

Cette section permet de comprendre que la rupture des fibres est responsable de l'éclatement final du réservoir. Le rôle des autres endommagements dans cette rupture est étudié dans les sections suivantes.

3.1.2 Décohésion de l'interface fibre-matrice

Lorsque l'endommagement de l'interface est ajouté à l'endommagement des fibres, la pression d'éclatement est légèrement modifiée, comme la Figure 157 l'atteste :

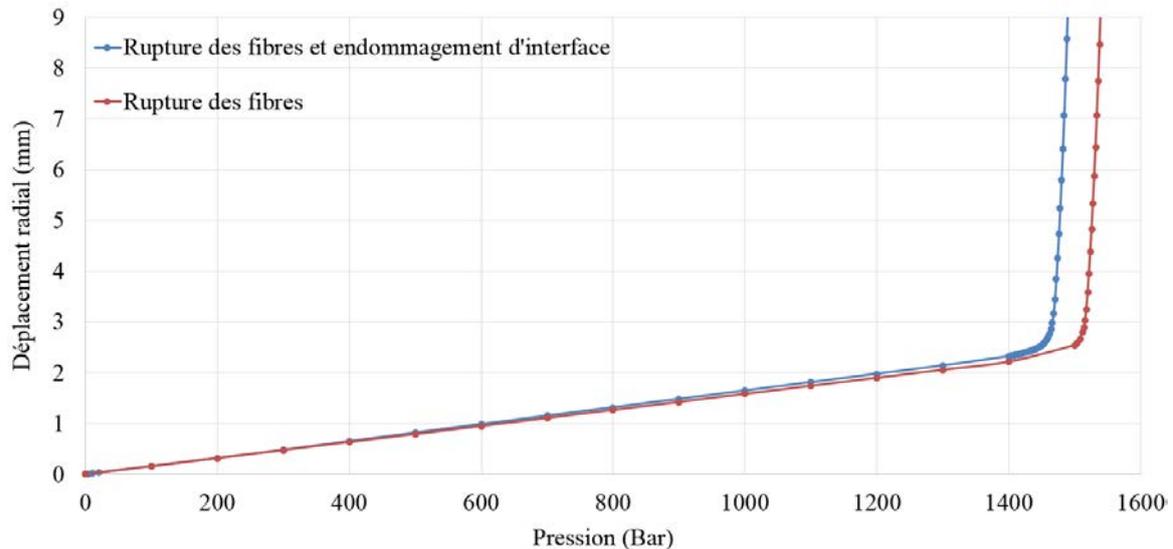


Figure 157 : Déplacement radial du réservoir avec et sans endommagement de l'interface

La Figure 157 illustre l'influence de l'endommagement de l'interface dans la réduction de la pression d'éclatement. L'éclatement du réservoir avec cet endommagement intervient vers 1500Bar au lieu de 1550Bar. De plus, on note une légère différence dans la vitesse de gonflement du réservoir, puisque la pente du déplacement radial obtenue pour le cas prenant en compte l'endommagement d'interface est légèrement plus importante que celle ne prenant pas en compte cet endommagement. Cela est dû à une plus grande souplesse du réservoir lorsque la décohésion fibre-matrice est présente. Toutefois, cette différence représente moins de 3% de la pression au moment de l'éclatement. La Figure 158 permet de comprendre plus finement la séquence de propagation de l'endommagement d'interface :

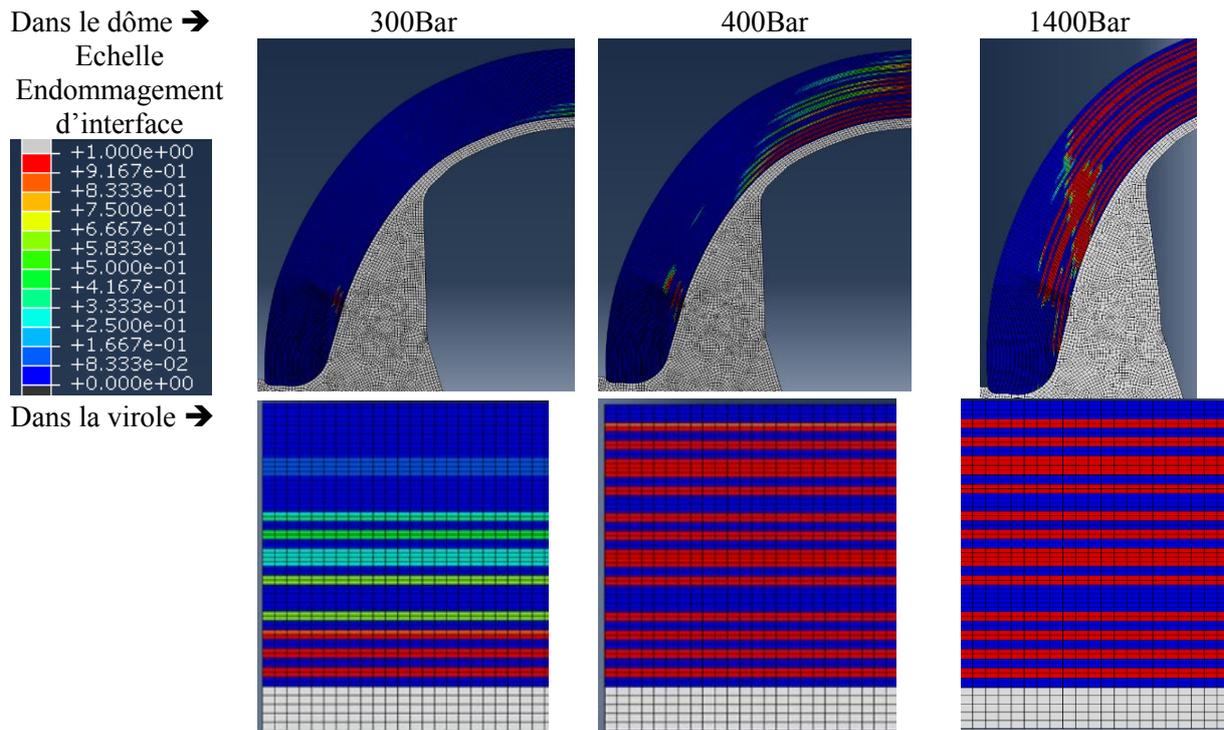


Figure 158 : Endommagement d'interface fibre-matrice, au niveau du dôme et de la virole de 300 à 1400Bar

La Figure 158 montre que l'endommagement d'interface est d'abord présent dans les plis les plus internes, au niveau de la virole. Avec l'augmentation de la pression, l'endommagement croît, la charge touchant les plis est reportée vers l'extérieur et vers le dôme. Au-delà de 600Bar, la cartographie de l'endommagement d'interface ne change guère car celui-ci est maximal dans tous les plis hélicoïdaux. Les plis non touchés par l'endommagement d'interface rompent par endommagement des fibres.

L'endommagement d'interface est présent dans de nombreux modèles de la littérature ayant pour sujet l'éclatement des réservoirs hydrogène ([6], [2]). Dans le cas d'un calcul couplé, coûteux en termes de temps de calcul, il est constaté que la différence de pression d'éclatement est de 50 Bar lorsque cet endommagement est pris en compte (cf. Figure 157). Les temps de calculs des cas avec et sans prise en compte de l'endommagement d'interface sont comparés Tableau 37 :

Avec rupture des fibres seule	Avec rupture des fibres et endommagement d'interface
36 487s CPU	81 300s CPU

Tableau 39 : Temps de calcul CPU jusqu'à l'éclatement du réservoir avec et sans endommagement d'interface

D'après le Tableau 39, le temps d'un calcul purement mécanique est multiplié par plus de deux lorsque l'endommagement d'interface est pris en compte. Cela est dû au caractère fragile, précoce et généralisé à toute la virole de l'endommagement d'interface, ce qui diminue considérablement la vitesse de convergence du calcul. Dans les présents travaux, l'écart de 50 Bar, de l'ordre de la variabilité des essais, n'est pas considéré comme étant assez significatif pour lui sacrifier la rapidité de convergence. Ainsi, la fiabilité du modèle n'est pas amoindrie si cet endommagement n'est pas pris en compte, c'est pourquoi on ne le considère pas dans les calculs présentés par la suite.

3.1.3 Délaminage

La cartographie de l'endommagement par délaminage et sa propagation sont données Figure 159 :

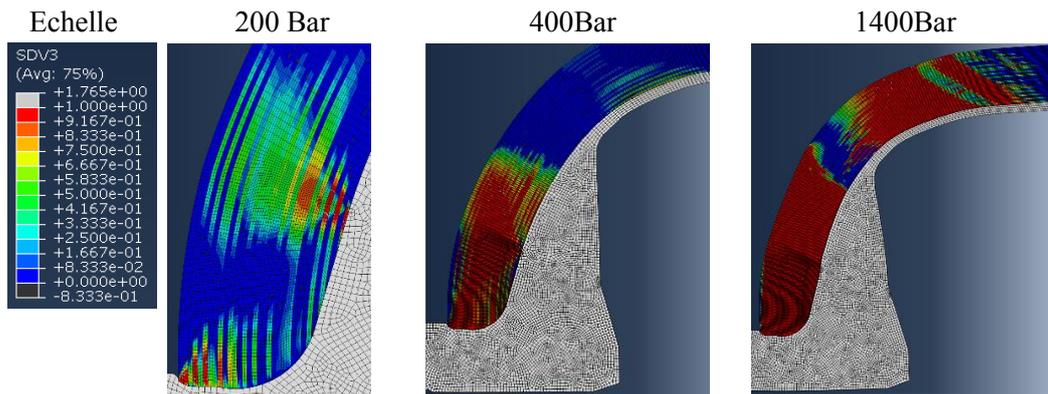


Figure 159 : Propagation du délaminage dans le réservoir de 200 à 1400Bar

D'après la Figure 159, l'endommagement par délaminage apparaît vers 200Bar dans le dôme du réservoir. Il est principalement causé par les composantes ϵ_{23} et ϵ_{13} des déformations. Sa croissance et sa propagation ne sont pas influencées par l'orientation des plis, puisqu'il atteint une valeur maximale dans tous les plis sans exception à 400Bar. Avec l'augmentation de la pression, il croît dans toute l'épaisseur du réservoir, mais reste toujours dans la zone du dôme. Cela s'explique par les contraintes de cisaillement générées par la flexion de la structure. Cette présence du délaminage engendre une légère déformation du dôme, mais la jonction entre le dôme et la virole ainsi que la virole, restent épargnées par le délaminage, même à 1400Bar. Notons de plus que cet endommagement de délaminage a tendance à fortement ralentir la convergence des calculs.

Du fait de ces difficultés et de sa faible influence sur le déplacement de la virole, le délaminage est désactivé dans les simulations couplées réalisées dans ce chapitre.

3.1.4 Fissuration matricielle

La fissuration matricielle est un endommagement diffus dont la cinétique est progressive. La Figure 160 permet d'estimer son influence sur la pression d'éclatement :

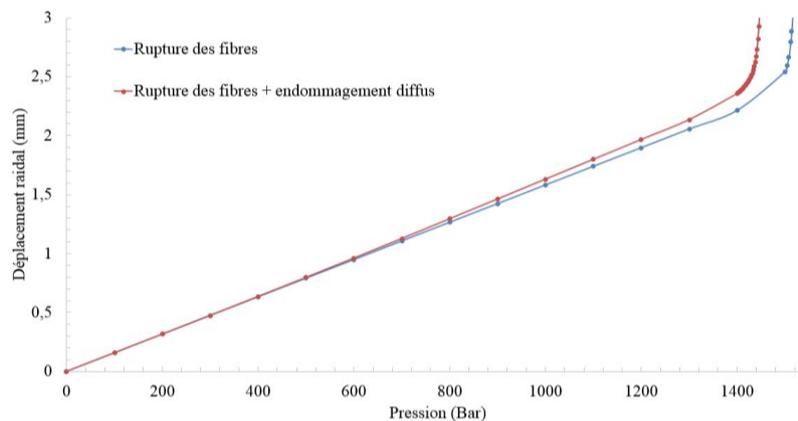


Figure 160 : Déplacement radial avec et sans endommagement par fissuration matricielle

D'après la Figure 160, la fissuration matricielle, comme la décohésion d'interface, a pour effet d'augmenter légèrement la souplesse de la structure, ce qui se traduit par une augmentation de la pente du déplacement radial. La pression d'éclatement est alors légèrement modifiée. La cartographie de la fissuration matricielle est donnée Figure 161 :

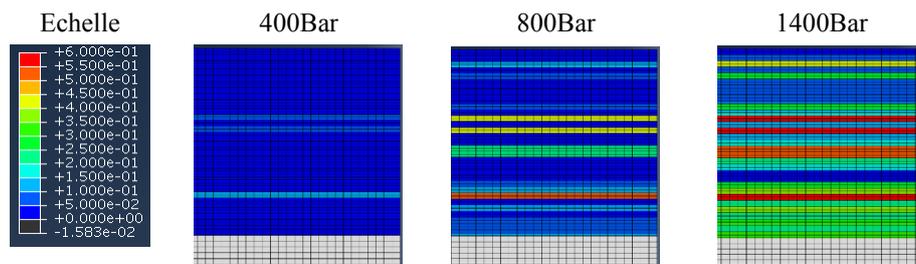


Figure 161 : Propagation de l'endommagement diffus dans la virole de 400 à 1400Bar

L'endommagement diffus fait son apparition vers 400Bar dans des plis dont l'orientation est intermédiaire i.e. proche de 45°. Avec l'augmentation de la pression, sa valeur croît. Cette croissance est plus rapide dans les plis internes i.e. les plus chargés mécaniquement (cf. à 800Bar). Les plis sains et d'orientation proches de 45° reprennent la charge mécanique de ceux qui ont rompu. Ainsi, la fissuration se propage dans l'épaisseur. Les derniers plis touchés (avant l'éclatement) et ceux qui sont épargnés par la fissuration sont les plis externes (les moins chargés) et les plis circonférentiels (cf. à 1400Bar).

La Figure 160 permet de comprendre qu'il existe bien une influence de la présence de l'endommagement diffus sur la propagation de la rupture des fibres. Cela s'explique par le fait que l'endommagement diffus est présent avant que l'endommagement des fibres ne commence à faire son apparition, dans la même zone que l'endommagement des fibres, à savoir la virole. Etant présents au sein des mêmes plis, ces endommagements s'additionnent et la pression d'éclatement diminue (cf. Figure 160).

Enfin, la prise en compte de la fissuration matricielle a une influence sur le temps de calcul (Tableau 40) :

Avec rupture des fibres seule	Avec rupture des fibres et fissuration matricielle
36 487s CPU	68 250s CPU

Tableau 40 : Temps de calcul CPU jusqu'à l'éclatement du réservoir, avec et sans prise en compte de la fissuration matricielle

Le temps de calcul est multiplié par deux lorsque la fissuration matricielle est modélisée en même temps que la rupture des fibres.

Il est mis en évidence que la prise en compte de la fissuration matricielle a une faible influence sur la pression d'éclatement du réservoir (cf. Figure 161). La précision de pression d'éclatement gagnée par cette prise en compte, très petite, est contrebalancée par le temps de calcul CPU nécessaire. Ainsi, dans le cadre des calculs suivants, purement mécaniques et couplés, cet endommagement n'est pas pris en compte, et cela, sans remettre en cause la fiabilité des calculs.

3.1.5 Synthèse : rôle des différents endommagements dans la rupture à température ambiante

D'après les résultats obtenus, la rupture des fibres est le seul endommagement pouvant occasionner à lui seul l'éclatement du réservoir vers 1550Bar. Si elle est associée à la décohésion de l'interface, la pression d'éclatement diminue mais le temps de calcul est gravement affecté puisque multiplié par deux. De plus, si la rupture des fibres et l'endommagement par délaminage sont associés, le calcul a beaucoup de mal à converger tandis que la pression d'éclatement n'est pas influencée par cet endommagement supplémentaire. Il n'atteint pas la virole, donc le déplacement radial ne permet pas de détecter sa présence. Enfin, si elle est associée à l'endommagement par fissuration matricielle, la pression

d'éclatement est légèrement réduite. Le Tableau 41 dresse un récapitulatif de l'influence de chaque endommagement :

Endommagement	Zone d'apparition	Plis touchés	Rôle dans l'éclatement
Fibres	Virole	hélicoïdaux	principal
Interface	Virole	circonférentiels	éclatement plus précoce
Fissuration	Virole	hélicoïdaux intermédiaires	éclatement plus précoce
Délaminage	Dôme	tous les plis	divergence du calcul

Tableau 41 : Récapitulatif du rôle de chaque endommagement dans la rupture du réservoir

Il est choisi, dans le cadre d'un calcul couplé, de privilégier le seul endommagement responsable de la rupture, à savoir la rupture des fibres, afin de réduire le temps de calcul.

3.2 Comportement du réservoir à 80°C

Afin de caractériser le comportement du réservoir à une température constante élevée mais inférieure à la température de transition vitreuse, un calcul est mené à 80°C. Cette température correspond à la borne maximale d'utilisation des réservoirs de type IV en condition normale de fonctionnement [143]. Le résultat du déplacement obtenu est tracé, comme celui précédemment obtenu à 20°C, Figure 162 :

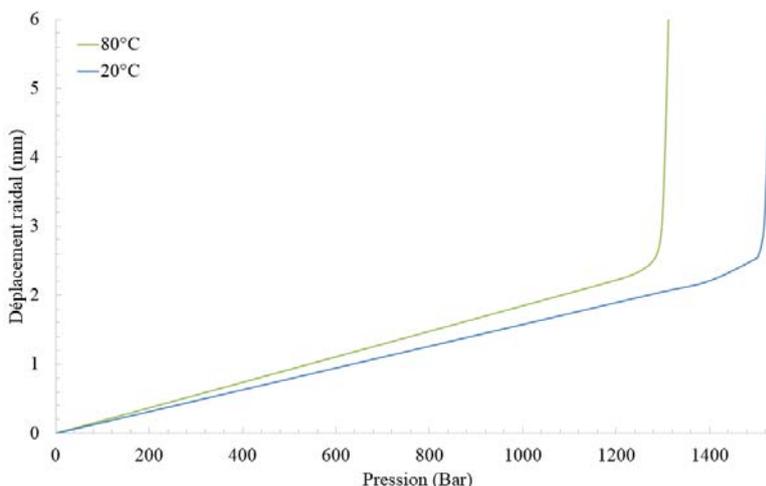
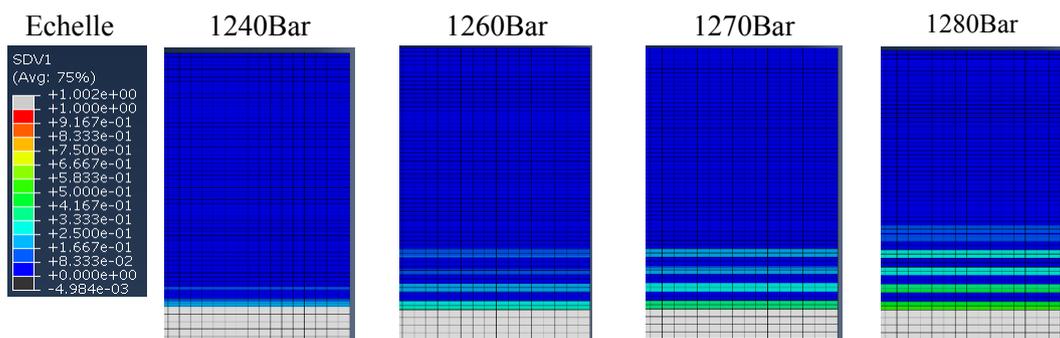


Figure 162 : Déplacements radiaux à pression croissante, à 80°C et 20°C

D'après la Figure 162, l'éclatement a lieu à 1350Bar à 80°C, soit 200Bar plus tôt qu'à 20°C. Cela s'explique par la baisse progressive, à l'approche de la transition vitreuse, de tous les modules élastiques. Cette diminution des modules entraîne une augmentation de la souplesse de la structure, ce qui crée une vitesse de gonflement plus élevée et rend plus précoce l'éclatement. Pour savoir plus précisément pour quelles raisons l'éclatement a lieu à une pression inférieure, la progression de l'endommagement par rupture des fibres est observée sur la Figure 163 :



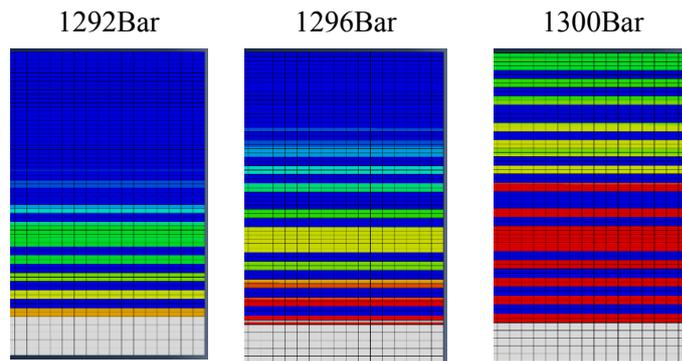


Figure 163 : Progression de la rupture des fibres dans le réservoir (virole) à une température de 80°C

D'après la Figure 163, la rupture des fibres commence dans le pli le plus interne du réservoir, qui est donc le plus sollicité mécaniquement, vers 1240Bar. Avec l'augmentation de la pression, cet endommagement se propage aux plis circonférentiels, la charge étant reportée vers l'extérieur du réservoir. Lorsque l'endommagement devient maximal dans les plis intérieurs circonférentiels, la rupture survient rapidement, à partir de 1300bar.

4 Comportement du réservoir en cas d'incendie

Contrairement au cas mécanique pur, où des modèles d'endommagement du matériau composite complexes peuvent être utilisés ([6], [98]), l'éclatement des réservoirs d'hydrogène en cas d'incendie est étudié la plupart du temps avec un modèle mécanique simple faisant appel à des critères de rupture tels que la *Progressive Failure Analysis (PFA)* [14], voire la *First Ply Failure* [16]. La PFA est constituée de critères de rupture. La rigidité d'un pli est diminuée instantanément lorsqu'un critère de rupture est atteint. L'approche par *First Ply Failure* consiste à utiliser la PFA et à considérer que la rupture de tout le réservoir arrive lorsqu'un seul pli est rompu, faisant là appel à l'hypothèse du maillon le plus faible selon laquelle le report de charge d'un pli amène à une ruine rapide du réservoir, ce que les observations expérimentales (par émissions acoustiques notamment [144]) laissent penser.

Par ailleurs, les études portant sur les réservoirs à hydrogène en cas d'incendie et comprenant un modèle de décomposition thermique reposent sur l'utilisation d'un mécanisme cinétique à une seule réaction, où seule la matrice réagit, n'entraînant localement qu'une perte de masse réduite à sa fraction massique. La diminution des modules élastiques suit une loi dépendant du taux résiduel de matrice ([81], [14]). Toutefois, certains travaux se concentrent sur la modélisation des conditions aux limites thermiques subies par le réservoir, telles que le rayonnement et la convection, et considèrent des propriétés thermiques encore plus simples, sans décomposition thermique. C'est par exemple le cas de Zheng *et al.* ([18], [145]) qui affectent une masse volumique et une conductivité thermique constantes au matériau composite, puis une capacité thermique variant de façon linéaire avec la température, au cours de l'exposition au feu. La perte de masse n'est donc pas modélisée.

L'originalité de l'approche présentée dans ce mémoire est donc de faire appel à un modèle d'endommagement complet ainsi qu'à une décomposition thermique à deux étapes. Ceci permet de conclure quant aux rôles respectifs des endommagements mécaniques, de la température et de la décomposition thermique dans l'éclatement final d'un réservoir hyperbare en conditions d'incendie.

Cependant, afin de pouvoir mener ces calculs couplés, une légère modification de la loi de comportement mécanique est effectuée par rapport à la version initiale utilisée dans le chapitre 3 et construite en vue d'effectuer des tractions d'éprouvettes après exposition au feu. Les modifications apportées sont les suivantes : l'endommagement dû à la décomposition thermique touche seulement la rigidité dans la direction des fibres. En effet, dans un cas couplé, le dépassement de la température de transition vitreuse entraîne un abattement dramatique de tous les modules, qui perdent 95% de leur valeur, excepté le module dans la direction des fibres. Ce dernier ne diminue que de 20% au passage de la transition vitreuse. Il n'y aurait donc pas de sens physique à réduire encore davantage, lors de la carbonisation du matériau, les autres modules qui ont déjà été divisés par vingt lors du passage de la transition vitreuse. De plus, cela rend la convergence très difficile. Enfin, il est rappelé que ces modules sont également touchés par certains endommagements mécaniques. Ainsi, afin de faciliter la convergence des calculs et ne pas donner aux modules des valeurs trop faibles, il est décidé d'affecter des valeurs « planchers » aux modules autres que celui dans la direction des fibres. Ces valeurs minimales sont égales aux modules d'après transition vitreuse. Ces modifications permettent d'attribuer la baisse de rigidité globale en un point, à la température, aux endommagements mécaniques ou à la décomposition thermique, et d'évaluer la compétition entre ces différents phénomènes.

4.1 Résultats expérimentaux - Projet FireComp

Les résultats expérimentaux utilisés dans ce mémoire sont issus du projet européen FireComp, qui a pour objet d'identifier les couplages thermo-mécaniques développés lors de l'exposition au feu de matériaux composites carbone-époxy. Les résultats de ce projet portant sur la tenue au feu du matériau carbone-époxy à l'échelle de l'échantillon sont abordés dans le chapitre 3 et dans les travaux de Quach *et al.* [22]. Ces résultats obtenus à l'échelle du réservoir hyperbare sont décrits dans [16] et comparés

dans ce chapitre, aux résultats du modèle développé. Ainsi, les conditions aux limites des essais d'exposition au feu sur réservoir et le modèle implémenté dans les simulations FireComp doivent être précisés :

- Les essais consistent à placer un réservoir bobiné à haute pression dans une enceinte semi-confinée constituée de pans de béton (Figure 164). Le réservoir est enflammé grâce à des injecteurs de gaz. Des thermocouples sont placés à de multiples endroits dans l'épaisseur, en particulier près de l'interface entre liner et composite et à la mi-épaisseur de composite et autour du réservoir afin de relever la température jusqu'à explosion. Leur position est indiquée sur la Figure 165 :



Figure 164 : Configuration expérimentale d'incendie du réservoir [12]

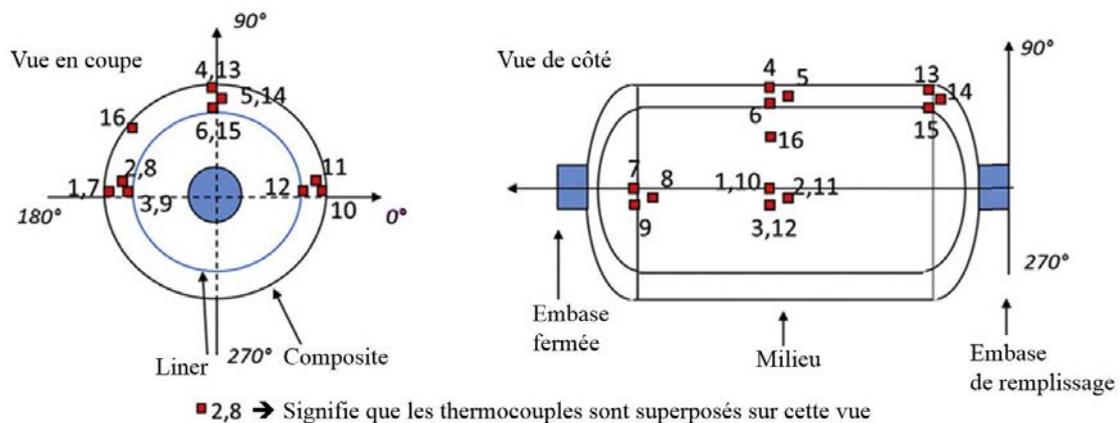


Figure 165 : Position des thermocouples afin de relever la température lors des essais au feu [16]

- La pression interne ainsi que le temps d'explosion sont relevés pour deux essais, afin de s'assurer de la répétabilité de ceux-ci. Le flux de chaleur net absorbé par le réservoir est déduit des températures relevées sur un réservoir témoin en acier soumis aux mêmes conditions d'exposition [16]. Ce flux expérimental oscille entre 80 et 100kW/m². Une valeur haute de 100kW/m² de flux de chaleur d'agression thermique est retenue pour la modélisation.
- A partir de ces conditions aux limites (flux net constant de 100kW/m² sur l'ensemble de la surface extérieure) et d'une géométrie simplifiée du réservoir (identique à celle présentée dans la première partie de ce chapitre), des calculs axisymétriques sont menés. Le modèle mécanique adopté comprend des critères de rupture et répond à la *First Ply Failure* : il est considéré que le premier pli qui subit une rupture de fibres entraîne l'éclatement du réservoir de façon presque

instantanée. Les transferts de chaleur sont dépendants des paramètres thermiques issus de travaux de Hidalgo *et al.*[42] effectués sur le composite de l'étude (dans le cadre du projet FireComp également). Cette approche simpliste, construite sur un critère de rupture contrôlé par le pli le plus faible dans la direction des fibres, est comparée aux simulations réalisées à l'aide du modèle d'endommagement couplé à la dégradation thermique exposé dans les chapitres précédents

4.2 Chargement et conditions aux limites

Les conditions aux limites et les chargements opérés dans cette partie sont présentés Figure 166 :

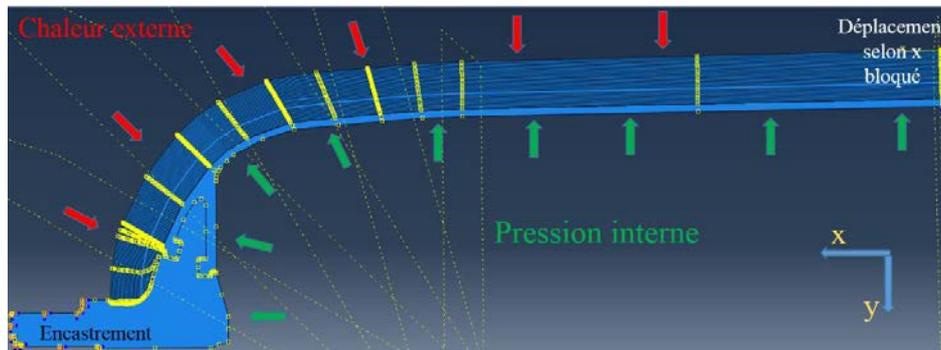


Figure 166 : Vue axisymétrique du réservoir ; configuration du cas couplé.

Le calcul est divisé en deux étapes : la première est la mise en pression du réservoir, la seconde est son exposition au feu, la pression interne étant maintenue constante.

4.3 Champs de température obtenus expérimentalement [16] et par la modélisation

Les simulations présentées dans cette partie sont comparées aux résultats expérimentaux et numériques obtenus lors du projet FireComp [16]. Du fait de l'axisymétrie du modèle, ainsi que l'utilisation de la symétrie médiane du réservoir, seules certaines températures relevées expérimentalement par les thermocouples de la Figure 165 sont utilisées. Les températures retenues pour la comparaison sont au milieu du composite (thermocouple 11) et à l'interface entre le liner et le composite (thermocouple 12) comme cela est illustré en Figure 167 :

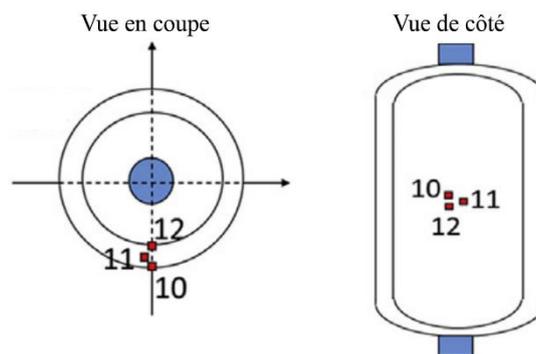


Figure 167 : Placement des thermocouples 11 et 12 lors des essais [16]

La Figure 167 montre deux des thermocouples dont la température peut être comparée aux calculs menés de façon axisymétrique. Cette comparaison est illustrée sur la Figure 168 :

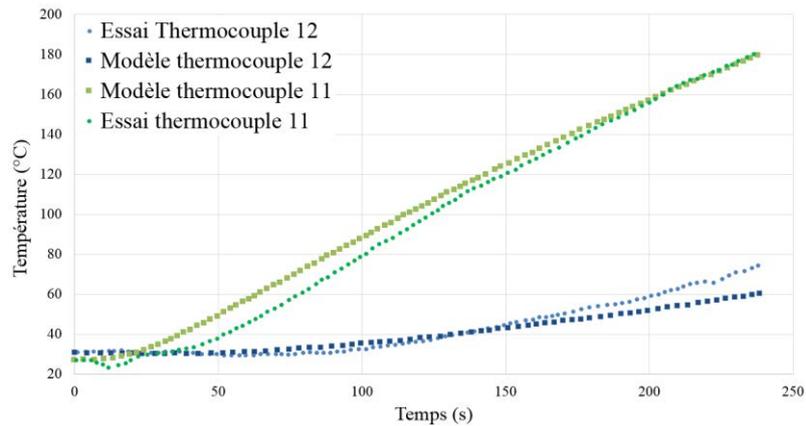


Figure 168 : Températures des essais [16] et obtenues avec le présent modèle

La Figure 168 montre que le modèle traduit de façon satisfaisante les transferts de chaleur, puisque l'écart entre la température du modèle et expérimentale est inférieur à 10°C. Dans la section suivante est relevé le temps d'éclatement pour une pression interne de 700 Bar.

4.4 Observations de l'éclatement à 700 Bar

Le résultat du déplacement obtenu lors d'un chargement thermo-mécanique couplé est tracé Figure 169 :

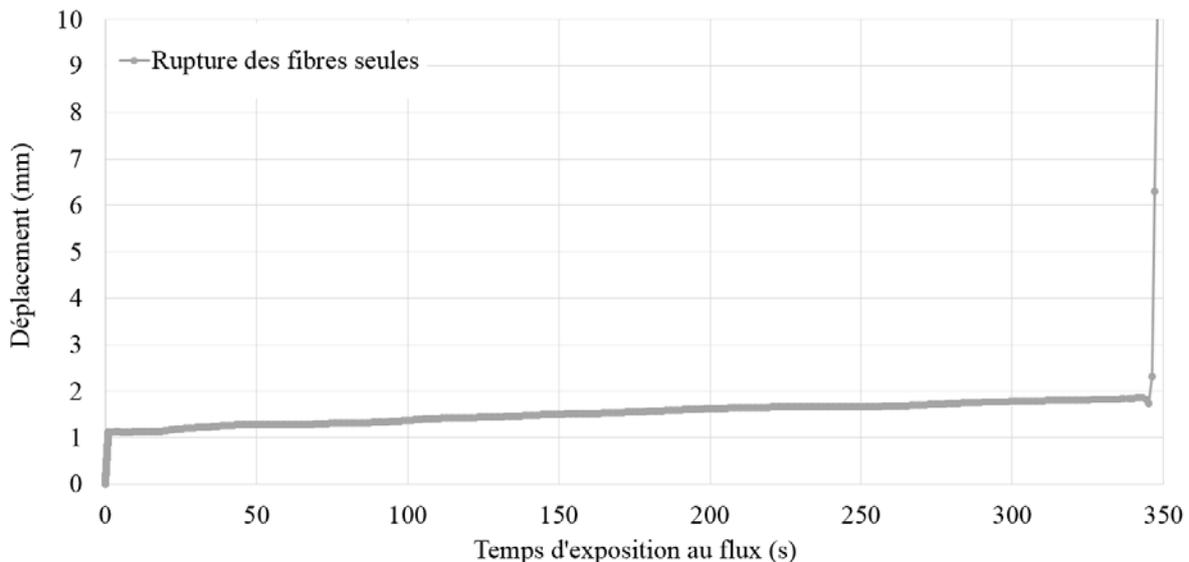


Figure 169 : Déplacement radial obtenu par le modèle pour une pression interne de 700Bar et 100kW/m², dans le cas où seule la rupture des fibres est prise en compte

D'après la divergence du déplacement radial observée Figure 169, l'éclatement du réservoir a lieu à 346 secondes. Ce temps d'éclatement est comparé au résultats du modèle FireComp [16] et aux essais [16], obtenus pour le réservoir sous pression de 700Bar, Tableau 42 :

	Essai [16]	Modèle [16]	Modèle avec rupture des fibres seules
Temps à éclatement à 700Bar	238s	228s	346s

Tableau 42 : Comparaison des temps d'éclatement à 700Bar obtenus par différentes méthodes

D'après le Tableau 42, le modèle *First Ply Failure* utilisé dans FireComp obtient un éclatement du réservoir après 228 secondes d'exposition au feu, ce qui est proche des résultats expérimentaux (238s), alors que le modèle développé dans cette étude prédit un temps à éclatement de 346 secondes. Les 100 secondes d'écart entre le présent modèle et l'approche par *First Ply Failure* peuvent s'expliquer par la

régularisation visqueuse. En effet, celle-ci est proportionnelle, de manière très sensible, au temps total. Elle facilite, voire permet la convergence des calculs, mais elle induit un effet retard sur la croissance et la propagation de l'endommagement. Le modèle développé dans le présent travail tient bien compte de la présence d'un endommagement dans le pli le plus chargé à 238 secondes, mais celui-ci met 100 secondes pour aboutir à un éclatement du réservoir. Ceci qui peut être dû à la régularisation visqueuse. Le temps d'éclatement trouvé par le modèle FireComp ne représente donc, en toute rigueur, qu'une borne inférieure négligeant les phénomènes de report de charge.

L'endommagement par rupture des fibres, son évolution et sa cartographie sont présentés Figure 170 (pour la virole) et Figure 171 (pour le dôme) :

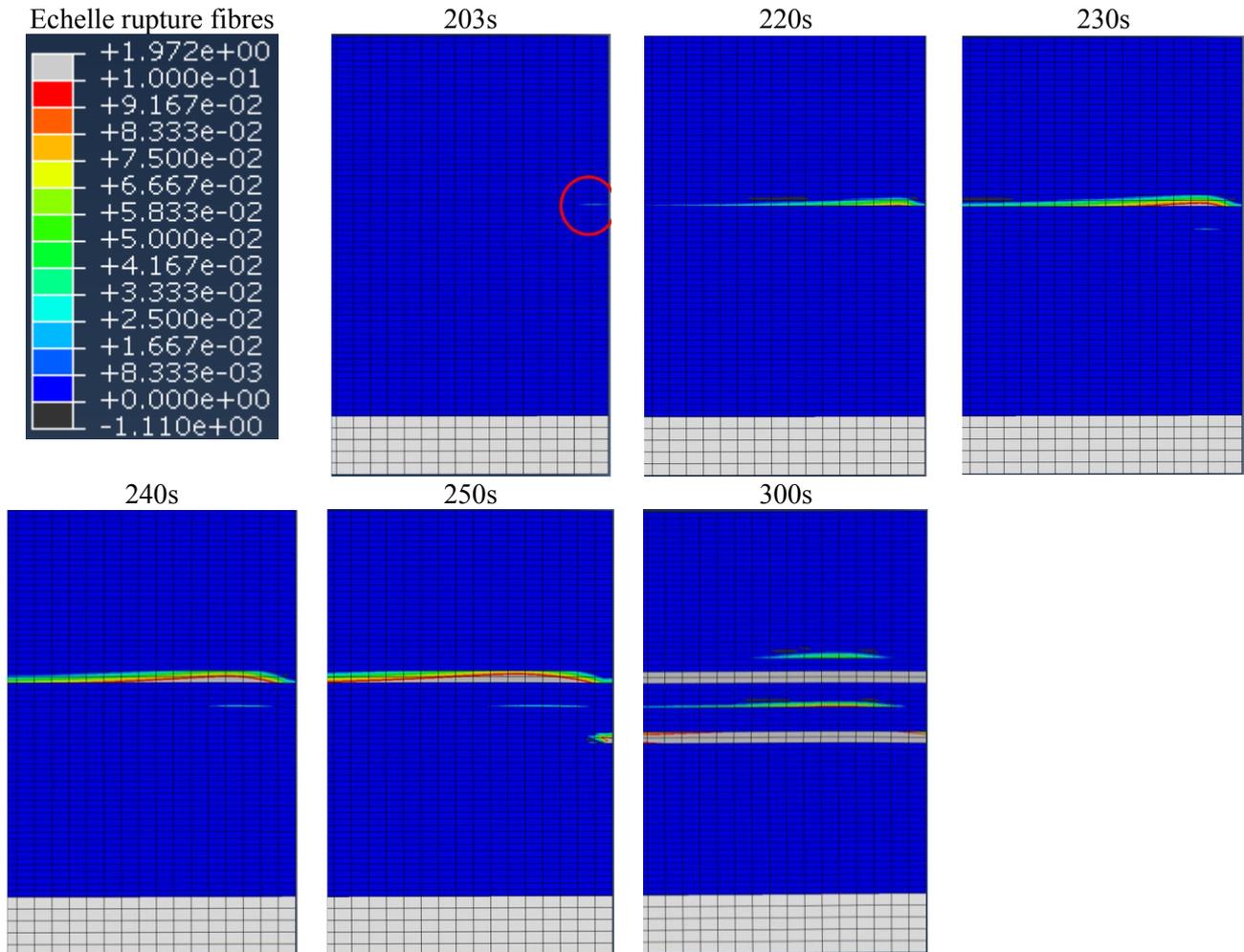


Figure 170 : Evolution de l'endommagement des fibres dans la virole de 200s à 300s à 700 Bar (endommagement de 0 à 0.1 en couleur, >0.1 en gris)

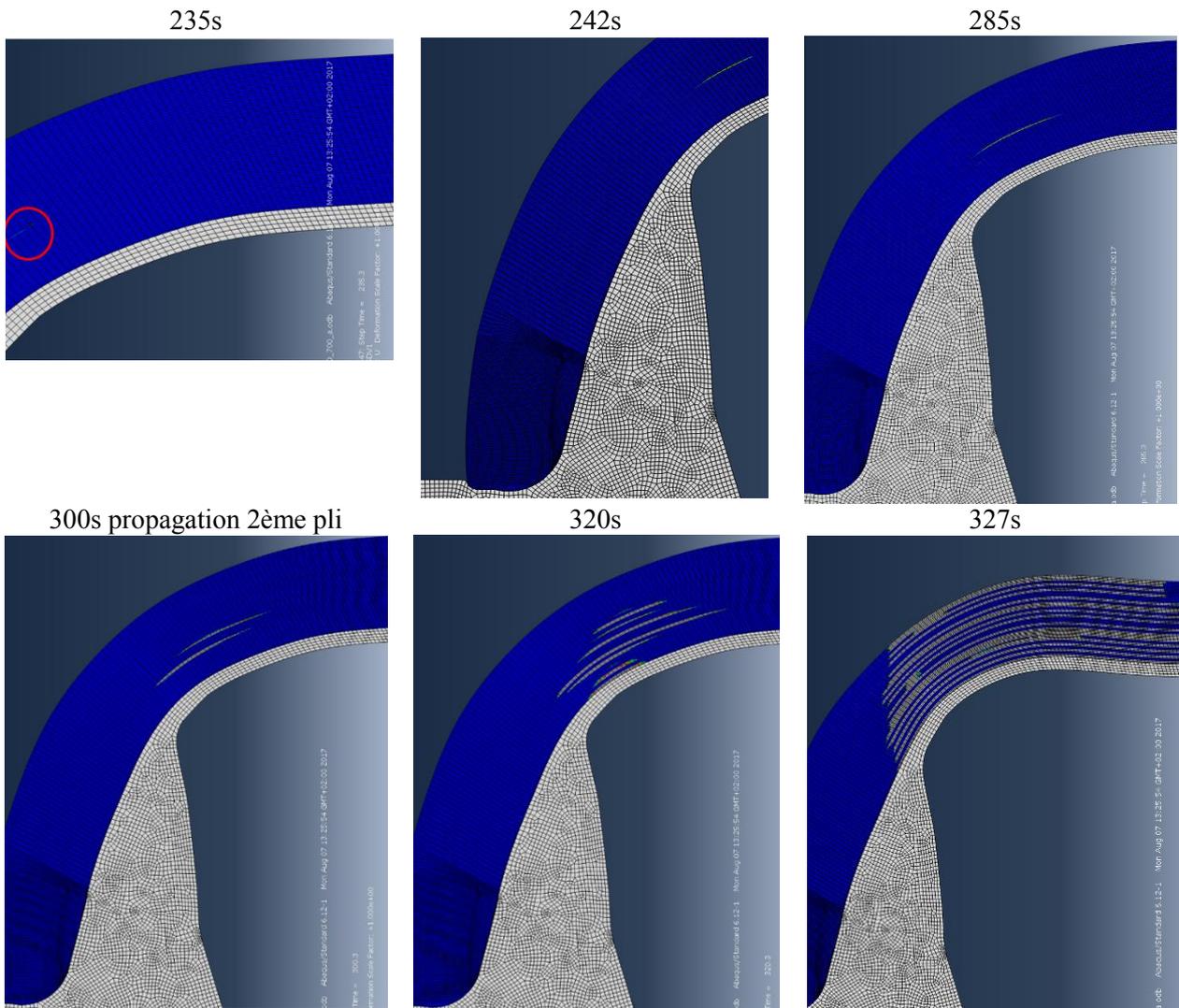


Figure 171 : Evolution de l'endommagement des fibres dans le dôme de 235s à 327s à 700 Bar (endommagement de 0 à 0.1 en couleur, >0.1 en gris)

La Figure 170 et la Figure 171 permettent d'observer, de manière parallèle, l'évolution de la rupture des plis ayant lieu au niveau de la virole et du dôme. Elles montrent que les premières fibres rompent à 203s dans la virole, et à 235s dans le dôme. Le deuxième pli est atteint à 230s dans la virole, et à 300s dans le dôme. A 300s, la rupture s'est propagée à de nombreux plis de la virole, ce qui est le cas à 320s dans le dôme. Puis, la rupture des fibres entraîne une déformation importante à 327s au niveau du dôme, ce qui va engendrer, une dizaine de secondes plus tard, la ruine totale du réservoir. Il est donc constaté que la rupture des fibres est toujours initiée et propagée à partir de la virole, vers le dôme.

La plupart des calculs présentés dans cette partie ne prennent en compte que la rupture des fibres, à la fois pour des raisons de temps de calcul et parce que l'influence des autres endommagements sur l'éclatement du réservoir est négligée. Sur la Figure 172 sont comparés les déplacements radiaux obtenus avec ou sans prise en compte de l'endommagement d'interface :

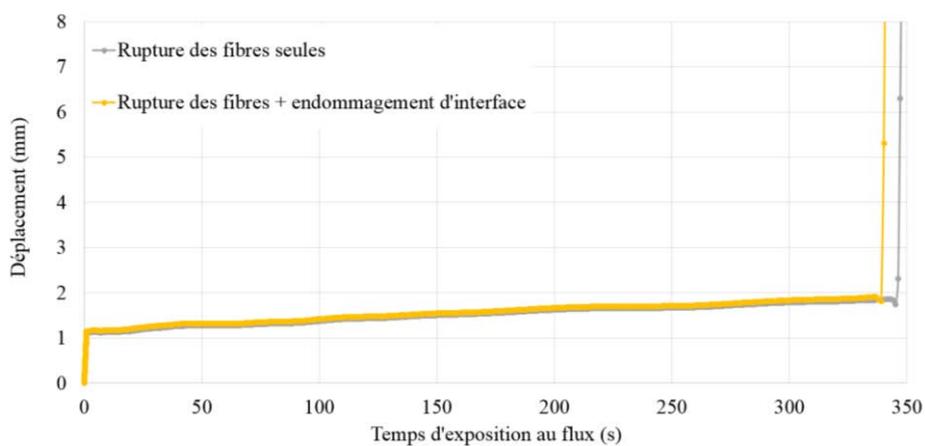


Figure 172 : Déplacement radial selon la présence ou absence d'endommagement d'interface couplé à la rupture des fibres en condition d'incendie à 700Bar

D'après la Figure 172, la différence de temps d'éclatement entre la configuration avec et sans endommagement d'interface est de 6 secondes seulement. Ceci est minime par rapport au temps d'éclatement du réservoir qui est de 346 secondes. Ce résultat justifie le fait de considérer comme négligeable l'endommagement d'interface, du moins en approche couplée.

4.5 Eclatement pour différentes pressions internes

D'autres calculs d'exposition au feu du réservoir sont effectués, pour des pressions internes comprises entre 330 Bar et 600 Bar. Afin de connaître le temps d'éclatement du réservoir obtenu pour ces différentes pressions internes, le déplacement radial est tracé en fonction du temps d'exposition en Figure 173 :

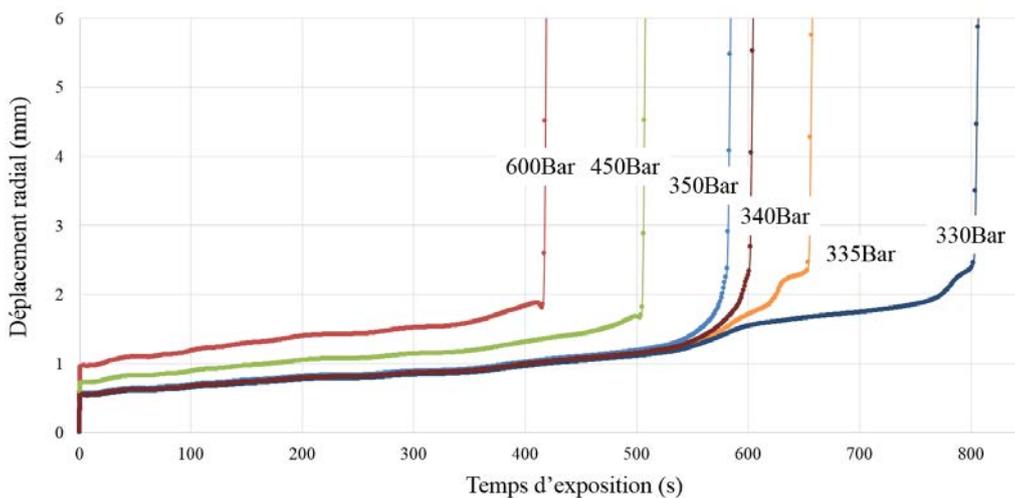


Figure 173 : Déplacements radiaux selon différentes pression internes, obtenus par le calcul, pour un réservoir exposé à 100kW/m²

La Figure 173 permet de connaître les temps d'éclatements du réservoir pour chaque pression interne étudiée et pour un flux de chaleur net reçu de 100kW/m². En effet, les temps d'éclatement sont les temps de divergence du déplacement radial. Ils sont donnés Tableau 43 :

Pression interne	Temps d'éclatement
330 Bar	800s
335 Bar	650s

340 Bar	602s
350 Bar	582s
450 Bar	506s
600 Bar	417s
700 Bar	339s

Tableau 43 : Temps d'éclatement en fonction de la pression interne (modèle)

D'après le Tableau 43 et la Figure 173, le temps à éclatement diminue lorsque la pression interne augmente. Les temps d'éclatement déduits de la Figure 173 sont tracés Figure 174 et sont comparés aux résultats des essais [16].

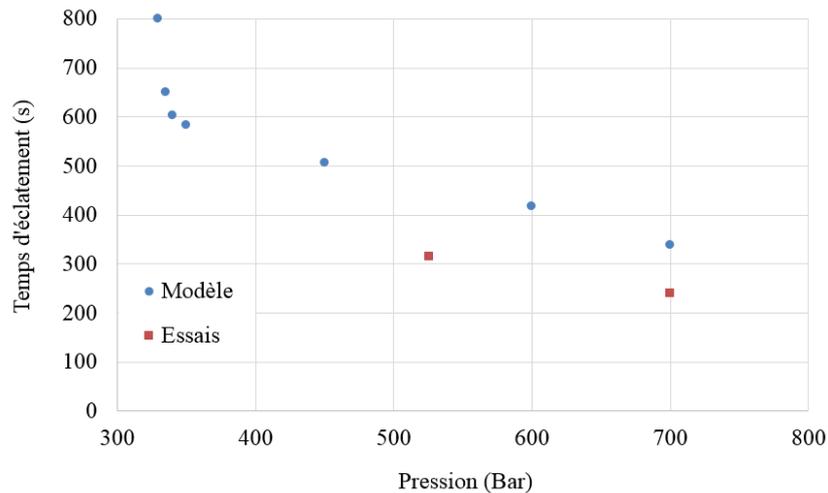


Figure 174 : Temps d'éclatement en fonction de la pression interne : essais [16] et modèle

La Figure 174 met en évidence le fait que d'environ 350 Bar à 700 Bar, le temps d'éclatement diminue linéairement. Pour une pression inférieure à 350 Bar, cette évolution n'est plus linéaire. Le temps d'éclatement prédit par le modèle est plus élevé que le temps expérimental. Cela s'explique sans doute par le fait que le modèle mis en place comporte une certaine régularisation visqueuse induisant un effet retard sur la ruine du réservoir, puisqu'entre la rupture du premier pli et celle du réservoir, 100 secondes s'écoulent.

4.6 Fusion du liner et éclatement du réservoir

Comme le modèle utilisé est couplé, il existe une compétition entre la baisse de rigidité de la structure due à la température et aux endommagements en résultant, et la baisse de rigidité par endommagement mécanique dû à la pression interne.

C'est pourquoi on constate expérimentalement deux phénomènes distincts : lorsque la pression interne est élevée, les couches externes, soumises au flux de chaleur, perdent rapidement leur résistance et reportent leur charge sur les couches les plus internes, qui atteignent leur seuil de rupture et provoquent l'éclatement. Pour des pressions internes plus faibles, le phénomène de décomposition a toujours lieu mais les contraintes mécaniques ne sont pas assez élevées pour provoquer la rupture des plis avant que le liner ne s'échauffe suffisamment pour atteindre sa température de fusion et entraîner la fuite du réservoir par son corps, le composite étant trop poreux pour assurer une quelconque fonction d'étanchéité. Il existe donc une durée pour laquelle il y n'aura plus éclatement du réservoir mais fusion du liner. Il est intéressant de savoir pour quelle pression interne le flux de 100kW/m^2 , mesuré lors d'un feu très sévère, fera fondre le cœur du réservoir en liner PEHD avant que celui-ci n'ait éclaté. Pour connaître pour quel temps d'exposition le réservoir fuit, la température du liner est tracée sur la Figure 175. La température du liner tracée Figure 175 est celle de l'élément du liner en contact avec le matériau composite.

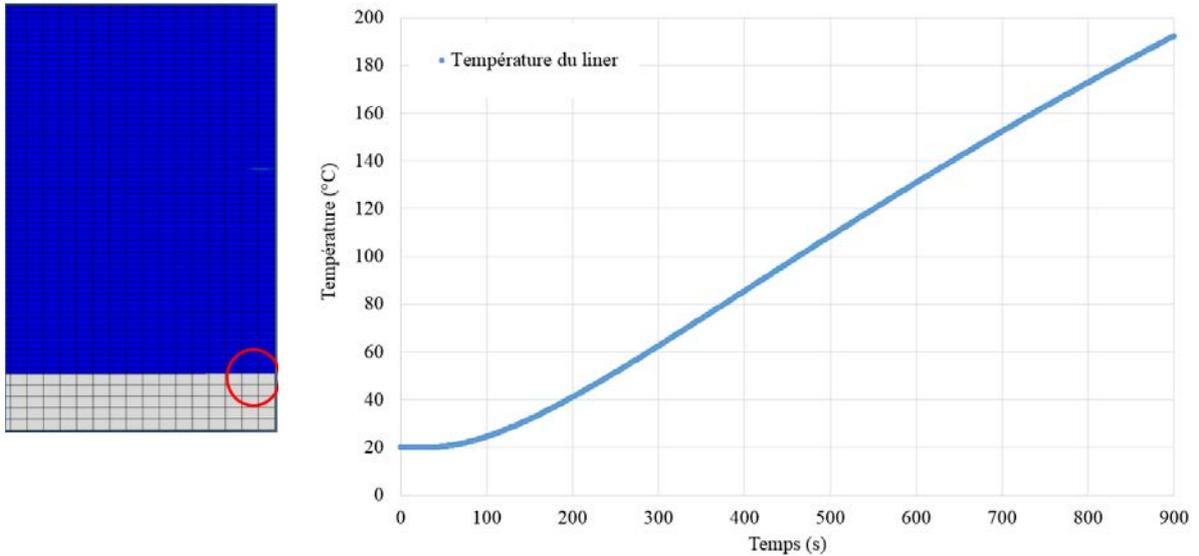


Figure 175 : à gauche : endroit où la température du liner est mesurée pour évaluer son temps de fusion ; à droite : température du liner (modèle) d'un réservoir recevant un flux de 100kW/m^2

Les temps d'éclatement simulés sont notés pour différentes pressions internes (cf. Figure 174 et Tableau 43). S'il n'y a jamais éclatement ou que l'éclatement arrive après que la température de fusion du PEHD a été dépassée à l'interface entre la coque composite et le liner, il est considéré que le réservoir fuit. Comme le liner en polyéthylène haute densité fond à 135°C [146], il est considéré que lorsqu'il atteint cette température, le réservoir commence à fuir immédiatement. Ainsi, à une pression interne donnée, si la fusion du liner a lieu plus tôt que l'éclatement du réservoir, alors le réservoir fuit. Or, d'après la Figure 175, le liner atteint cette température à 620s. La pression interne, conduisant à ce temps à éclatement, est située entre 335 et 340Bar d'après la Figure 173 et le Tableau 43. Cela signifie que si la pression interne est inférieure à 335-340 Bar, le réservoir ne subira pas d'éclatement, mais une fuite d'hydrogène à travers la coque composite. Ces résultats sont comparés aux essais réalisés lors du projet FireComp [16] sur la Figure 176 :

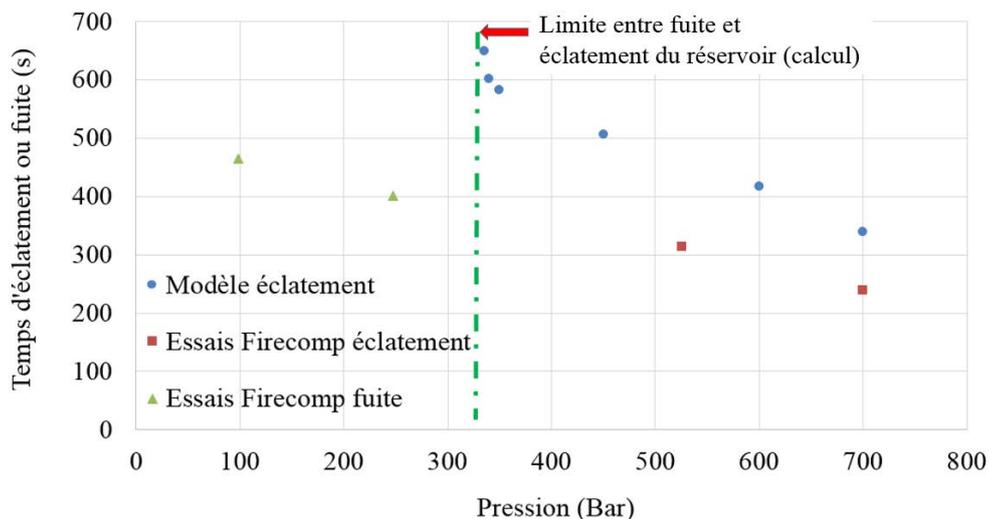


Figure 176 : Temps de fuite en fonction de la pression interne : essais [16] et modèle

Sur la Figure 176, il est mis en évidence que :

- La pression limite d'éclatement déduite du calcul est d'environ 335 Bar. Ainsi, pour une pression inférieure, le réservoir fuit mais n'éclate pas.
- A des pressions de 100 et 250 Bar, une fuite est observée lors des essais [16].

Les résultats des calculs sont donc en accord avec ceux des essais et permettent d'identifier une pression de transition entre un mode de danger (éclatement, à éviter) et un mode de fuite par le corps du réservoir prévenant le risque d'explosion.

L'évolution et la cartographie de l'endommagement autour de cette pression (330 bar) sont données sur la Figure 177, peu avant l'éclatement du réservoir :

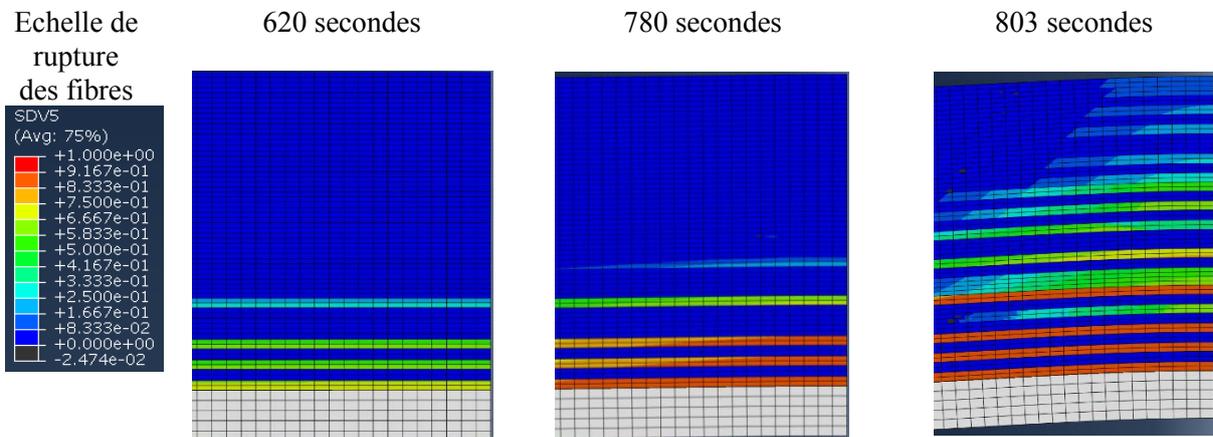


Figure 177 : Rupture des fibres observée dans le réservoir avec une pression interne de 330Bar - calculs

D'après la Figure 177, la progression de l'endommagement des fibres est très rapide dans la virole après 620 secondes d'exposition. Parallèlement à cet endommagement des fibres, la perte de tenue du matériau due à la décomposition thermique explique également l'éclatement du réservoir Figure 178 :

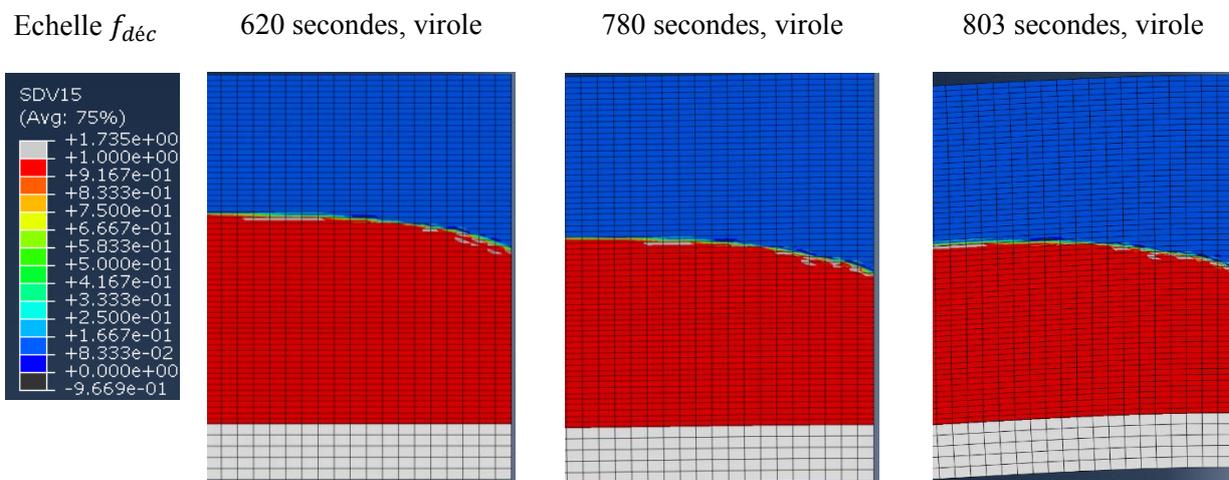


Figure 178 : Evolution de $f_{dec} = 1 - d_{dec}$ dans la virole de 620 à 803 secondes d'exposition à un flux de 100kW/m²

Sur la Figure 178 est renseigné pour différents temps d'exposition, le facteur de décroissance des contraintes f_{dec} qui correspond à l'influence de la décomposition thermique sur la rigidité, avec $f_{dec} = 1 - d_{dec}$, donc $\forall i, j C_{ij} décomposé = C_{ij} f_{dec}$. Ce facteur f_{dec} décroît donc de 1 à 0 au cours de la décomposition : 1 quand le matériau est considéré comme sain et 0 quand le matériau n'a plus aucune tenue mécanique, car décomposé thermiquement. Un léger accroissement de l'épaisseur décomposée est visible sur le bord de la virole (à droite sur les images de la Figure 178), ce qui est dû aux conditions aux limites de symétrie du flux.

La Figure 178 permet de constater que la variable de décroissance de la rigidité f_{dec} , a atteint une épaisseur importante du réservoir – presque la moitié après 803 secondes d'exposition. Un autre constat

est frappant : de 620 à 803 secondes d'exposition au flux de chaleur, l'épaisseur atteinte par la décomposition thermique (et donc par $f_{d\acute{e}c}$) ne croît presque plus. Cela est dû au rôle d'écran thermique joué par le matériau décomposé, dont la diffusivité est très inférieure à celle du matériau sain et qui limite la croissance de la température derrière l'épaisseur décomposée, en profondeur (zone rouge sur la Figure 178). Par ailleurs, le lien entre l'épaisseur de matériau décomposé et l'endommagement des fibres est visible : l'épaisseur décomposée, Figure 178, correspond approximativement à l'épaisseur de matériau non atteinte par l'endommagement des fibres Figure 177. Cela est mis en évidence Figure 179 :

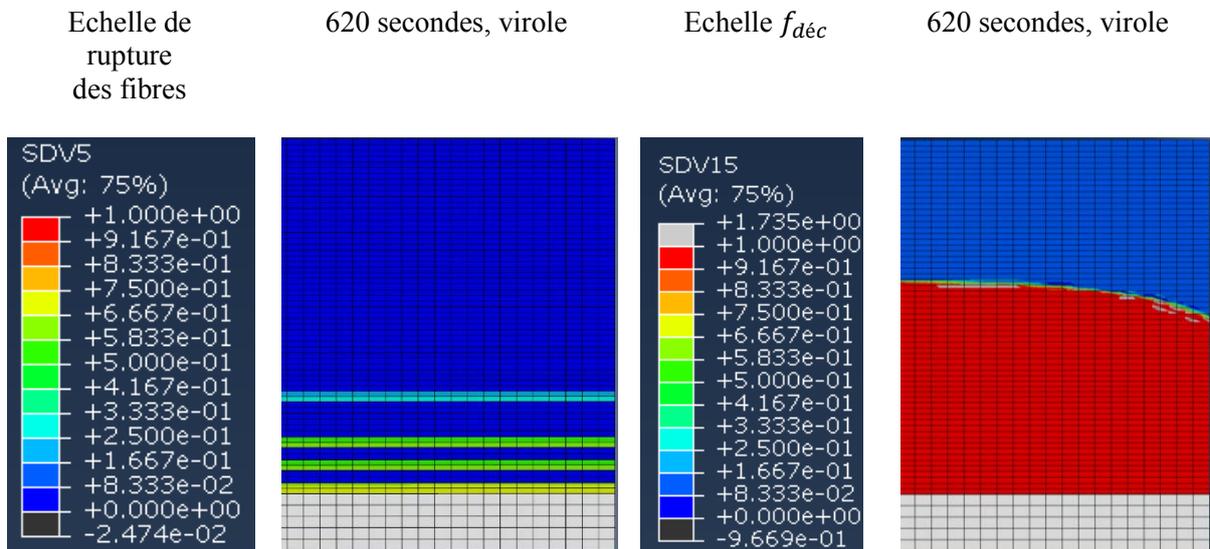


Figure 179 : Comparaison de l'épaisseur endommagée mécaniquement par la rupture des fibres et de l'épaisseur atteinte par la décomposition à 330Bar et 100kW/m², après 620 secondes d'exposition

La compétition entre transferts de chaleur et endommagement causé par la pression interne est donc mise en évidence par la Figure 179 : à basse pression, les transferts de chaleur ont le temps de s'effectuer avant que la charge ne soit assez élevée pour entraîner la ruine de la structure.

L'explication est la suivante : quelle que soit la pression, les transferts de chaleur s'effectuent de la même façon puisque le flux de chaleur reçu par le réservoir est le même pour tous les calculs, i.e. 100kW/m² et que les propriétés thermiques ne sont pas affectées par la pression interne. Ainsi, pour un même temps d'exposition, l'épaisseur décomposée sera similaire.

La transition vitreuse subie par la matrice et la décomposition thermique du matériau sont à l'origine de sa perte de tenue mécanique dans toutes les directions. Cette perte de tenue, qui arrive sur l'extérieur de la coque composite où la température est plus élevée, entraîne donc un report de la charge vers l'intérieur. C'est pourquoi l'endommagement des fibres a alors lieu du côté du liner et non du côté d'exposition au flux de chaleur, Figure 179.

Or, lorsque la pression du réservoir augmente, les contraintes internes sont plus élevées. Ainsi, le report de charge cause un éclatement plus rapide à pression interne plus élevée.

5 Conclusion du chapitre 4

Ce dernier chapitre a pour objet l'étude d'un réservoir bobiné hyperbare soumis, ou non, simultanément à une sollicitation thermique rencontrée en cas d'incendie. Il permet de mettre à l'épreuve l'approche choisie dans le chapitre 2 et surtout d'apporter un regard différent sur les paramètres adoptés dans le chapitre 3.

La première partie est consacrée à la description du modèle éléments finis et aux enjeux de la modélisation développés, à savoir la représentation des endommagements mécaniques et le mode d'éclatement du réservoir. Afin d'optimiser le temps de calcul, le réservoir est représenté de façon axisymétrique.

La seconde partie permet de valider la loi de comportement mécanique mise en place dans différentes configurations. La pression d'éclatement est de 1550 Bar lorsque seule la rupture des fibres est modélisée. Elle diminue d'environ 50 Bar lorsque l'endommagement d'interface ou l'endommagement diffus est présent. Ceux-ci sont limités à la virole et représentent un doublement du temps de calcul. En revanche, le délaminage touche seulement le dôme, bien qu'affectant les plis de toutes orientations.

La troisième partie est consacrée aux calculs couplés. Il est décidé de ne prendre en compte aucun des endommagements non létaux pour le réservoir. En comparant le temps d'éclatement avec ou sans endommagement d'interface, il est trouvé une différence de seulement 6 secondes, ce qui justifie ce choix. Le temps d'éclatement est d'environ 330 secondes pour une pression interne de 700 Bar, alors que le temps d'éclatement expérimental [16] est de 238 secondes. Cette différence peut être attribuée à la formulation du modèle mécanique, progressif par l'utilisation de la régularisation visqueuse. En effet, le modèle thermique est satisfaisant au vu de la comparaison des températures expérimentales et calculées dans l'épaisseur du matériau.

Différents calculs sont menés afin d'obtenir l'évolution du temps d'éclatement avec la pression interne. Il est montré que de 350 Bar à 700 Bar, le temps d'éclatement diminue de façon linéaire. Pour une pression inférieure à 335-340 Bar, le réservoir fuit. En effet, la température de fusion du liner est atteinte avant que le réservoir n'ait éclaté. Cela est conforme aux résultats expérimentaux [16] qui montrent une fuite du réservoir à 100 Bar et 250 Bar. D'autres essais couplés sont nécessaires afin de valider complètement l'approche proposée ici, en particulier la valeur de la pression de transition entre fuite et éclatement du réservoir. La modélisation mise en œuvre ici constitue donc un outil d'aide à la conception de réservoirs sûrs en conditions d'incendie. En effet, quelle que soit la géométrie du réservoir, on est capable de prévoir la pression de transition entre un régime d'éclatement et un régime de fuite. Si un incendie se déclare, il est possible d'équiper le réservoir d'un système capable de relâcher l'hydrogène jusqu'à ce que la pression interne passe sous la pression de transition. Dans cette configuration, tout danger d'éclatement est évité.

L'outil numérique mis en place peut donc être utilisé afin de prédire l'éclatement du réservoir hyperbare, il fournit un mécanisme d'éclatement détaillé. Quelques améliorations pourraient être apportées :

- En conditions purement mécaniques. Le modèle comprenant la rupture des fibres seules suffit à prédire cet éclatement. Une amélioration souhaitable du modèle serait d'introduire un aspect probabiliste dans la rupture des fibres, comme cela est fait dans les travaux de Berro Ramirez [142] et Gentilleau [3]. Cela pourrait être fait facilement dans l'UMAT, en donnant une expression probabiliste de la déformation à rupture des fibres, sous forme d'une loi de Weibull par exemple.
- En conditions couplées. Le temps d'éclatement se rapprocherait du temps des essais en diminuant l'influence de la régularisation visqueuse. Grâce aux calculs, on obtiendrait une

courbe du temps d'éclatement en fonction de la pression interne plus précise. Cela permettrait de donner un temps plus réaliste de déclenchement des fusibles thermiques mis en place en cas d'incendie.

Conclusion et perspectives

Afin de répondre à la problématique des sollicitations thermo-mécaniques couplées et de proposer un outil de simulation fiable prenant en compte à la fois le comportement mécanique d'un matériau composite carbone-époxy, la décomposition thermique à laquelle il peut être sujet, ainsi que les transferts de chaleur inhérents à ces situations, le présent mémoire présente le travail réalisé en quatre chapitres. Après avoir résumé les enseignements de chacun d'eux, de futures pistes de travail sont suggérées.

Le premier chapitre établit un état de l'art en matière de modélisation de l'endommagement mécanique des composites et de décomposition thermique de ceux-ci. Il est constaté que les paramètres thermiques (capacité thermique, masse volumique, conductivité, émissivité, coefficient de convection) du matériau au cours de la décomposition thermique sont souvent déterminés par des méthodes inverses d'optimisation. Les paramètres de décomposition thermique sont déterminés conjointement aux paramètres thermiques précités ou de façon découplée, par l'utilisation de résultats expérimentaux issus d'essais en Analyses ThermoGravimétriques, effectués à l'échelle de la matière afin de s'affranchir des phénomènes de transport, de transferts de masse ou de chaleur [24]. Les lois de comportement mécaniques retiennent majoritairement au moins deux endommagements, à savoir la rupture des fibres et la décohésion d'interface fibre-matrice, auxquels s'ajoutent parfois le délaminage dans le cas d'un matériau épais ou la fissuration matricielle dans le cas de modèles plus fins [79].

Le second chapitre décrit la façon dont les modèles actuels rendent compte des phénomènes existants lors d'une sollicitation thermo-mécanique couplée, ainsi que chaque sous-partie du modèle numérique développé et l'implémentation de celui-ci dans le code Abaqus. Les couplages thermo-mécaniques modélisés dans le cas de structures composites (échantillons ou réservoirs) retiennent souvent une décomposition thermique à une étape rendant compte de la décomposition de la matrice, laquelle est tenue seule responsable de la perte de tenue du matériau [21], [46], [106], [50]. Une loi des mélanges faisant appel à l'avancement de cette réaction et aux fractions volumiques du matériau sain et du matériau décomposé (le charbon) est alors utilisée pour calculer la valeur des paramètres thermiques, au cours de la décomposition thermique. Enfin, l'influence de la décomposition thermique sur les propriétés mécaniques est caractérisée par une diminution de la contrainte à rupture affectée par un coefficient empirique dépendant de l'avancement de la réaction. Les limites des travaux couplés actuels sont mises en évidence. En effet, la rupture du matériau dans un cas de sollicitation couplée est rarement prise en compte autrement que par une contrainte maximale, ne permettant pas un suivi précis de la dégradation du composite ([21], [46], [106], [50]). De plus, la décomposition thermique n'est modélisée que par une réaction chimique. Enfin, le couplage thermo-mécanique est déterminé empiriquement et sa validation à des cas uniquement couplés n'est pas très satisfaisante.

Au sein du modèle développé, la loi de comportement mécanique rend compte de la rupture des fibres, de la décohésion d'interface fibre-matrice, du délaminage et de la fissuration matricielle. Ceux-ci sont calculés grâce à des critères d'initiation et des lois d'évolution obéissant à des critères de Hashin [67]. Les paramètres thermiques (capacité thermique, masse volumique, conductivité) sont issus d'une loi des mélanges prenant en compte la fraction volumique de matériau situé dans un de ses trois états de décomposition (sain, intermédiaire ou final). L'émissivité est considérée comme constante [94]. La décomposition de la matrice est modélisée par deux étapes réactionnelles successives (mécanisme cinétique à deux étapes, générant à partir du composite sain, deux phases hétérogènes de décomposition) et non une comme c'est le cas habituellement [50]. Au sein de l'approche mise en place, la décomposition thermique du matériau agit sur les paramètres mécaniques de la même façon qu'un endommagement mécanique classique i.e. directement sur les composantes du tenseur de rigidité. Le modèle couplé est implémenté au sein du logiciel de calculs par éléments finis Abaqus.

Le troisième chapitre est consacré à la détermination des paramètres présents dans le modèle, mais également à la prédiction du comportement en cas de sollicitation couplée et ce à l'échelle de l'éprouvette. Tout d'abord, les paramètres mécaniques (élastiques et d'endommagement) sont déterminés grâce à des résultats de tractions isothermes de part et d'autre de la transition vitreuse de la matrice [22]. Des ATG sous air sont utilisées pour fixer les paramètres cinétiques. Un mécanisme cinétique à deux étapes est considéré. Les paramètres thermiques sont alors fixés par une méthode inverse consistant à retrouver l'épaisseur de charbon expérimentale [15]. Ces résultats obtenus permettent de conclure qu'une perte de masse correspondant à la fraction massique de la matrice suffit à faire perdre toute tenue mécanique au matériau, ce qui est en concordance avec les résultats de la littérature [14]. Concernant le poids relatif de chaque phénomène dans la rupture du matériau lors de sollicitations thermo-mécaniques entièrement couplées à l'échelle de l'éprouvette, il apparaît que la perte de rigidité due à la transition vitreuse de la matrice est la principale responsable de la rupture du matériau.

Le quatrième chapitre traite de l'application du modèle et de ses paramètres, à des calculs menés à l'échelle du réservoir d'hydrogène de type IV. Dans une première partie, un chargement purement mécanique est appliqué à la structure. L'endommagement par rupture des fibres cause la ruine du réservoir à une pression d'environ 1500 Bar. Les simulations couplées considèrent un réservoir sous pression exposé à un éclairement énergétique de 100kW/m² de façon uniforme sur toute sa surface. Une différence de 100 secondes est trouvée entre temps d'éclatement expérimental [16] et calculé, ce qui peut sans doute s'expliquer par la présence de la régularisation visqueuse, nécessaire à la convergence des calculs.

De nombreuses perspectives font suite à ces travaux :

- Amélioration du modèle mécanique :

Une voie d'amélioration serait de diminuer la part de la régularisation visqueuse dans le modèle, car elle ajoute une viscosité numérique non physique, bien qu'elle permette la convergence des calculs. Une piste à explorer est également la prise en compte du caractère probabiliste de la rupture des fibres [142],[3]. Cela améliorerait la précision des résultats à l'échelle du réservoir.

- Détermination des paramètres thermiques, évaluation des transferts de chaleur et décomposition thermique :

Ayant constaté que l'inflammation et l'oxydation en résultant sont des phénomènes non négligeables, la chaleur de décomposition (de pyrolyse et d'oxydation), qui est un phénomène exothermique [53], doit être prise en compte dans le modèle.

De plus, des essais supplémentaires sont nécessaires pour quantifier les transferts de chaleur sous air en cône calorimètre avec des éprouvettes épaisses (en plaçant des thermocouples dans l'épaisseur, comme dans les travaux d'Hidalgo *et al.* [42]), et ce en maîtrisant les conditions aux limites donc en utilisant l'inflammation pilotée comme cela est fait dans le projet FireComp [22]. Une mesure de la perte de masse totale de l'éprouvette serait également nécessaire. Il serait intéressant d'évaluer grâce aux essais d'ATG sous air, la chaleur de décomposition totale du matériau, et due à chacune des réactions de décomposition et auxquelles des paramètres cinétiques ont été attribués au préalable.

Par ailleurs, des essais couplés en atmosphère contrôlée (sous azote et air) sont également envisageables afin de valider les temps à rupture modélisés. Dans tous les cas, une triple validation est à mener : sur la perte de masse, la température et l'épaisseur de charbon (pour évaluer la variable d'influence de la décomposition sur le comportement mécanique) afin de valider les paramètres cinétiques, la décomposition thermique et la variable de couplage thermomécanique. L'épaisseur de charbon serait

mesurée de façon précise grâce à la décroissance des contraintes, et non visuellement. Cette prise en compte est indispensable si des essais ou des calculs en traction *post mortem* sont menés, afin de relier la perte de masse (i.e. le stade d'avancement de la réaction) à la tenue mécanique du matériau.

- Prise en compte de couplages et de phénomènes physiques supplémentaires :

La dilatation due à la température et à la décomposition thermique pourrait être prise en compte. En effet, elle est à l'origine de nombreux phénomènes dégradant les propriétés mécaniques du matériau, notamment le délaminage entre les plis [86], [50]. Elle est facile à implémenter dans un code éléments finis comme Abaqus (par exemple par une sous-routine UEXPAN). En revanche, l'évaluation du phénomène (et sa modélisation) est complexe car il faut alors expérimentalement découpler différents mécanismes intrinsèquement liés. L'idéal serait de considérer la dilatation thermique sur un volume assez petit pour engendrer une température isotherme (et donc être au même stade de décomposition thermique), comme cela est fait dans des essais d'ATG. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique pourrait être mesuré à diverses températures et donc, divers stades de décomposition. Une autre méthode serait d'avoir une température différente dans l'épaisseur et de procéder à une identification inverse de ce coefficient de dilatation. Mais dans ce cas, il serait attendu des effets de compensation de paramètres (comme dans toute détermination inverse), compensation d'autant plus importante que le nombre de stades de décomposition serait grand. Cela devrait être fait sous atmosphère oxydante et inerte, afin de prendre en compte les mécanismes de décomposition différents. Idéalement et si les températures atteintes sont assez élevées pour entraîner la décomposition des fibres de carbone, la récession de surface devrait également être évaluée et prise en compte car elle change la valeur du volume et donc, du coefficient de dilatation. Dans le modèle, cela pourrait se traduire par une perte de mailles, parfois mise en pratique dans les cas d'ablation de matière.

La dilatation thermique est responsable du délaminage, entraînant lui-même une diminution de la conductivité thermique [97]. Cette diminution de la conductivité avec les endommagements, mis en évidence dans les travaux de Ning *et al.* [97] (notamment délaminage, mais également fissuration matricielle ou décohésion d'interface), pourrait également être prise en compte, à condition d'être correctement évaluée.

Enfin, il serait intéressant de pouvoir quantifier les phénomènes de diffusion des gaz, ainsi que le transport des gaz produits au sein du matériau en décomposition. En effet, cette production de gaz est responsable d'une augmentation locale de la pression interne [20]. Cela crée des pores puis des fissures matricielles, ainsi que du délaminage [89]. Des études tentent de mesurer la pression créée au cours de la décomposition thermique et se heurtent à des difficultés expérimentales telles que la fuite du gaz [20]. Il semble donc plus judicieux de se doter d'un modèle de décomposition permettant de simuler la pression interne par une méthode d'optimisation inverse en évaluant les conséquences d'un certain degré de décomposition sur la densité de fissures créées (par exemple). On sera là confronté à un problème d'évaluation de la pression, puisque certains endommagements peuvent également être créés par la dilatation thermique (le délaminage par exemple). Les paramètres du modèle seront donc difficiles à trouver, à évaluer de façon couplée et le modèle, difficile à valider.

Références bibliographiques

- [1] B. Gentilleau, M. Bertin, F. Touchard, and J. C. Grandidier, “Stress analysis in specimens made of multi-layer polymer/composite used for hydrogen storage application: Comparison with experimental results,” *Compos. Struct.*, vol. 93, no. 11, pp. 2760–2767, 2011.
- [2] B. Magneville, B. Gentilleau, S. Villalonga, F. Nony, and H. Galiano, “Modeling, parameters identification and experimental validation of composite materials behavior law used in 700 bar type IV hydrogen high pressure storage vessel,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 38, pp. 13193–13205, 2015.
- [3] B. Gentilleau, S. Villalonga, F. Nony, and H. Galiano, “A probabilistic damage behavior law for composite material dedicated to composite pressure vessel,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 38, pp. 13160–13164, 2015.
- [4] B. Gentilleau, F. Touchard, and J. C. Grandidier, “Numerical study of influence of temperature and matrix cracking on type IV hydrogen high pressure storage vessel behavior,” *Compos. Struct.*, vol. 111, no. 1, pp. 98–110, 2014.
- [5] B. Gentilleau, “Modélisation et validation expérimentale du comportement thermomécanique de multicouches polymère-composite bobiné. Application au stockage d’hydrogène hyperbare,” Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d’Aérotechnique, Thèse de doctorat, 2012.
- [6] J. P. Berro Ramirez, D. Halm, J. C. Grandidier, S. Villalonga, and F. Nony, “700 bar type IV high pressure hydrogen storage vessel burst - Simulation and experimental validation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 38, pp. 13183–13192, 2015.
- [7] M. Bertin, M. Kempeneers, D. Leh, P. Nimdum, J. Pedro Berro Ramirez, and S. Villalonga, “OSIRHYS IV - Qualification des codes pour la prédiction du comportement mécanique des structures composites des réservoirs embarqués de stockage à 700 bars de l’hydrogène,” in *Comptes-rendus des 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17)*, 2011, p. 137.
- [8] B. Ramirez, J. Pedro, D. Grandidier, and J. Claude, “Simulation de la rupture de structures composites par une approche à directions fixes de l’endommagement,” in *17èmes Journées Nationales des Composites - JNC 17 - Poitiers*, 2011.
- [9] J. P. Berro Ramirez, D. Halm, J. C. Grandidier, S. Villalonga, and F. Nony, “Experimental study of the thermomechanical behavior of wound notched structures,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 38, pp. 13148–13159, 2015.
- [10] J. P. Berro Ramirez, D. Halm, J. C. Grandidier, and S. Villalonga, “A fixed directions damage model for composite materials dedicated to hyperbaric type IV hydrogen storage vessel - Part I: Model formulation and identification,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 38, pp. 13165–13173, 2015.
- [11] J. B. Ramirez, “Caractérisation et modélisation de l’endommagement des composites bobinés. Application à la prédiction de l’éclatement des réservoirs bobinés hyperbares,” Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d’Aérotechnique, Thèse de doctorat, 2013.
- [12] T. T. PHAM, “Caractérisation expérimentale et numérique de la dégradation des réservoirs hyperbares en composite bobiné soumis à des chocs,” Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d’Aérotechnique, Thèse de Doctorat, 2013.
- [13] D. Leh, “Optimisation du dimensionnement d’un réservoir composite type IV pour stockage très haute pression d’hydrogène,” Université de Grenoble, Thèse de doctorat, 2013.
- [14] J. Hu, J. Chen, S. Sundararaman, K. Chandrashekhara, and W. Chernicoff, “Analysis of composite hydrogen storage cylinders subjected to localized flame impingements,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 11, pp. 2738–2746, 2008.

- [15] A. P. Mouritz, S. Feih, Z. Mathys, and A. G. Gibson, "Mechanical Property Degradation of Naval Composite Materials," *Fire Technol.*, vol. 47, no. 4, pp. 913–939, 2011.
- [16] D. Halm, F. Fouillen, E. Lainé, D. Bertheau, and T. Van Eekelen, "Composite pressure vessels for hydrogen storage in fire conditions : Fire tests and burst simulation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 31, pp. 20056–20070, 2017.
- [17] L. Bustamante Valencia, P. Blanc-Vannet, D. Domergue, L. Heudier, and D. Jamois, "Thermal History Resulting in the Failure of Lightweight Fully-Wrapped Composite Pressure Vessel for Hydrogen in a Fire Experimental Facility," *Fire Technol.*, vol. 52, no. 2, pp. 421–442, 2016.
- [18] J. Zheng, H. Bie, P. Xu, H. Chen, P. Liu, X. Li, and Y. Liu, "Experimental and numerical studies on the bonfire test of high-pressure hydrogen storage vessels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 15, pp. 8191–8198, 2010.
- [19] J. Zheng, H. Bie, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, H. Chen, X. Liu, and L. Zhao, "Numerical simulation of high-pressure hydrogen jet flames during bonfire test," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 783–790, 2012.
- [20] Z. Zhang, "Thermo-Mechanical Behavior of Polymer Composites Exposed to Fire," Virginia Polytechnic Institute and State University, PhD thesis, 2010.
- [21] S. Feih, Z. Mathys, A. G. Gibson, and A. P. Mouritz, "Modelling the tension and compression strengths of polymer laminates in fire," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 551–564, 2007.
- [22] T. H. Y. Quach, A. Benelfellah, B. Batiot, D. Halm, T. Rogaume, J. Luche, and D. Bertheau, "Determination of the tensile residual properties of a wound carbon/epoxy composite first exposed to fire," *J. Compos. Mater.*, vol. 51, no. 1, pp. 17–29, 2017.
- [23] D. Marquis, "Caractérisation et modélisation multi-échelle du comportement au feu d'un composite pour son utilisation en construction navale," Ecole des Mines de Nantes, Thèse de Doctorat, 2010.
- [24] É. Guillaume, "Modélisation de la décomposition thermique des matériaux en cas d' incendie," in *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 2066, 2013, pp. 1–21.
- [25] Y. Pizzo, C. Lallemand, A. Kacem, A. Kaiss, J. Gerardin, Z. Acem, P. Boulet, and B. Porterie, "Steady and transient pyrolysis of thick clear PMMA slabs," *Combust. Flame*, vol. 162, no. 1, pp. 226–236, 2015.
- [26] L. Bustamante Valencia, T. Rogaume, E. Guillaume, G. Rein, and J. L. Torero, "Analysis of principal gas products during combustion of polyether polyurethane foam at different irradiance levels," *Fire Saf. J.*, vol. 44, no. 7, pp. 933–940, 2009.
- [27] J. Li, J. Gong, and S. I. Stoliarov, "Development of pyrolysis models for charring polymers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 115, no. 1, pp. 138–152, 2015.
- [28] S. I. Stoliarov, S. Crowley, R. E. Lyon, and G. T. Linteris, "Prediction of the burning rates of non charring polymers," *Combust. Flame*, vol. 156, no. 5, pp. 1068–1083, 2010.
- [29] G. P. O. Bernardo, L. C. Abella, and J. Auresenia, "Ab initio molecular dynamics thermal decomposition of methane on Ni-Cu/gamma-Al₂O₃ catalysts for CNT production : Effect of Cu promoter," *Comput. Condens. Matter*, vol. 11, no. 1, pp. 20–26, 2017.
- [30] G. Rein, C. Lautenberger, A. C. Fernandez-Pello, J. L. Torero, and D. L. Urban, "Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethane foam in smoldering combustion," *Combust. Flame*, vol. 146, no. 1, pp. 95–108, 2006.
- [31] S. I. Stoliarov, S. Crowley, R. N. Walters, and R. E. Lyon, "Prediction of the burning rates of charring polymers," *Combust. Flame*, vol. 157, no. 11, pp. 2024–2034, 2010.

- [32] G. Leplat, C. Huchette, and V. Biasi, “Thermal and damage analysis of laser-induced decomposition within carbon/epoxy composite laminates,” *J. Fire Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 361–384, 2016.
- [33] G. Rein, “From Pyrolysis Kinetics to Models of Condensed-Phase Burning,” *Recent Adv. Flame Retard. Polym. Mater.*, vol. 19, pp. 1–10, 2008.
- [34] J. B. Henderson, J. A. Wiebelt, and M. R. Tant, “A Model for the Thermal Response of Polymer Composite Materials with Experimental Verification,” *J. Compos. Mater.*, vol. 19, no. 6, pp. 579–595, 1985.
- [35] J. B. Henderson, M. R. Tant, M. P. Doherty, and E. F. O’Brien, “Characterization of the high-temperature behaviour of a glass-filled polymer composite,” *Composites*, vol. 18, no. 3, pp. 205–215, 1987.
- [36] J. Li and S. I. Stoliarov, “Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for charring polymers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 106, no. 9934, pp. 2–15, 2014.
- [37] M. Chaos, M. M. Khan, N. Krishnamoorthy, J. L. De Ris, and S. B. Dorofeev, “Evaluation of optimization schemes and determination of solid fuel properties for CFD fire models using bench-scale pyrolysis tests,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 2, pp. 2599–2606, 2011.
- [38] B. Batiot, “Étude et modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides. Application à la dégradation du bois en cas d’incendie,” Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d’Aérotechnique, Thèse de doctorat, 2014.
- [39] C. Lautenberger, G. Rein, and C. Fernandez-Pello, “The application of a genetic algorithm to estimate material properties for fire modeling from bench-scale fire test data,” *Fire Saf. J.*, vol. 41, no. 3, pp. 204–214, 2006.
- [40] C. W. Lautenberger, “A generalized pyrolysis model for combustible solids,” University of California, Berkeley, PhD Thesis, 2007.
- [41] B. Batiot, T. Rogau, A. Collin, F. Richard, and J. Luche, “Sensitivity and uncertainty analysis of Arrhenius parameters in order to describe the kinetic of solid thermal degradation during fire phenomena,” *Fire Saf. J.*, vol. 82, no. 1, pp. 76–90, 2016.
- [42] J. P. Hidalgo, P. Pironi, R. M. Hadden, and S. Welch, “A Framework for Evaluating the Thermal Behaviour of Carbon Fibre Composite Materials,” in *Proceedings of the 2nd IAFSS European Symposium of Fire Safety Science, Nicosia, Cyprus, 16 June 2015*, pp. 195–200.
- [43] C. Lautenberger and C. Fernandez-Pello, “Generalized pyrolysis model for combustible solids,” *Fire Saf. J.*, vol. 44, no. 6, pp. 819–839, 2009.
- [44] W. C. Park, A. Atreya, and H. R. Baum, “Determination of pyrolysis temperature for charring materials,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, no. 2, pp. 2471–2479, 2009.
- [45] A. G. Gibson, M. E. Otheguy Torres, T. N. A. Browne, S. Feih, and A. P. Mouritz, “High temperature and fire behaviour of continuous glass fibre/polypropylene laminates,” *Compos. Part A*, vol. 41, no. 9, pp. 1219–1231, 2010.
- [46] T. Bhat, E. Kandare, A. G. Gibson, P. Di Modica, and A. P. Mouritz, “Compressive softening and failure of basalt fibre composites in fire: Modelling and experimentation,” *Compos. Struct.*, vol. 165, no. 1, pp. 15–24, 2017.
- [47] B. K. Kandola, P. Luangtriratana, S. Duquesne, and S. Bourbigot, “The effects of thermophysical properties and environmental conditions on fire performance of intumescent coatings on glass fibre-reinforced epoxy composites,” *Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 5216–5237, 2015.
- [48] A. P. Mouritz and Z. Mathys, “Post-fire mechanical properties of marine polymer composites,” *Compos. Struct.*, vol. 47, no. 1, pp. 643–653, 1999.

- [49] A. . Mouritz, Z. Mathys, and C. P. Gardiner, “Thermomechanical modelling the fire properties of fibre–polymer composites,” *Compos. Part B*, vol. 35B, no. 6–8, pp. 467–474, 2004.
- [50] A. P. Mouritz, S. Feih, E. Kandare, Z. Mathys, A. G. Gibson, P. E. Des Jardin, S. W. Case, and B. Y. Lattimer, “Review of fire structural modelling of polymer composites,” *Compos. Part A*, vol. 40, no. 12, pp. 1800–1814, 2009.
- [51] Torayca Carbon Fibers America, “Technical 700S Data Sheet, N° CFA-005.”
- [52] C. Pradere, J. C. Batsale, J. M. Goyh  n  che, R. Pailler, and S. Dilhaire, “Thermal properties of carbon fibers at very high temperature,” *Carbon.*, vol. 47, no. 3, pp. 737–743, 2009.
- [53] V. Biasi, “Modélisation Thermique de la Dégradation d’un Matériau Composite Soumis au Feu,” Université de Toulouse, Thèse de doctorat, 2015.
- [54] M. J. Assael, K. D. Antoniadis, and D. Tzetzis, “The use of the transient hot-wire technique for measurement of the thermal conductivity of an epoxy-resin reinforced with glass fibres and / or carbon multi-walled nanotubes,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 15–16, pp. 3178–3183, 2008.
- [55] G. B. B. Sundqvist, O. Sandberg, “The thermal properties of an epoxy resin at high pressure and temperature,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 10, pp. 1397–1403, 1977.
- [56] C. Branca, C. Di Blasi, A. Galgano, and E. Milella, “Thermal and kinetic characterization of a toughened epoxy resin reinforced with carbon fibers,” *Thermochim. Acta*, vol. 517, no. 1, pp. 53–62, 2011.
- [57] G. Kalogiannakis, D. Van Hemelrijck, and G. Van Assche, “Measurements of Thermal Properties of Carbon/Epoxy and Glass/Epoxy using Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry,” *J. Compos. Mater.*, vol. 38, no. 2, pp. 163–175, 2004.
- [58] M. T. McGurn, P. E. Desjardin, and A. B. Dodd, “Numerical simulation of expansion and charring of carbon-epoxy laminates in fire environments,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 55, no. 1–3, pp. 272–281, 2012.
- [59] S. Feih and A. P. Mouritz, “Tensile properties of carbon fibres and carbon fibre-polymer composites in fire,” *Compos. Part A*, vol. 43, no. 5, pp. 765–772, 2012.
- [60] M. Bertin, F. Touchard, and M. C. Lafarie-Frenot, “Experimental study of the stacking sequence effect on polymer/composite multi-layers submitted to thermomechanical cyclic loadings,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 20, pp. 11397–11404, 2010.
- [61] L. Jiang, C. A. Ulven, D. Gutschmidt, M. Anderson, S. Balo, M. Lee, and J. Vigness, “Recycling carbon fiber composites using microwave irradiation: Reinforcement study of the recycled fiber in new composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, pp. 42658–42666, 2015.
- [62] P. Ladeveze and E. LeDantec, “Damage modelling of the elementary ply for laminated composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 3, pp. 257–267, 1992.
- [63] D. Vu, M. Gigliotti, and M.-C. Lafarie-Frenot, “The effect of thermo-oxidation on matrix cracking of cross-ply [0/90]s composite laminates,” *Compos. Part A*, vol. 44, no. 20, pp. 114–121, 2013.
- [64] E. K. Gamstedt and B. A. Sjögren, “An experimental investigation of the sequence effect in block amplitude loading of cross-ply composite laminates,” *Int. J. Fatigue*, vol. 24, no. 2–4, pp. 437–446, 2002.
- [65] T. Okabe, M. Nishikawa, and N. Takeda, “Numerical modeling of progressive damage in fiber reinforced plastic cross-ply laminates,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 10–11, pp. 2282–2289, 2008.

- [66] K. S. Liu and S. W. Tsai, "A progressive quadratic failure criterion for a laminate," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 58, no. 7, pp. 1023–1032, 1998.
- [67] Z. Hashin, "Failure Criteria for Unidirectional Fiber Composites," *J. Appl. Mech.*, vol. 47, pp. 329–334, 1980.
- [68] Z. Hashin and A. Rotem, "A fatigue criterion for fiber-reinforced materials," *J. Compos. Mater.*, vol. 7, pp. 448–464, 1973.
- [69] I. Lapczyk and J. A. Hurtado, "Progressive damage modeling in fiber-reinforced materials," *Compos. Part A*, vol. 38, no. 11, pp. 2333–2341, 2007.
- [70] J. L. Chaboche, "Continuum Damage Mechanics: Part I — General Concepts," *J. Appl. Mech.*, vol. 55, pp. 59–64, 1988.
- [71] P. Ladeveze, O. Allix, J. F. Deu, and D. Leveque, "A mesomodel for localisation and damage computation in laminates," *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, vol. 183, no. 1–2, pp. 105–122, 2000.
- [72] G. Lubineau and P. Ladevèze, "Construction of a micromechanics-based intralaminar mesomodel, and illustrations in ABAQUS / Standard," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 137–145, 2008.
- [73] E. Abisset, F. Daghia, and P. Ladevèze, "On the validation of a damage mesomodel for laminated composites by means of open-hole tensile tests on quasi-isotropic laminates," *Compos. Part A*, vol. 42, no. 10, pp. 1515–1524, 2011.
- [74] A. Gasser, P. Ladevèze, and P. Peres, "Damage modelling for a laminated ceramic composite," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. A250, no. 2, pp. 249–255, 1998.
- [75] P. Ladèveze and G. Lubineau, "An enhanced mesomodel for laminates based on micromechanics," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 4, pp. 533–541, 2002.
- [76] J. P. Boehler, "Lois de comportement anisotrope des milieux continus," *J. Mécanique*, vol. 17, pp. 153–190, 1978.
- [77] F. Laurin, N. Carrère, and J. F. Maire, "A multiscale progressive failure approach for composite laminates based on thermodynamical viscoelastic and damage models," *Compos. Part A*, vol. 38, no. 1, pp. 198–209, 2007.
- [78] J.-L. Chaboche and J.-F. Maire, "A new micromechanics based CDM model and its application to CMC's," *Aerosp. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 131–145, Feb. 2002.
- [79] P. Ladevèze, G. Lubineau, and D. Violeau, "A computational damage micromodel of laminated composites," *Int. J. Fract.*, vol. 137, no. 1–4, pp. 139–150, 2006.
- [80] H. Bao and G. Liu, "Progressive failure analysis on scaled open-hole tensile composite laminates," *Compos. Struct.*, vol. 150, no. 1, pp. 173–180, 2016.
- [81] Z. S. Saldi and J. X. Wen, "Modeling thermal response of polymer composite hydrogen cylinders subjected to external fires," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 11, pp. 7513–7520, 2017.
- [82] A. E. Elmughrabi, M. Robinson, and A. G. Gibson, "Effect of stress on the fire reaction properties of polymer composite laminates," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 10, pp. 1877–1883, 2008.
- [83] Y. Ou, D. Zhu, H. Zhang, Y. Yao, B. Mobasher, and L. Huang, "Mechanical properties and failure characteristics of CFRP under intermediate strain rates and varying temperatures," *Compos. Part B*, vol. 95, no. 1, pp. 123–136, 2016.
- [84] B. Fiedler, A. Gagel, T. Hobbiebrunken, K. Schulte, M. Hojo, and S. OCHIAI, "Modelling of the transverse strength of fibre reinforced epoxy composite at low and high temperature,"

- Compos. Interfaces*, vol. 12, no. 3–4, pp. 379–394, 2005.
- [85] J. Michels, R. Widmann, C. Czaderski, R. Allahvirdizadeh, and M. Motavalli, “Glass transition evaluation of commercially available epoxy resins used for civil engineering applications,” *Compos. Part B*, vol. 77, no. 1, pp. 484–493, 2015.
- [86] M. R. Tant, J. B. Henderson, and C. T. Boyer, “Measurement and modelling of the thermochemical expansion of polymer composites,” *Composites*, vol. 16, no. 2, pp. 121–126, 1985.
- [87] K. Ogi, “Influence of thermal history on transverse cracking in a carbon fiber reinforced epoxy composite,” *Adv. Compos. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 265–275, 2003.
- [88] G. La Delfa, V. Urso-Milano, and A. G. Gibson, “Characterisation and modelling of structural integrity of carbon fibre wing box laminate subject to fire,” *Plast. Rubber Compos.*, vol. 38, no. 9–10, pp. 367–374, 2009.
- [89] J. Schulte-Fischedick, S. Seiz, N. Lützenburger, A. Wanner, and H. Voggenreiter, “The crack development on the micro- and mesoscopic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon / carbon composites,” *Compos. Part A*, vol. 38, no. 10, pp. 2171–2181, 2007.
- [90] J. T. Brian Y. Lattimer, Jason Ouelette, “Measuring properties for material decomposition modeling,” *Fire Mater.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–17, 2009.
- [91] E. Kandare, G. J. Griffin, S. Feih, A. G. Gibson, B. Y. Lattimer, and A. P. Mouritz, “Fire structural modelling of fibre-polymer laminates protected with an intumescent coating,” *Compos. Part A*, vol. 43, no. 5, pp. 793–802, 2012.
- [92] G. Cueff, “Développement d’un modèle thermomécanique du comportement sous agressions thermiques de matériaux cellulosiques : application à l’étude de résistance au feu de panneaux de bloc-porte en aggloméré de bois,” Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
- [93] A. P. Mouritz, S. Feih, E. Kandare, and A. G. Gibson, “Thermal-mechanical modelling of laminates with fire protection coating,” *Compos. Part B*, vol. 48, no. 3, pp. 68–78, 2013.
- [94] P. Boulet, D. Brissinger, A. Collin, Z. Acem, and G. Parent, “On the Influence of the Sample Absorptivity when Studying the Thermal Degradation of Materials,” *Materials.*, vol. 8, no. 8, pp. 5398–5413, 2015.
- [95] Y. Yang, Y. Zhou, J. Ge, Y. Wang, and X. Chen, “Synthesis , characterization and infrared emissivity property of optically active polyurethane derived from tyrosine,” *Polymer.*, vol. 52, no. 17, pp. 3745–3751, 2011.
- [96] D. G. Eitzen and H. N. G. Wadley, “Acoustic Emission : Establishing the Fundamentals,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, vol. 89, no. 1, 1984.
- [97] Z. Ning, R. Liu, R. F. Elhajjar, and F. Wang, “Micro-modeling of thermal properties in carbon fibers reinforced polymer composites with fiber breaks or delamination,” *Compos. Part B*, vol. 114, no. 1, pp. 247–255, 2017.
- [98] D. Leh, P. Saffré, P. Francescato, R. Arrieux, and S. Villalonga, “A progressive failure analysis of a 700-bar type IV hydrogen composite pressure vessel,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 38, pp. 13206–13214, 2015.
- [99] “Abaqus Simulia: Damage evolution and element removal for fiber-reinforced composites,” *Abaqus Analysis User’s Manual version 6.12.* .
- [100] M. M. Shokrieh, Z. Daneshjoo, and M. Fakoor, “A modified model for simulation of mode I delamination growth in laminated composite materials,” *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 82, no. 1, pp. 107–116, 2016.

- [101] Y. V. Skvortsov, S. A. Chernyakin, S. V. Glushkov, and S. N. Perov, "Simulation of fatigue delamination growth in composite laminates under mode I loading," *Appl. Math. Model.*, vol. 40, no. 15–16, pp. 7216–7224, 2016.
- [102] V. Keryvin, T. Désoyer, and J. Hanus, "Localisation de la déformation sous sollicitations lentes : une approche dynamique," *Comptes Rendus l'Académie des Sci. Série II Fasc. B-Mécanique*, vol. 328, no. 10, pp. 727–732, 2000.
- [103] E. Lorentz and S. Andrieux, "Analysis of non-local models through energetic formulations," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 40, no. 12, pp. 2905–2936, 2003.
- [104] G. Duvaut and J. Lions, *Les Inéquations en Mécanique et en Physique*. Paris, 1972.
- [105] M. J. M. Ridzuan, M. S. Abdul Majid, M. Afendi, M. N. Mazlee, and A. G. Gibson, "Thermal behaviour and dynamic mechanical analysis of Pennisetum purpureum / glass-reinforced epoxy hybrid composites," *Compos. Struct.*, vol. 152, no. 1, pp. 850–859, 2016.
- [106] A. G. Gibson, Y.-S. Wu, J. T. Evans, and A. P. Mouritz, "Laminate Theory Analysis of Composites under Load in Fire," *J. Compos. Mater.*, vol. 40, no. 7, pp. 639–658, 2006.
- [107] T. Bhat, V. Chevali, X. Liu, S. Feih, and A. P. Mouritz, "Fire structural resistance of basalt fibre composite," *Compos. Part A*, vol. 71, no. 1, pp. 107–115, 2015.
- [108] P. T. Summers, B. Y. Lattimer, S. Case, and S. Feih, "Sensitivity of thermo-structural model for composite laminates in fire," *Compos. Part A*, vol. 43, no. 5, pp. 783–792, 2012.
- [109] C. Luo and P. E. DesJardin, "Thermo-mechanical damage modeling of a glass-phenolic composite material," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 7, pp. 1475–1488, 2007.
- [110] S. Shi, J. Liang, G. Lin, and G. Fang, "High temperature thermomechanical behavior of silica-phenolic composite exposed to heat flux environments," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 87, no. 1, pp. 204–209, 2013.
- [111] A. Paajanen, S. Hostikka, A. Matala, and R. Gutkin, "CFD-FEA simulation framework for composite structures in fire," in *ECCM16 - 16th European Conference on Composite Materials, Seville, Spain, 22-26 June 2014*.
- [112] C. Luo, L. Chen, J. Lua, and J. Shi, "A 3D ABAQUS Toolkit for Thermal-Mechanical Damage Prediction of Composite Sandwich Structures Subjected to Fire," in *50th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, 4-7 May 2009, Palm Springs, California*.
- [113] K. Grigoriou and A. P. Mouritz, "Comparative assessment of the fire structural performance of carbon-epoxy composite and aluminium alloy used In aerospace structures," *Mater. Des.*, vol. 108, no. 1, pp. 699–706, 2016.
- [114] M. A. Maaroufi, Y. Carpier, B. Vieille, A. Coppalle, F. Barbe, and E. Rouvray, "Compressive Behavior Under Fire Exposure of Carbon Fibers Polyphenylene Sulfide Composites for Aeronautical Applications," in *ECCM 17 - 17th European Conference on Composite Materials, Munich, Germany, 26-30th June 2016*.
- [115] J. V. Bausano, J. J. Lesko, and S. W. Case, "Composite life under sustained compression and one sided simulated fire exposure: Characterization and prediction," *Compos. Part A*, vol. 37, no. 7, pp. 1092–1100, 2006.
- [116] P. Tranchard, F. Samyn, S. Duquesne, B. Est, and S. Bourbigot, "Modelling Behaviour of a Carbon Epoxy Composite Exposed to Fire: Part I — Characterisation of Thermophysical Properties," *Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 1–19, 2017.
- [117] A. G. Gibson, T. Browne, S. Feih, and A. Mouritz, "Modeling composite high temperature behavior and fire response under load," *J. Compos. Mater.*, vol. 46, no. 16, pp. 2005–2022, 2012.

- [118] A. Sneigirev, V. Talalov, V. Stepanov, and J. Harris, “A new model to predict multistage pyrolysis of flammable materials in standard fire tests,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 395, 2012.
- [119] C. Luo, J. Lua, and P. E. Desjardin, “Thermo-mechanical damage modeling of polymer matrix sandwich composites in fire,” *Compos. Part A*, vol. 43, no. 5, pp. 814–821, 2012.
- [120] Z. Acem, D. Brissinger, A. Collin, G. Parent, P. Boulet, T. Hay, Y. Quach, B. Batiot, F. Richard, and T. Rogaume, “Surface temperature of carbon composite samples during thermal degradation,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 112, no. Preprints, pp. 427–438, 2017.
- [121] D. Brissinger, G. Parent, A. Collin, Z. Acem, P. Boulet, B. Batiot, F. Richard, and T. Rogaume, “Identification of a surface temperature during the thermal degradation of a carbon composite sample,” in *17èmes Journées Internationales de Thermique (JITH 2015), Marseille, 28-30 octobre 2015*.
- [122] P. Boulet, “Flux lié à l’inflammation. Rapport interne LEMTA.” .
- [123] P. Tranchard, F. Samyn, S. Duquesne, B. Est, and S. Bourbigot, “Modelling Behaviour of a Carbon Epoxy Composite Exposed to Fire : Part II — Comparison with Experimental Results,” *Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 1–14, 2017.
- [124] V. Legrand, L. Tranvan, G. Rizk, K. Khalil, P. Casari, and F. Jacquemin, “Durability and Post-fire mechanical properties of sandwich composite materials,” in *Comptes Rendus des JNC 19 - Lyon, 29-30 juin et 1er juillet 2015*.
- [125] D. Quang Dao, J. Luche, F. Richard, T. Rogaume, C. Bourhy-Weber, and S. Ruban, “Determination of characteristic parameters for the thermal decomposition of epoxy resin/carbon fibre composites in cone calorimeter,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 19, pp. 8167–8178, 2013.
- [126] V. Biasi, G. Leplat, and F. Feyel, “Transferts de chaleur et de masse dans les composites fibres-polymère soumis au feu,” in *Société Française de Thermique 2013*.
- [127] P. F. Liu, J. K. Chu, S. J. Hou, P. Xu, and J. Y. Zheng, “Numerical simulation and optimal design for composite high-pressure hydrogen storage vessel: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 4, pp. 1817–1827, 2012.
- [128] M. Bertin, D. Halm, B. Magneville, J. Renard, M. Bertin, D. Halm, B. Magneville, J. Renard, and P. Saffré, “One year OSIRHYS IV project synthesis : mechanical behaviour of 700 bar type iv high pressure vessel code qualification,” in *ECCM 15 - 15h European Conference on Composite Materials, Venice, Italy, 24-28 June 2012*.
- [129] A. Onder, O. Sayman, T. Dogan, and N. Tarakcioglu, “Burst failure load of composite pressure vessels,” *Compos. Struct.*, vol. 89, no. 1, pp. 159–166, 2009.
- [130] D. Chapelle, F. Thiebaud, and D. Perreux, “Analysis and modelling of the burst pressure of high pressure hydrogen tanks,” in *World Scientific Publ Co Pte Ltd*, 2016, pp. 211–220.
- [131] P. Xu, J. Zheng, H. Chen, and P. Liu, “Optimal design of high pressure hydrogen storage vessel using an adaptive genetic algorithm,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 2840–2846, 2010.
- [132] S. Camara, A. R. Bunsell, A. Thionnet, and D. H. Allen, “Determination of lifetime probabilities of carbon fibre composite plates and pressure vessels for hydrogen storage,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 10, pp. 6031–6038, 2011.
- [133] L. Yang, Q. Han, S. Cao, F. Huang, M. Qin, C. Guo, and M. Ding, “Research on the Interaction of Hydrogen-Bond Acidic Polymer Sensitive Sensor Materials with Chemical Warfare Agents Simulants by Inverse Gas Chromatography,” *Sensors*, vol. 15, no. 6, pp. 12884–12890, 2015.
- [134] S. Fakirov, “Editorial corner – a personal view Hydrogen storage and polymers,” *Express Polym.*

Lett., vol. 11, no. 3, p. 162, 2017.

- [135] J. Park, C. Hong, C. Kim, and C. Kim, “Analysis of filament wound composite structures considering the change of winding angles through the thickness direction,” *Compos. Struct.*, vol. 55, no. 1, pp. 63–71, 2002.
- [136] R. Wang, W. Jiao, W. Liu, and F. Yang, “A new method for predicting dome thickness of composite pressure vessels,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 29, no. 22, pp. 3345–3352, 2010.
- [137] S. Peters, W. Humphrey, and R. Foral, “Filament winding composite structure fabrication,” *SAMPE Int. Bus. Off.*, 2000.
- [138] F. E. Y. Zhang, Z. Xia, “Two-scale analysis of a filament-wound cylindrical structure and application of periodic boundary conditions,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 45, no. 20, pp. 5322–5336, 2008.
- [139] “Abaqus Simulia: Wound Composite Modeler For Abaqus,” *Abaqus Analysis User’s Manual version 6.10 - 1 edition*, 2008. .
- [140] A. F. Abuserwal, E. Mario, E. Luna, R. Goodall, and R. Woolley, “The effective thermal conductivity of open cell replicated aluminium metal sponges,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 108, no. 1, pp. 1439–1448, 2017.
- [141] C. Y. Zhao, T. J. Lu, H. P. Hodson, and J. D. Jackson, “The temperature dependence of effective thermal conductivity of open-celled steel alloy foams,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. A367, no. 1–2, pp. 123–131, 2004.
- [142] J. P. B. Ramirez, D. Halm, and J. C. Grandidier, “Deterministic vs Probabilistic Burst Prediction of Wound Composite Pressure Vessel,” in *ICCST 9 - International Conference on Composite Science and Technology, Sorrento, Naples, Italy, 24-26 April 2013*.
- [143] “Règlement (UE) n° 406/2010 de la commission du 26 avril 2010,” *Journal officiel de l’Union Européenne, L 122/1*, 2010. .
- [144] E. K. Hill, C. J. Foti, N. Y. Leung, A. E. Palacios, S. C. M. Boulevard, and D. Beach, “Neural Network Burst Pressure Prediction In Tall Graphite-Epoxy Pressure Vessels From Acoustic Emission Data,” *J. Acoust. Emiss.*, vol. 30, pp. 167–179, 2012.
- [145] J. Zheng, K. Ou, H. Bie, P. Xu, Y. Zhao, X. Liu, and Y. He, “Heat transfer analysis of high-pressure hydrogen storage tanks subjected to localized fire,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 13125–13131, 2012.
- [146] Y. Chen, H. Zou, M. Liang, and Y. Cao, “Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE / EVA) blends,” *Thermochim. Acta*, vol. 586, no. 22, pp. 1–8, 2014.
- [147] D. Q. Dao, J. Luche., and T. Rogaume, “Dégradation thermique des matériaux constitutifs d’un stockage H2 composite, Rapport interne Institut Pprime,” 2015.