



**HAL**  
open science

# Contribution à l'analyse multi-échelles et multi-physiques du comportement mécanique de matériaux composites à matrice thermoplastique sous températures critiques

Yann Carpier

► **To cite this version:**

Yann Carpier. Contribution à l'analyse multi-échelles et multi-physiques du comportement mécanique de matériaux composites à matrice thermoplastique sous températures critiques. Mécanique [physics.med-ph]. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMIR28 . tel-02172303

**HAL Id: tel-02172303**

**<https://theses.hal.science/tel-02172303>**

Submitted on 3 Jul 2019

**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.



Normandie Université

## THESE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité Mécanique**

**Préparée au sein de l'INSA Rouen**

**Contribution à l'analyse multi-échelles et multi-physiques du comportement mécanique de matériaux composites à matrice thermoplastique sous températures critiques**

**Présentée et soutenue par  
Yann CARPIER**

**Thèse soutenue publiquement le 13 décembre 2018 devant le jury composé de :**

M. Zoheir ABOURA	Professeur, Université de Technologie de Compiègne	Président du jury
M. Khaled CHETEHOUNA	Professeur, INSA Centre Val de Loire	Rapporteur
M. Damien HALM	Professeur, ISAE-ENSMA Poitiers	Rapporteur
M. Antoine BLANCHE	Ingénieur-docteur, Safran Composites	Examineur
M. Alexis COPPALLE	Professeur, INSA Rouen	Examineur
M. Nicolas DELPOUVE	Maitre de Conférences, Université de Rouen	Examineur
M. Benoit VIEILLE	Maître de Conférences HDR, INSA Rouen	Directeur de thèse
M. Fabrice BARBE	Maître de Conférences HDR, INSA Rouen	Co-directeur de thèse

**Thèse dirigée par Benoit VIEILLE et Fabrice BARBE, Groupe de Physique des Matériaux, UMR CNRS 6634**



*"Je vais faire un long discours aujourd'hui,  
je n'ai pas eu le temps d'en préparer un court"*

Winston Churchill



<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Notations</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>Introduction</b>	<b>11</b>
Généralités sur les matériaux composites . . . . .	12
Matériaux étudiés . . . . .	16
Contexte et cadre de l'étude . . . . .	17
<b>1. Revue bibliographique : Résistance au feu des matériaux composites</b>	<b>21</b>
1.1. Introduction . . . . .	23
1.2. Influence de la température sur le comportement des matériaux composites	27
1.3. Résistance au feu des matériaux composites . . . . .	50
1.4. Modélisation et simulation de la résistance au feu des matériaux composites	67
1.5. Conclusion . . . . .	75
<b>2. Influence de la température sur le comportement de stratifiés C/PPS</b>	<b>77</b>
2.1. Décomposition thermique . . . . .	79
2.2. Dégradation thermique . . . . .	103
2.3. Conclusion . . . . .	113
<b>3. Comportement de stratifiés C/PPS sous chargement combiné</b>	<b>115</b>
3.1. Méthodes expérimentales . . . . .	117
3.2. Mesures de température . . . . .	122
3.3. Traction sous flux thermique . . . . .	126
3.4. Compression sous flux thermique . . . . .	134
3.5. Conclusion . . . . .	145
<b>4. Simulation numérique du comportement thermo-mécanique sous flux radiant</b>	<b>151</b>
4.1. Positionnement du problème . . . . .	153

4.2. Méthode d'identification des propriétés thermiques . . . . .	154
4.3. Identification des propriétés thermiques . . . . .	165
4.4. Simulation du comportement thermo-mécanique en traction . . . . .	176
4.5. Conclusion . . . . .	185
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>189</b>
<b>Annexes</b>	<b>193</b>
<b>A. Endommagement et rupture des matériaux composites</b>	<b>195</b>
A.1. Rupture dans les composites unidirectionnels . . . . .	195
A.2. Rupture dans les stratifiés à plis unidirectionnels . . . . .	196
A.3. Rupture dans les stratifiés à plis tissés . . . . .	197
<b>Références</b>	<b>199</b>

## REMERCIEMENTS

Comme d'autres doctorants avant moi, j'ai eu la naïveté de croire que j'étais tiré d'affaire après la rédaction du manuscrit et la soutenance. C'était sans compter sur l'épreuve des remerciements, rendue d'autant plus difficile par le grand nombre de personnes qui m'ont aidé au cours de ces 3 ans à l'INSA de Rouen.

Dans un premier temps, j'aimerais remercier mes encadrants. Benoit, je ne pouvais espérer un meilleur directeur de thèse que toi. Toujours disponible quand on a besoin de toi, tu sais aussi laisser à tes thésards la liberté de partir dans les directions qu'ils souhaitent (sauf quand il leur prend l'idée de parler des aéroports russes ou d'Ibiza dans une introduction). En retour de tous les conseils que tu m'a donnés pendant ces 3 ans, je ne t'en adresserai qu'un seul en retour : surtout, ne change pas. Enfin, si tu veux parler un peu moins de vélo...

Fabrice, merci pour ton aide sur la simulation, un terrain qui était totalement inconnu pour moi, et nos discussions sur de nombreux autres sujets. Merci pour tous tes conseils et ton implication jusqu'à des heures parfois tardives pour corriger des articles ou mon manuscrit.

Je tiens ensuite à adresser mes remerciements les plus chaleureux à Damien Halm et Khaled Chetehouna, qui ont accepté de rapporter ces travaux, ainsi qu'aux autres membres du jury, Zoheir Aboura, Antoine Blanche, Alexis Coppalle et Nicolas Delpouve, pour avoir examiné mon manuscrit. Leur différentes questions le jour de la soutenance ont montré l'intérêt qu'ils avaient porté à ce sujet, et nos échanges ont permis de soulever différentes pistes d'amélioration pour la poursuite de ces travaux au sein du laboratoire.

Ces travaux n'auraient pu être complets sans l'aide de deux autres partenaires : le CORIA et l'équipe EIRCAP du GPM.

Au sein du premier, ma reconnaissance va à Alexis Coppalle pour son implication et l'aide qu'il a apportée, qu'elle soit matérielle ou intellectuelle. Ta présence à chacune des réunions s'accompagnait de débats musclés qui resteront pour moi un des meilleurs souvenirs de ces 3 ans. Il subsistera tout de même le regret de n'avoir pas réussi à emporter complètement

ton adhésion au cours de notre "conflit" récurrent sur la dégradation et la décomposition thermique. Pour finir, j'aimerais que tu saches que, si tu ne l'a pas été du point de vue administratif, je t'ai toujours considéré comme un des encadrants de cette thèse.

Au sein de la seconde, mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Eric Dargent et Nicolas Delpouve, pour leur accueil au sein du laboratoire, la confiance qu'ils m'ont accordée en me laissant utiliser leurs équipements ainsi que leur implication lors de nos différentes réunions. Je n'oublie pas Marie-Rose Garda, ingénieure de recherche, pour son aide à prendre en main les différents équipements et sa présence dès qu'un problème pouvait survenir.

Merci à Mohammed-Ali Maaroufi, post-doctorant au GPM avec qui j'ai travaillé au quotidien durant les 6 premiers mois de ma thèse, pour ses nombreux conseils. Son calme olympien face à toute situation n'aura jamais cessé de m'impressionner. Merci aussi à Romain Fleury d'avoir fabriqué divers montages expérimentaux malgré mes croquis imprécis et de m'avoir aidé à les mettre en place, ainsi qu'à Béatrice Foulon pour ses divers conseils pour la préparation d'échantillons et les observations microscopiques. Je n'oublie pas Elisabeth, secrétaire du GPM, dont la disponibilité n'a d'égale que sa grande gentillesse.

Un grand merci à mes différents colocataires de bureau, Baptiste, Luc et David, qui m'ont supporté (pas de quoi se vanter, j'ai dû vous supporter aussi) et qui en plus d'être d'excellents collègues de travail, sont devenus de vrais amis. Je n'oublierai pas tous nos bons moments à l'INSA comme en dehors et j'espère que nos chemins se recroiseront bientôt (histoire que David nous rembourse tous les cafés qu'il nous doit). Et une pensée amicale à la relève chez les doctorants, Daniel, Oscar et Mathieu, ainsi qu'aux autres membres de l'équipe, Clément et Mouldi. Travailler au sein de cette équipe aura pour moi une expérience formidable.

Je terminerai ces remerciements par quelques lignes plus personnelles. Merci à mes parents de m'avoir soutenu depuis 26 ans et tout particulièrement au cours de ces 3 dernières années. Petit pensée pour mon père qui a accepté (avec grand plaisir) de relire et corriger ce manuscrit.

Enfin, je tiens à m'adresser à celle qui m'a accompagné au quotidien durant cette thèse. Maëva, malgré la pluie normande et mes humeurs variables, tu es restée à mes côtés pour me soutenir au cours de ces 3 années. Ta présence et tous nos bons moments m'ont aidé à tenir le coup quand c'était nécessaire. Merci pour tout.

**Sigles**

ATG	Analyse Thermogravimétrique
DMA	<i>Dynamical Mechanical Analysis</i> (Analyse Mécanique Dynamique)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimétrie différentielle à balayage)
MLR	<i>Mass Loss Rate</i> (Vitesse de perte de masse / de décomposition)
PEEK	<i>Polyetheretherketone</i> (Polyétheréthercétone)
PI	Polyimide
PP	Polypropylène
PPS	<i>Polyphenylene sulfide</i> (Polysulfure de phénylène)
QI	Quasi Isotrope
UD	Unidirectionnel
TP	Thermoplastique
TD	Thermodurcissable

**Lettres grecques**

$\alpha$	Degré de pyrolyse / de décomposition ou Absorptivité
$\alpha_s$	Coefficient de dilatation thermique spécifique
$\beta$	Vitesse de chauffe
$\varepsilon$	Émissivité
$\dot{\varepsilon}$	Vitesse de déformation
$\lambda$	Coefficient de conductivité thermique (matériau isotrope)
$\underline{\underline{\lambda}}$	Tenseur de conductivité thermique (matériau anisotrope)
$\mu$	Fraction massique de résidu solide après pyrolyse
$\nu$	Coefficient de Poisson
$\rho$	Masse volumique (ou réflectivité)
$\sigma_f$	Contrainte de fluage
$\sigma_r$	Contrainte à rupture
$\sigma_r^0$	Contrainte à rupture à température ambiante
$\chi$	Taux de cristallinité

## Symboles

$A$	Facteur pré-exponentiel (Loi d'Arrhenius)
$c_p$	Capacité thermique massique (à pression constante)
$c_{p,app}$	Capacité thermique massique apparente (à pression constante)
$E$	Module de Young
$E'$	Module de conservation (en DMA)
$E''$	Module de perte (en DMA)
$E, E_\alpha$	Énergie d'activation
$f(\alpha)$	Fonction de conversion
$g(\alpha)$	Forme intégrale de la fonction de conversion
$G$	Module de Coulomb
$h$	Enthalpie ou Coefficient de convection thermique
$h_f$	Enthalpie de fusion (par unité de masse de solide)
$h_d$	Enthalpie de décomposition (par unité de masse de solide)
$h_v$	Enthalpie de vaporisation (par unité de masse de solide)
$h_g$	Enthalpie de gazéification (par unité de masse de solide)
$k(T)$	Constante de vitesse (Loi d'Arrhenius)
$L_g$	Enthalpie de gazéification (par unité de masse de carburant)
$M$	Fraction massique d'un constituant du matériau composite
$m$	Masse
$\dot{m}$	Flux massique
$q_r''$	Densité de flux thermique rayonnée
$R$	Constante des gaz parfaits
$T_g$	Température de transition vitreuse
$T_f$	Température de fusion
$T_{d,o}$	Température de début de décomposition thermique
$T_{d,max}$	Température pour laquelle $\frac{dm}{dT}$ est maximale
$T_{d,e}$	Température de fin de décomposition thermique
$t$	Réflexivité
$V$	Fraction volumique d'un constituant du matériau composite

## Indices

$c$	composite
$f$	fibre (ou final)
$g$	gaz
$i$ (ou 0)	initial (ou non dégradé)
$m$	matrice
$mec$	mécanique
$r$	rupture
$s$	stationnaire
$t$	toron / transitoire
$th$	thermique

## Exposants

0	à température ambiante
<i>ax</i>	axial
<i>L</i>	longitudinal
<i>r</i>	radial
<i>T</i>	transverse



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Mercredi 22 août 2018. L'avion Tu-204 de la compagnie américaine Red Wings décolle de l'aéroport d'Oufa pour rallier Sochi. Quelques minutes plus tard, un des réacteurs prend feu en plein vol, forçant l'atterrissage d'urgence. Heureusement, ce jour-là, aucun blessé n'est à déplorer. Un tel incident n'est malheureusement pas exceptionnel. Le 19 juin, un des réacteurs de l'avion de l'équipe de football d'Arabie Saoudite prend feu lorsque celle-ci s'apprête à atterrir à Rostov pour un match. Le 11 juin, un avion de la compagnie Lufthansa s'embrase à Francfort pendant qu'il est acheminé à sa porte d'embarquement, tandis que le 19 avril, c'est à Atlanta que le réacteur d'un avion prend feu au décollage. Pour ne citer que quelques exemples de l'actualité récente.



FIGURE A. – Aéroport de Fort Lauderdale (USA). 29 octobre 2015

Les sources d'incendies sont nombreuses dans un avion. Si des défaillances techniques sont souvent à l'origine (court-circuit, fuite de carburant), des éléments extérieurs imprévisibles peuvent parfois être mis en cause (explosion de la batterie externe d'un passager dans un

vol Ryanair le 31 juillet dernier). Les conséquences d'un incendie dans un avion pouvant être dramatiques (Figure A), les normes de sécurité imposées par le secteur aéronautique sont particulièrement exigeantes.

Les recherches sur la tenue au feu des matériaux composites ont démarré à la fin des années 70, parallèlement à leur développement pour des applications dans le domaine aérospatial. Les premières pièces composites étant utilisées comme bouclier thermique, l'accent a d'abord été mis sur l'analyse de leur intégrité face à une agression thermique intense. Au milieu des années 90, les premières recherches sur la tenue mécanique d'un matériau composite soumis à la fois à un chargement mécanique et à une agression thermique (représentative d'un incendie plus ou moins développé) sont publiées. En collaboration avec les industries navales et aéronautiques, soucieuses de pouvoir prédire la durée de vie de ces matériaux utilisés pour des pièces structurelles, des laboratoires de recherche développent des techniques expérimentales pour caractériser le comportement au feu des matériaux composites. Le point commun de toutes ces publications : elles concernent uniquement des matériaux composites à matrice thermodurcissable, qui sont utilisés depuis des dizaines d'années dans ces secteurs (carbone/époxy, carbone/phénolique, verre/vinylester ou verre/polyester).

À partir de la fin des années 90, l'utilisation des matériaux composites à matrice thermoplastique se développe dans de nombreuses industries. Les raisons qui peuvent l'expliquer sont nombreuses : mise en œuvre facilitée, cadences de productions plus élevées, réglementation environnementale, *etc.* Le comportement de ces matériaux est cependant moins bien connu que les matrices thermodurcissables, ce qui freine leur développement pour des applications structurelles.

L'équipe de recherche en mécanique des matériaux du Groupe de Physique des Matériaux a fait de l'étude du comportement de stratifiés à matrice thermoplastique à haute température une de ces problématiques majeures depuis une dizaine d'années. Entre 2013 et 2015, les premières études sur les propriétés mécaniques résiduelles suites à l'exposition à un flux thermique rayonnant sont menées. En 2015, le projet Carnot DECOLLE vise à développer un banc d'essai qui permet d'exposer des matériaux composites à un chargement combiné associant un flux thermique rayonnant et un chargement mécanique.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans la continuité de ce projet. L'ambition majeure est de mieux comprendre le comportement mécanique de stratifiés carbone/PPS lors de sollicitations thermo-mécaniques couplées pour des flux thermiques rayonnant d'une intensité allant jusqu'à  $60 \text{ kW.m}^{-2}$ . Ce travail se divise en 4 parties.

Après un bref rappel sur les matériaux composites à matrice polymère et la présentation du matériau étudié, le contexte de l'étude sera précisé. Le chapitre bibliographique propose un état de l'art sur la résistance au feu des matériaux composites (Chapitre 1) et permet d'identifier trois axes d'études.

On s'intéresse d'abord à l'évolution des propriétés du matériau et des ses constituants (Chapitre 2). Dans une première partie, les mécanismes de décomposition sous différentes atmosphères (neutre ou oxydante) sont étudiés. La cinétique de décomposition sous atmosphère neutre est alors modélisée. La deuxième partie s'intéresse à l'évolution des propriétés thermo-physiques et surtout mécaniques avec la température. Une attention particulière est portée à l'étude du comportement en traction, notamment pour des températures su-

périeures à la température de fusion. Les mécanismes d'endommagement spécifique au sein d'un composite avec une matrice fondue sont observés.

La connaissance de l'évolution des propriétés et de l'état du matériau avec la température permet alors de mener des investigations sur le comportement mécanique du matériau soumis à des chargements thermo-mécaniques combinés (Chapitre 3). Des sollicitations de type fluage, considérées comme représentatives du chargement mécanique d'une pièce en service, sont appliquées en traction et en compression. Afin d'appréhender les mécanismes d'endommagement de manière plus générale, le comportement sous sollicitation monotone à rupture est également étudié.

Le dernier chapitre présente le développement d'outils numériques permettant de simuler le comportement thermique et thermo-mécanique de composites stratifiés (Chapitre 4). Pour des raisons de temps, l'étude est restreinte aux températures inférieures à la température de décomposition de la matrice. Les simulations sont majoritairement réalisées sur un modèle mésoscopique où torons et matrice sont représentés de façon explicite. Le choix de cette échelle d'étude est motivé par la forte hétérogénéité de propriétés au sein du matériau qui nécessite d'être prise en compte pour simuler le plus précisément possible son comportement thermo-mécanique. Afin de déterminer les propriétés inconnues des constituants et leur évolution avec la température, une méthode d'identification inverse basée sur un algorithme génétique est mise en place.



---

<b>Généralités sur les matériaux composites</b> . . . . .	<b>12</b>
Définition . . . . .	12
Les renforts . . . . .	12
Les matrices . . . . .	13
Les différentes matrices dans les CMO . . . . .	13
Les températures caractéristiques des polymères . . . . .	14
<b>Matériaux étudiés</b> . . . . .	<b>16</b>
Polyphénylene sulfide . . . . .	16
Stratifié Carbone/PPS . . . . .	17
<b>Contexte et cadre de l'étude</b> . . . . .	<b>17</b>

---

---

# Généralités sur les matériaux composites

## Définition

Dans son sens le plus large, le terme « composite » désigne tout matériau constitué de plusieurs phases. En science des matériaux, il décrit généralement un matériau composé « d'une ou plusieurs phase(s) discontinue(s) répartie(s) dans une phase continue » [1]. La phase continue est appelée la matrice, et donne la forme géométrique à la pièce. La ou les phase(s) discontinue(s) sont quant à elles qualifiées de renfort et assurent généralement la tenue mécanique. L'association de ces différentes phases permet d'obtenir un nouveau matériau "sur mesure" combinant au mieux les avantages de chacune des phases.

## Les renforts

Les renforts peuvent se présenter sous différentes formes. Dans le cas des composites particulaires, ils visent à améliorer une ou plusieurs propriétés de la matrice (la rigidité par exemple) ou à en apporter de nouvelles. Parfois, les particules servent simplement à réduire le prix de la matrice. Les renforts peuvent aussi se présenter sous la forme de fibres, continues (fibres longues) ou discontinues (fibres courtes), et confèrent au matériau composite un comportement généralement anisotrope. Les renforts fibreux sont constitués de milliers de filaments très fins (de quelques microns à quelques dizaines de microns) et regroupés en paquets appelés torons. L'organisation spatiale des renforts constitue l'architecture du renfort fibreux :

- Le mât est un assemblage de pelotes de fibres à orientation aléatoire, et donc quasiment isotrope, maintenu en place par un liant. Il est généralement utilisé pour des pièces de grandes séries non structurales nécessitant un faible taux de fibres.
- L'assemblage unidirectionnel (UD) est composé de torons orientés dans une direction (appelé sens trame) et maintenus par un fil dans la direction perpendiculaire (sens chaîne).
- Le tissu est un assemblage 2D composé de torons orientés dans deux directions perpendiculaires (chaîne et trame) qui se chevauchent selon un tissage spécifique, appelé motif (voir Figure B).
- Les tissus multidirectionnels sont une variante 3D des tissus décrits précédemment.

Chaque tissu provient de la répétition d'un motif, généralement appelé *Volume Élémentaire Représentatif* (VER). Cette désignation ne souligne pas le fait qu'il faille généralement 4 ou 5 motifs pour observer un comportement représentatif de l'échelle macroscopique.

Les renforts les plus couramment utilisés sont composés de fibres de carbone, de verre ou d'aramide.

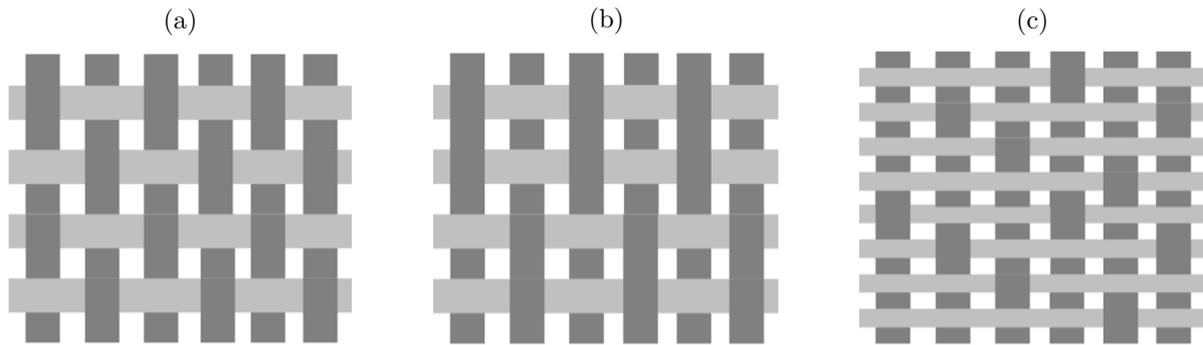


FIGURE B. – Différents types de tissus 2D (a) Taffetas (b) Sergé (c) Satin [2]

## Les matrices

On peut distinguer trois grandes familles de matériaux composites, selon le type de matrice qui les compose :

- Les *Composites à Matrice Organique* (CMO). Ils sont caractérisés par une matrice polymère dont la rigidité et la résistance mécanique sont beaucoup plus faibles que celles des renforts. La variété des matériaux pouvant les composer et des techniques de mise en œuvre associées, ainsi que leurs propriétés mécaniques spécifiques (rapportées à la masse volumique) très intéressantes en font aujourd'hui la famille la plus répandue.
- Les *Composites à Matrice Métallique* (CMM). Contrairement aux CMO, leurs fibres (céramiques ou métalliques) possèdent des propriétés mécaniques proches de celles de la matrice. Cette particularité réduit les efforts de cisaillement entre fibres et matrice qui sont parfois observés dans les CMO. Développés à partir des années 60, les CMM furent initialement uniquement utilisés dans le domaine aérospatial en raison d'un coût très élevé [3]. Leur tenue à haute température (l'inconvénient majeur des CMO) et la démocratisation de matrices plus légères (aluminium, magnésium ou titane) a favorisé leur utilisation dans d'autres secteurs depuis une vingtaine d'années.
- Les *Composites à Matrice Céramique* (CMC). Grâce à des matrices présentant des propriétés de résistance au choc ou à la température, ils sont généralement utilisés dans des conditions sévères : freins d'avion, turbines à gaz ou protection thermique des véhicules spatiaux. Ils sont très majoritairement composés de fibres céramiques (carbone ou Si-C).

Cette étude se focalisant sur le comportement d'un composite à matrice organique, une description plus précise des matrices organiques (ou polymères) est proposée dans le paragraphe suivant.

## Les différentes matrices organiques

Les matrices polymères peuvent être décrites à plusieurs échelles. À l'échelle moléculaire, elles sont composées de molécules de base, appelées *mère* ou *monomère*, liées les unes aux

---

autres par des liaisons covalentes. À l'échelle microscopique, cet assemblage de monomères aboutit à la formation de longues chaînes, appelées macromolécules et pouvant contenir de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers de molécules élémentaires. Ces chaînes possèdent un squelette (généralement carboné) composé de molécules linéaires, sur lequel peuvent être greffés des groupements latéraux. Le type de chaîne et la façon dont elles sont liées permet de définir les différentes familles de polymère.

Lorsque le squelette de la chaîne comporte uniquement deux extrémités, on parle de *chaînes linéaires*. Fréquemment, la chaîne principale présente en plus des branches latérales (composées des mêmes monomères) plus courtes et qualifiées de ramifications. On parle alors de chaîne *ramifiée*. Dans ces deux premiers cas, le polymère est dit **thermoplastique** (Figure C). Les chaînes sont enchevêtrées et uniquement liées entre elles par des liaisons électrostatiques faibles (de type Van der Waals).

Il est aussi possible que les chaînes soient reliées les unes aux autres par des liaisons chimiques, formant ainsi une structure tridimensionnelle (par opposition à la structure linéaire évoquée ci-dessus). Lorsque ces jonctions sont réalisées par les mêmes molécules que celles du monomère, le polymère est dit **thermodurcissable**. Si les liaisons sont composées d'autres atomes ou molécules (à l'instar du soufre liant les chaînes dans le caoutchouc), on parle d'**élastomère** (Figure C).

Outre cet arrangement spatial, les polymères peuvent également présenter un arrangement cristallin. A une température dite de cristallisation, il est possible pour les chaînes de se rapprocher sous l'action des forces électrostatiques et de se positionner parallèlement les unes aux autres, jusqu'à l'équilibre avec les forces de répulsion entre atomes [4]. Ces zones ordonnées (qui représentent généralement entre 10 et 50% du volume total), appelées zones cristallines, ne sont observables que dans un polymère thermoplastique, que l'on qualifie alors de **semi-cristallin**. Certains polymères thermoplastiques ne présentent pas de telles zones, et sont alors qualifiés d'**amorphes**. Étant donné la faible mobilité des chaînes dans un réseau tridimensionnel, tous les polymères thermodurcissables sont amorphes.

Ces différentes structures conditionnent le comportement thermique, physico-chimique et mécanique des matrices polymères (et donc des matériaux composites qu'elles composent). Elles ne sont néanmoins pas figées et peuvent évoluer notamment en fonction de la température. On peut ainsi définir trois températures caractéristiques des polymères pour lesquelles le matériau subit d'importants changements de structure : la transition vitreuse  $T_g$ , la température de fusion  $T_f$  et la température de décomposition  $T_d$ .

## Les températures caractéristiques des polymères

En dessous de  $T_g$ , le matériau est dans un état vitreux, les chaînes sont organisées sous la forme de pelotes enchevêtrées dans les zones amorphes et de lamelles dans les zones cristallines. La mobilité des chaînes est alors très faible.

À partir de  $T > T_g$ , la chaleur apportée est suffisante pour rompre une partie des liaisons faibles et augmenter la mobilité des chaînes. Dans les polymères thermoplastiques, une des conséquences est le désenchevêtrement partiel des pelotes de chaînes dans les zones amorphes (il peut néanmoins subsister des nœuds physiques). Le polymère présente alors un comportement mécanique dit caoutchoutique.

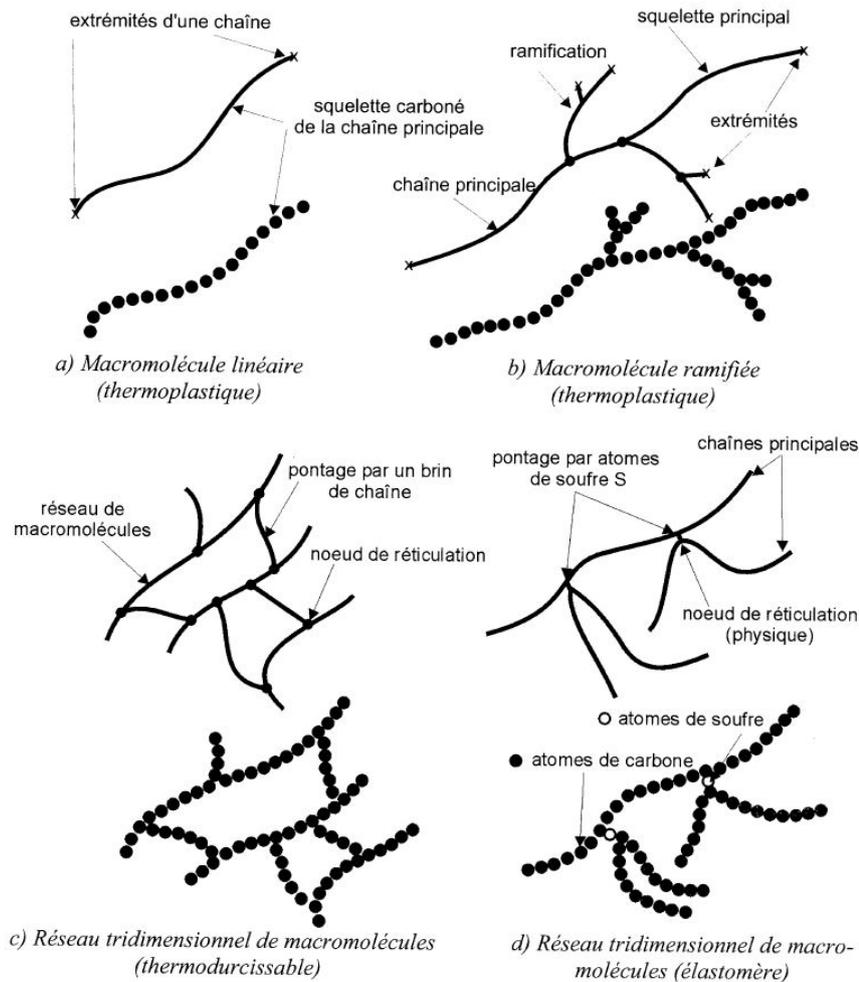


FIGURE C. – Les différents types de chaînes macro-moléculaires [4]

Lorsque  $T > T_f$ , les zones cristallines, maintenues en place par des liaisons secondaires plus fortes que celles détruites lors de la transition vitreuse, se désorganisent totalement. Cette destruction dépendant de la taille des lamelles cristallines, la fusion s'opère sur une plage de température plutôt qu'à une température précise. Il ne subsiste ensuite qu'une phase amorphe dans le polymère, dont les chaînes sont suffisamment mobiles pour s'affranchir des noeuds physiques par reptation et s'écouler. Le polymère thermoplastique présente alors un comportement fluide. Le même comportement est observé dans les polymères thermoplastiques amorphes, qui s'écoulent dès lors que la température permet une mobilité suffisante.

La dernière température caractéristique d'un polymère est celle de sa décomposition thermique. Durant cette transformation, les liaisons covalentes constituant les chaînes sont rompues, aboutissant à la formation de molécules plus petites, de gaz de décomposition et parfois d'un résidu carboné. Les mécanismes et produits de décomposition sont très variés et seront détaillés plus précisément dans la section 1.2.1 du Chapitre 1.

## Matériaux étudiés

### Polyphénylène sulfide (PPS)

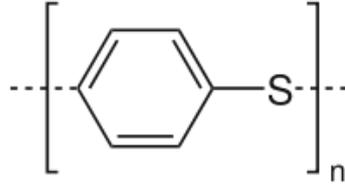


FIGURE D. – Formule chimique du PPS

Le poly(sulfure) de phénylène (aussi appelé poly(thiophénylène) ou poly(thio-1,4-phénylène)), abrégé PPS (de l'anglais *polyphenylene sulfide*) est un polymère thermoplastique semi-cristallin. Sa structure consiste en une alternance de cycles aromatiques disubstitués (2 atomes d'hydrogène du cycle benzène sont substitués) et d'atomes de soufre (Figure D). Bien qu'étant thermoplastique, il présente la particularité de pouvoir réticuler, ce qui fait qu'il est parfois qualifié de polymère thermoplastique-thermodurcissable ou de polymère thermoplastique réticulable [5]. Le PPS est principalement utilisé pour sa haute stabilité thermique, qui fait qu'il est souvent classé dans la famille des polymères thermostables avec notamment le PEEK ou le PI. Cette haute résistance est liée aux énergies de dissociation élevées de ces liaisons chimiques et sa structure aromatique qui favorise la formation d'un résidu carboné au cours de la pyrolyse [6]. Le choix de ce matériau se justifie par les différentes études déjà réalisées au Groupe de Physique des Matériaux sur la tenue à haute température du PPS et de ses composites [7–9], ainsi qu'en raison des ses applications dans l'aéronautique.

Parmi ses autres avantages, on peut citer sa haute résistance chimique et sa bonne tenue mécanique (Tableau 0.1). Les principaux fournisseurs mondiaux de PPS sont Chevron Phillips, Ticona, Toray Plastics ou DIC.

Le PPS utilisé pour cet étude est le Forton 0204 fourni par la société Celanese.

TABLE 0.1. – Propriétés de la résine PPS

Propriété	Valeur moyenne	Source
$T_g$ (°C)	90	[10]
$T_f$ (°C)	280	[9, 10]
$E$ (GPa)	3,0	[7, 10, 11]
$\nu$	0,36	[10]
$\sigma_r$ traction (MPa)	111	[7, 10, 12]
$\epsilon_r$ traction (%)	9	[7]
$\sigma_r$ compression (MPa)	148	[10]
$G$ (GPa)	0,8	[10]

## Stratifié Carbone/PPS

Le matériau composite étudié est un stratifié carbone/PPS de 7 plis tissés selon un motif satin de 5 (Figure E). Il est fourni par la société Soficar. La matrice PPS (Fortron 0204) et les fibres de carbone (T300 3K) sont respectivement fournis par Hexcel et Toray. L'ensemble est assemblé par thermo-compression selon la séquence d'empilement suivante :  $[(0/90^\circ),(\pm 45^\circ),(0/90^\circ),(\pm 45^\circ),(0/90^\circ),(\pm 45^\circ),(0/90^\circ)]$  (que l'on peut considérer comme ayant un comportement quasi-isotrope). Le taux volumique de fibres dans le matériau est de 50%.

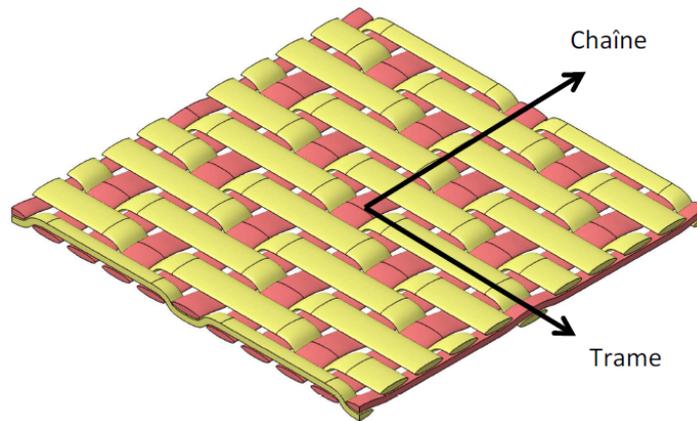


FIGURE E. – Satin de 5 [8]

## Contexte et cadre de l'étude

Les matériaux composites à matrice organique ont depuis leur apparition après la Seconde Guerre mondiale connu un intérêt croissant dans de nombreux secteurs industriels (aéronautique et aérospatial principalement), notamment en raison de leur excellentes propriétés spécifiques et de leur prédisposition à une conception « sur mesure ». Un chiffre permet de le quantifier : l'utilisation de ces matériaux a été multipliée par 30 entre 1960 et 2000. Tout laisse à penser que cette tendance devrait se confirmer dans les prochaines années, comme le montre le lancement en 2013 par les deux acteurs majeurs de l'industrie aéronautique, Airbus et Boeing, des premiers avions composés à plus 50% de matériaux composites en masse (A350 XWB et B787), reléguant à la seconde place les alliages d'aluminium [13]. Deux grandes tendances émergent de cette utilisation croissante des matériaux composites.

Premièrement, le développement de ces matériaux pour des applications de grande série (dans l'automobile par exemple) soulève la question des cadences maximales possibles et aussi celle de la recyclabilité. On peut ici citer la directive européenne dite VHU, qui impose depuis le 1er janvier 2015 que le "taux de réutilisation et de valorisation [soit] porté à un minimum de 95% en poids moyen par véhicule". Tandis que la mise en forme des composites à matrice thermodurcissable (TD) met en jeu des réactions chimiques longues et irréversibles (formation de liaisons covalentes et infusibilité de la matrice), celle des matrices thermoplastiques (TP) se base sur une réorganisation instantanée et réversible

de leur structure en fonction de la température. Cette différence entraîne de nombreux avantages pour ces matrices : stockage facilité (pas besoin de brider la polymérisation en la stockant à basse température), mise en œuvre plus aisée et rapide, recyclage possible (dans certains cas), *etc* [14]. Leur utilisation dans des applications de grandes séries soumises à des normes environnementales s'impose alors comme une évidence, expliquant un taux de croissance de 10% par an, contre 3% pour les composites à matrice TD [15].

Seconde tendance observée : l'utilisation de ces matériaux dans des applications de plus en plus critiques (surtout dans l'aéronautique, la marine, ou le transport d'hydrocarbures), qui a connu un développement exponentiel ces vingt dernières années. Se pose alors évidemment la question de la tenue de ces matériaux dans des environnements sévères (humidité, températures élevées, exposition au feu, *etc.*).

De ces deux axes émerge une problématique : comment les matériaux composites à matrice thermoplastique se comportent-ils dans des conditions critiques ? Pour répondre à cette question, on peut s'intéresser à la tenue d'une pièce composite soumise en service à une température élevée. Ce type d'étude vise à déterminer si un matériau est compatible avec les conditions de sollicitation définies par son environnement en service. Pour exemple, on peut citer le projet TOUPIE (maîTrise des cOmposites carbone/thermoplastique haUte Performance pour pIèces aéronautiquEs), initié en 2006 et associant l'INSA Rouen et la société Safran Nacelles. L'objectif était notamment de comparer le comportement mécanique à 120°C (température d'utilisation en service de certaines pièces de nacelle de moteur d'avion) de matériaux composites à matrice TD couramment utilisés dans l'aéronautique (C/Epoxy) et de composites à matrice TP (C/PPS et C/PPEK) [7]. Le but de cette étude était de vérifier la possibilité d'utiliser des matériaux composites à matrice TP dans un environnement nacelle. Néanmoins, l'utilisation d'un nouveau matériau pour une application aéronautique nécessite de valider sa tenue dans de nombreuses conditions (étape de *certification*), notamment plus critiques que celles de service. Parmi celles-ci, la résistance au feu est particulièrement importante pour assurer la sécurité des passagers. Pour permettre la certification, une compréhension fine des nombreux mécanismes physico-chimiques ou thermo-mécaniques impliqués lors d'une exposition au feu est nécessaire.

Concernant le comportement au feu, deux cas de figure peuvent être considérés :

- la pièce est soumise à la chaleur d'un incendie adjacent (approche dite *cabine* en aéronautique)
- la pièce est soumise directement à une flamme (approche *structure*)

Tandis que la seconde approche nécessite le recours à une flamme impactante, la première peut aussi bien faire appel à une flamme de plus faible intensité ou à d'autres moyens pour reproduire la chaleur d'un feu (flux radiant par exemple)<sup>1</sup>.

Si des études sur le comportement au feu des matériaux composites ont commencé dès la fin des années 70, un niveau de complexité supplémentaire a été franchi au début des années 90. Les matériaux composites étant alors de plus en plus utilisés pour des applications structurelles, il est devenu nécessaire de comprendre le comportement mécanique lors d'une exposition au feu. Or, il n'existe dans la littérature quasiment que des études sur

---

1. Le fait qu'aucune flamme impactante ne soit utilisée ne signifie pas pour autant qu'il ne puisse y avoir inflammation du matériau

le comportement mécanique de matériaux composites à matrice thermodurcissable soumis au feu<sup>2</sup>. C'est dans ce contexte qu'a été initié par le GPM (Groupe de Physique des Matériaux) et le CORIA (COMplexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie) le projet Carnot DÉCOLLE en mars 2015 (**D**éveloppement d'une plateforme d'**É**tude du **CO**mportement mécanique au feu de composites thermop**L**astiques pour **L**'aéronautiqu**E**). Ce dernier visait le développement d'un banc expérimental permettant de caractériser le comportement mécanique de matériaux composites soumis à un flux rayonnant. Dans la continuité de ce projet, les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit visent à caractériser et simuler le comportement thermique et mécanique d'un matériau composite à matrice TP soumis à un flux thermique. Dans cette optique, une analyse multi-échelle du comportement thermo-mécanique du Carbone/PPS est proposée.

Les phénomènes physiques sont caractérisés par différentes échelles d'étude. De façon très générale, on distingue les phénomènes qui se déroulent à l'échelle de la microstructure du matériau (échelle microscopique) de ceux qui se produisent à l'échelle du matériau lui-même ou du produit qu'il compose (échelle macroscopique). Cette approche peut s'avérer incomplète dans le cas d'un matériau composite selon les mécanismes étudiés. Ainsi l'analyse multi-échelle peut s'appuyer sur 2 à 6 niveaux d'analyse [17]. On peut distinguer :

- L'échelle **matière ou microscopique** est définie par un échantillon homogène de petite taille. Elle correspond à l'échelle d'étude des constituants d'un matériau composite.
- L'échelle **mésoscopique** est celle du pli d'un matériau composite
- L'échelle **matériau** s'intéresse au comportement éprouvettes dans lesquelles le nombre et l'orientation des plis ainsi que les fractions volumiques des constituants sont définis, généralement en vue de connaître le comportement d'un matériau pour une application.
- L'échelle **structure** s'appuie sur des éprouvettes qui présentent un comportement influencé par leur forme et/ou leur dimensions.
- L'échelle **assemblage** tient compte d'éventuelles conditions de montage (éprouvettes boulonnées par exemple) et vise à caractériser un comportement lors de l'assemblage et de possibles concentrations de contrainte.
- Enfin, l'échelle **système** se base sur l'étude d'un assemblage de pièces dans leurs conditions finales de montage.

Le choix des échelles de caractérisation/modélisation dépend de la finalité de l'étude, l'objectif étant de simuler chaque phénomène à l'échelle la plus pertinente. Les travaux présentés ici visent à mieux comprendre le comportement thermo-mécanique d'un stratifié quasi-isotrope C/PPS lors d'une exposition à un flux thermique. Comme cela sera abordé dans la revue bibliographique (Chapitre 1), l'exposition au feu conduit à l'apparition de gradients thermiques importants dans les structures composites. Afin de comprendre et simuler leur comportement, il convient de déterminer dans un premier temps le comportement de chacun des constituants du matériau à une température donnée, ce qui fera l'objet

---

2. On retrouve toutefois dans la littérature des études portant sur les propriétés mécaniques résiduelles de matériaux composites thermoplastiques après exposition au feu [16].

d'une étude à l'échelle matériau (Chapitre 2). Bien entendu, la connaissance seule de ce comportement ne suffit pas à déterminer de façon exacte le comportement au feu d'un matériau composite (influence mutuelle des constituants, effet de taille, etc.). Ainsi, l'étude expérimentale du comportement mécanique de plaques et d'éprouvettes soumises à un flux thermique est présentée dans le Chapitre 3. Ce comportement est étudié pour deux types de chargement mécanique : la traction et la compression, donnant lieu à des observations à l'échelle matériau et structure. Le dernier chapitre de ce manuscrit présente enfin les outils numériques développés afin de simuler le comportement thermo-mécanique de matériaux composites stratifiés tissés (Chapitre 4).

# CHAPITRE 1

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE : RÉSISTANCE AU FEU DES MATÉRIAUX COMPOSITES

---

<b>1.1. Introduction</b> . . . . .	<b>23</b>
1.1.1. Réaction et résistance au feu . . . . .	23
1.1.2. Phénomènes induits par une exposition au feu . . . . .	24
1.1.2.1. Transferts thermiques . . . . .	24
1.1.2.2. Dégradation et décomposition thermique . . . . .	25
<b>1.2. Influence de la température sur le comportement des matériaux composites</b> . . . . .	<b>27</b>
1.2.1. Décomposition thermique . . . . .	27
1.2.1.1. Mécanismes de décomposition . . . . .	27
Résines polymères . . . . .	27
Composites à matrices polymères . . . . .	29
1.2.1.2. Modélisation de la cinétique de décomposition . . . . .	30
Approche modélistique . . . . .	32
Approche iso-conversionnelle . . . . .	34
La détermination des autres paramètres dans l'approche isoconversionnelle . . . . .	36
1.2.1.3. Cas du PPS et du C/PPS . . . . .	36
Mécanismes chimiques . . . . .	36
Cinétique de décomposition . . . . .	38
1.2.2. Dégradation thermique . . . . .	38
1.2.2.1. Propriétés thermo-physiques . . . . .	38
Coefficient de conductivité thermique . . . . .	39

Propriétés thermodynamiques . . . . .	42
Masse volumique et coefficient de dilatation thermique . .	43
Coefficient d'émissivité . . . . .	45
1.2.2.2. Propriétés thermo-mécaniques . . . . .	46
<b>1.3. Résistance au feu des matériaux composites . . . . .</b>	<b>50</b>
1.3.1. Méthodes expérimentales . . . . .	51
1.3.1.1. Sources de chaleur . . . . .	51
1.3.1.2. Mesure de température . . . . .	52
1.3.2. Comportement thermique lors d'une exposition au feu . . . . .	53
Comportement thermique à $T < T_d$ . . . . .	55
Comportement thermique à $T > T_d$ . . . . .	55
1.3.3. Résistance au feu sous chargement mécanique . . . . .	60
1.3.3.1. Propriétés mécaniques résiduelles après une exposition . . . . .	60
1.3.3.2. Résistance au feu . . . . .	62
Réponse mécanique . . . . .	62
Mécanismes de ruptures et temps à rupture . . . . .	64
<b>1.4. Modélisation et simulation de la résistance au feu des matériaux composites . . . . .</b>	<b>67</b>
1.4.1. Modélisation du comportement thermique sous flux thermique . . . . .	67
1.4.2. Prédiction de la rupture de composites sous feu . . . . .	71
1.4.3. Détermination de propriétés par identification . . . . .	73
<b>1.5. Conclusion . . . . .</b>	<b>75</b>

---

## 1.1. Introduction

Dans le cadre de l'étude du comportement au feu d'un matériau, il convient de distinguer deux grandes familles de propriétés que sont la réaction au feu et la résistance au feu. La première décrit la manière dont un matériau se comporte comme combustible et se focalise donc principalement sur l'inflammation et la contribution à la phase de développement d'un incendie. La seconde renseigne la capacité du matériau à conserver ses propriétés (thermiques, physico-chimiques et mécaniques) tout au long de l'exposition au feu. Si la connaissance des deux est fondamentale pour décrire pleinement le comportement au feu d'un matériau, leur étude est généralement découplée du fait de techniques de caractérisation très différentes. On peut néanmoins recenser ces dernières années des études s'intéressant parallèlement à ces deux familles de propriétés [18–20].

### 1.1.1. Réaction et résistance au feu

La réaction au feu résultant de la nature combustible du matériau, son étude vise à caractériser la capacité du matériau à s'enflammer au contact d'une flamme (inflammabilité) puis à entretenir cette flamme. Cette science est particulièrement importante dans le domaine des composites à matrice organique car tous les matériaux carbonés sont combustibles. De nombreuses propriétés caractérisent la réaction au feu. D'après différents auteurs, le dégagement de chaleur et la vitesse à laquelle il s'opère (débit calorifique ou *Heat Release Rate* en anglais) est le paramètre clé pour décrire la réaction au feu [21–23]. Pour l'étudier, on utilise un calorimètre à cône (Figure 1.1), développé en 1984 par Babraukas [24]. Une éprouvette est placée sous une hotte aspirante et soumise à un flux thermique provenant du rayonnement d'une résistance conique chauffante. Les gaz émanant de la combustion sont allumés grâce à une bougie d'ignition et les produits de décompositions récupérés par une hotte aspirante. Parmi les propriétés mesurables, on peut citer le temps nécessaire à l'ignition ou encore les taux d'émissions d'O<sub>2</sub> (développement du feu) et de CO<sub>2</sub> (toxicité du feu).

Un deuxième test particulièrement répandu est la mesure de l'Indice Limite d'Oxygène (ou LOI en anglais), défini par la norme ISO 4589-2 ou UL-94. Il consiste à mesurer la proportion minimale en dioxygène d'un mélange O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> nécessaire à entretenir la combustion d'un échantillon de polymère pendant une durée spécifique. On peut souligner que ce test (dans sa configuration verticale, UL-94 V) fut originellement conçu pour étudier les conséquences qu'aurait l'inflammation d'un poste de télévision si un tapis se trouvait en dessous (représentatif des salons américains des années 50) [25]. Aussi anecdotique que cela puisse paraître, cet exemple illustre la difficulté de caractériser la réaction au feu des matériaux, tant les scénarios d'incendie sont variés.

Au-delà de la caractérisation de la réaction au feu, un pan de la discipline se consacre à la modification des propriétés du matériau de façon à retarder l'ignition ou la propagation d'une flamme après inflammation du matériau [26]. Pour cela, deux stratégies sont envisageables : le développement de matériaux intrinsèquement ignifuges ou, comme c'est plus fréquemment le cas, l'ajout d'additifs retardateurs. Historiquement, les composés halogénés furent les premiers à être utilisés, mais on peut trouver aujourd'hui des hydroxydes

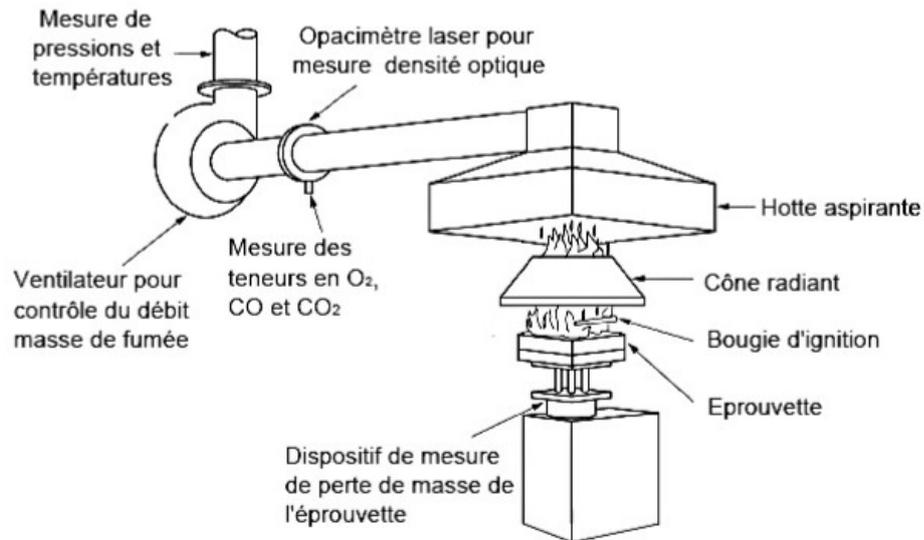


FIGURE 1.1. – Schéma d'un banc de mesure de type calorimètre à cône

métalliques ou des systèmes intumescents (entraînant le développement d'une couche carbonée en surface qui limite les transferts thermiques et les transferts de matière et par conséquent, l'inflammation) [27]. Les recherches dans ce domaine sont en constante évolution étant donné l'utilisation croissante de matériaux polymères dans des applications toujours plus variées, ainsi que l'influence de la réglementation, notamment environnementale/écologique, elle aussi évolutive. Dans cette dernière catégorie, on peut notamment citer la réglementation REACH, entrée en vigueur en 2007 et qui a réorienté une partie des recherches en interdisant certains composés chimiques [25]. Étant donné la thématique de recherche présentée dans ce manuscrit (étude du comportement mécanique d'un matériau soumis à la chaleur d'un feu dans la logique de l'approche cabine), la réaction au feu du C/PPS n'a pas été étudiée et la littérature concernant le sujet ne sera pas décrite ici.

L'étude de la résistance au feu considère le matériau comme un élément structurel et vise à comprendre et caractériser comment et combien de temps il peut assumer ce rôle. Pour cela, il convient de recenser l'ensemble des phénomènes ayant une influence sur le comportement du matériau, allant de l'évolution de ces propriétés avec la température jusqu'à sa transformation chimique pour des températures élevées. Ces phénomènes peuvent être divisés en trois catégories : thermique, chimique et mécanique [28]. Une autre vision, notamment décrite par Dimitrienko, sépare ces phénomènes en deux selon qu'ils soient intrinsèques au matériau ou dépendants de la structure ou de la sollicitation (soit thermique ou mécanique) [29].

## 1.1.2. Phénomènes induits par une exposition au feu

### 1.1.2.1. Transferts thermiques

Comme l'illustre l'exemple de l'étude de la réaction au feu, définir un scénario d'incendie est souvent difficile. Considérons dans un premier temps un cas simple : une densité de

flux thermique est imposée sur une surface  $dS$  d'un volume élémentaire  $dV$ . La grande majorité des phénomènes qui s'opèrent sont fonction de la distribution de température en son sein. De façon générale, la loi de conservation de l'énergie dans un volume de contrôle peut s'écrire sous la forme suivante [30] :

$$\text{Variation temporelle} = \text{Terme de flux} + \text{Création/Consommation intérieure} \quad (1.1)$$

L'évolution de la température peut donc être déterminée grâce à un bilan énergétique. Considérons dans un premier temps le terme de flux. La température au niveau de la surface exposée étant plus élevée qu'ailleurs, un flux thermique de conduction se propage vers les zones non exposées. Uniforme dans les matériaux isotropes et homogènes, ce flux est fortement hétérogène dans les matériaux composites en raison de leur hétérogénéité et anisotropie. Ce flux de conduction est relié au gradient de température et au tenseur de conductivité thermique au travers de la loi de Fourier. Le second terme de droite dans l'équation (1.1) est associé à un processus de conversion d'une forme d'énergie (mécanique ou chimique) en énergie thermique (exemple : l'énergie dissipée par une déformation plastique - exothermique - ou consommée par la fusion du matériau - endothermique).

L'application de l'équation (1.1) à notre exemple aboutit finalement à l'équation suivante [28] :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\underline{\underline{\lambda}} \vec{\nabla} T) + p \quad (1.2)$$

où  $E$  est l'énergie interne,  $\underline{\underline{\lambda}}$  le tenseur de conductivité et  $p$  un terme source. Cette **équation de diffusion de la chaleur**, sert de base à tous les modèles thermiques visant à décrire l'évolution de la température d'un matériau composite soumis au feu. Les autres échanges thermiques (convection et rayonnement) n'étant définis qu'à la frontière du volume, ils n'apparaissent que dans les conditions aux limites utilisées pour la résolution de l'équation (1.2) [31]. Moyennant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, l'équation (1.2) peut être écrite sous la forme ci-dessous :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\underline{\underline{\lambda}} \vec{\nabla} T) + p \quad (1.3)$$

En 1981, Charles parvint à modéliser l'évolution de la température dans un composite carbone/époxy soumis à de faibles flux thermiques ( $7 \text{ kW/m}^2$ ) à l'aide d'un modèle de conduction pure 3D [32]. La même année, Griffis *et al.* ont montré pour des flux plus élevés la nécessité de prendre en compte d'autres phénomènes pour modéliser de façon plus précise le comportement thermique d'un matériau composite [33]. En effet, certaines hypothèses adoptées dans le modèle de conduction pure (décrit par l'équation (1.3)) ne sont plus valides au-delà d'une certaine température.

### 1.1.2.2. Dégradation et décomposition thermique

Lorsqu'il est soumis à une température suffisamment élevée, le matériau subit dans un premier temps une **dégradation thermique** décrite par la norme ISO 13943 :2017 comme

le "processus par lequel l'action de la chaleur (...) cause une détérioration (...) de plusieurs propriétés". Si cette définition semble davantage appliquée aux propriétés mécaniques, une définition plus générale l'assimilerait plutôt à une modification des propriétés. Les changements d'états du matériau (transition vitreuse et fusion) accentuent encore les modifications de propriétés sur ces plages de températures.

Si la température est suffisamment élevée, le matériau subit ensuite une **décomposition thermique**, qui peut être décrite comme la modification de la composition et de la structure chimique du matériau. Du point de vue chimique, le matrice subit une pyrolyse, aboutissant à la formation de gaz de décomposition et parfois d'un résidu carboné (souvent appelé *char* ou charbon/goudron en français). En présence d'oxygène dans l'atmosphère, les gaz de décomposition peuvent s'enflammer et causer l'inflammation du matériau. Le charbon peut quant à lui, avec les fibres, subir une oxydation. Toutes ces modifications chimiques s'accompagnent d'une modification brutale des propriétés.

Du point de vue thermique, cette décomposition thermique a de nombreuses conséquences. En effet les mécanismes chimiques de la décomposition (pyrolyse, oxydation, inflammation) s'accompagnent d'échanges de chaleur (réaction endothermique pour la première, exothermique pour les deux autres) qui influent sur le bilan énergétique. La modification des propriétés qui en résulte s'accompagne aussi d'une perturbation importante des échanges thermiques au sein du matériau (chute de la conductivité effective avec la formation de porosités) mais également en surface (modification de l'émissivité).

Du point de vue mécanique, d'autres phénomènes comme le délaminage ou les ruptures de fibres sont accentués par la chute brutale de propriétés mécaniques induite par la décomposition thermique.

Ce rapide aperçu des phénomènes mis en jeu montre la complexité du comportement des matériaux composites soumis à des flux de chaleur. Dans un premier temps, on s'intéressera à l'influence de la température sur les phénomènes de dégradation et de décomposition thermique (Section 1.2). On peut préciser que la première ne s'arrête pas dès que la seconde commence, mais qu'au contraire, elles opèrent simultanément. En effet, la dégradation décrit l'évolution des propriétés avec la température, tandis que la décomposition décrit une transformation chimique entraînant une profonde modification des propriétés sur une plage de température réduite. Dès lors, l'étude de la dégradation thermique se penche sur l'évolution des propriétés aussi bien avant, que pendant et après la décomposition thermique. Pour la décrire précisément, il faut dans un premier temps comprendre l'évolution des constituants avec la température, ce qui est ici présenté dans la section portant sur la décomposition thermique (Section 1.2.1).

Le cas particulier d'une exposition combinée à un flux de chaleur (entraînant un gradient de température et de nombreux phénomènes associés) et à des sollicitations mécaniques, sera ensuite abordé via des exemples expérimentaux (Section 1.3) et numériques (Section 1.4).

## 1.2. Influence de la température sur le comportement des matériaux composites

### 1.2.1. Décomposition thermique

#### 1.2.1.1. Mécanismes de décomposition

**Résines polymères** Les matériaux polymères présentent de nombreuses compositions et structures chimiques, ce qui implique des mécanismes de décomposition variés. Drysdale a proposé de regrouper ces mécanismes en 5 catégories, selon les différents états par lesquels passe le matériau avant d'atteindre sa forme finale décomposée (Figure 1.2) [34].

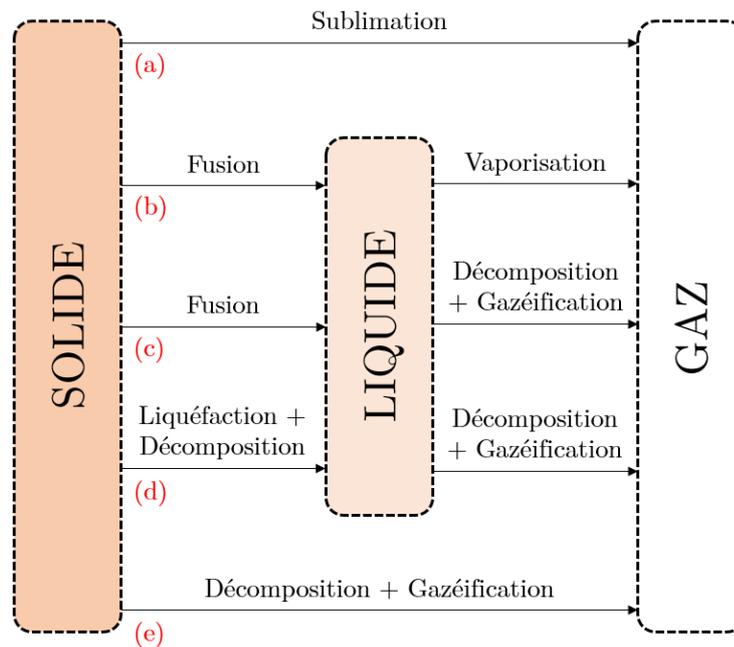


FIGURE 1.2. – Les différents modes de décomposition thermique d'un polymère (reproduit à partir de [34])

Les mécanismes (a) et (b) sont peu courants dans les matériaux dont on étudie la résistance au feu et ne seront pas développées ici. Le mécanisme (c) illustre la décomposition thermique des matrices thermoplastiques. Ces dernières sont dans un état fondu avant que ne débute la décomposition thermique, qui n'est pas un simple changement d'état comme dans les cas (a) et (b) mais bien une transformation chimique accompagnée de la conversion d'une partie plus ou moins importante du matériau en gaz (qualifié ici de *gazéification*). Les résines thermodurcissables subissent quant à elles cette même décomposition (et gazéification) sans passer par un état fondu car leur structure chimique empêche la fusion (mécanismes (d) et (e)). Néanmoins, certaines résines (*e.g.* polyester ou polyuréthane) peuvent au cours de leur décomposition passer par un état intermédiaire, qualifié de sous-produit liquide, qui, à l'inverse de l'état fondu, est irréversible (mécanisme (d)).

Intéressons-nous désormais plus en détail aux mécanismes de décomposition thermique.

Celle-ci intervient dès lors que l'énergie thermique apportée est suffisante pour rompre des liaisons covalentes des chaînes polymériques. Ces chaînes se cassent alors en plusieurs fragments moléculaires composés de différentes espèces chimiques. Chaque fragment ayant une pression de vapeur saturante différente, les molécules les plus légères vont être vaporisées quasi-instantanément après leur création, tandis que les molécules plus lourdes vont rester dans la phase condensée (solide ou liquide) et se décomposer en molécules plus petites qui pourront à leur tour être vaporisées [35]. Cette décomposition en plusieurs étapes rend la compréhension des différents mécanismes impliqués complexe. On peut néanmoins les classer en quatre familles, deux concernant les chaînes principales et deux concernant les groupements latéraux [36].

Le mécanisme le plus courant est la **rupture de liaisons dans la chaîne principale** (*chain scission*). Ces ruptures peuvent avoir lieu en bout de chaîne et entraîner la formation de monomères rapidement évaporés (*end chain scission* ou *unzipping*) ou aléatoirement dans la chaîne (*random chain scission*) et donner lieu à la formation d'oligomères plus résistants thermiquement. De la même façon, les liaisons entre chaîne principale et groupements latéraux peuvent être rompues par des réactions d'**élimination** (*chain stripping*). Suite à ces ruptures, deux mécanismes peuvent intervenir. D'une part, grâce aux espaces laissés libres par les groupements latéraux, des liaisons peuvent se former entre deux chaînes principales. Cette transformation, appelée **réticulation**, joue un rôle important dans la résistance au feu puisqu'elle génère des macromolécules ayant une plus grande masse moléculaire que les chaînes polymériques initialement présentes dans le matériau, et donc plus stables thermiquement. D'autre part, les produits de la réaction d'élimination peuvent réagir pour former une structure cyclique plus riche en carbone que le polymère de base. On parle alors de **cyclisation**.

Bien que la décomposition thermique d'un polymère puisse théoriquement s'effectuer selon un seul de ces mécanismes, elle est généralement la combinaison de plusieurs d'entre eux au fur et à mesure que la température augmente, et aboutit à la formation de nombreux produits de décomposition. Elle peut être considérée comme complète dès lors que tout résidu solide est entièrement vaporisé ou gazéifié. Néanmoins, les températures induites lors d'un incendie sont telles (500 à 1200°C) que la décomposition de certains polymères n'est que partielle. Le principal produit de décomposition est un résidu fortement carboné qualifié de charbon ou de goudron (ou *char* en anglais). Il joue un rôle majeur dans l'évolution du processus de décomposition et donc de la résistance au feu (voir Section 1.3). D'une part, sa formation consomme de l'énergie et limite le déroulement d'autres réactions formant des combustibles. D'autre part, une fois formé à la surface d'un matériau, il peut le protéger d'une flamme et empêcher l'accès de l'oxygène à des zones non dégradées. Levchik propose ainsi de classer les matériaux polymères en trois classes en fonction de la quantité de résidu carboné qu'il forment pendant leur décomposition [37]. On distingue alors :

- Les polymères dont la décomposition thermique s'opère principalement par des réactions de scission de chaîne et dont la majorité des produits sont des gaz : PS, PE, PP, *etc.*
- Les polymères subissant des réactions d'élimination aboutissant à la perte d'atomes d'hydrogènes ou de "petites" molécules et à la formation d'une quantité modérée de *char* : polyester, vinylester, PVC, *etc.*

- Les polymères comportant un fort taux de composés aromatiques (dont la "fusion" est une des étapes générales de la formation du *char* avec la réticulation [38]) et dont la décomposition entraîne la production d'une quantité importante de char : PI, PPS, PEEK, *etc.*

Il serait cependant inexact de considérer qu'un polymère réticulé présente forcément de meilleures propriétés de résistance au feu. Balbanovich *et al.* ont en effet montré que la résistance au feu était non seulement fonction du nombre de liaisons de réticulation mais aussi de leur force [39]. Ainsi, dans le cas du méthyl-méthacrylate, la réticulation ne modifie quasiment pas la température de dégradation car les liaisons sont de faible énergie et facilement rompues par la chaleur [40].

Outre la température, la dégradation thermique d'un matériau est fortement dépendante de l'atmosphère dans laquelle elle s'opère. La présence d'oxygène modifie grandement la cinétique de réaction (en l'accéléralant généralement, même si l'effet inverse est parfois observé [41]) mais elle peut aussi induire la formation de nouveaux produits de réaction qui ne seraient pas observés sous atmosphère inerte [42]. Patel *et al.* ont comparé la décomposition sous atmosphère neutre et sous air du PEEK (Figure 1.3) [43]. Le PEEK fait partie de la 3ème catégorie de polymère selon Levchik et sa décomposition entraîne la formation d'une quantité importante de charbon. Les résultats d'ATG montrent que la décomposition sous atmosphère neutre débute 20°C plus tard comparativement à l'air, mais qu'elle entraîne une perte de masse légèrement plus importante. Dès la fin de sa formation, le *char* commence à se décomposer à une vitesse lente (12% en 300°C<sup>1</sup>). Des résultats similaires obtenus par Yao *et al.* montrent des vitesses de décomposition semblables jusqu'à 1000°C [44]. A l'inverse, en raison de l'oxydation, la décomposition sous air aboutit à la gazéification totale du charbon à 750°C.

**Composites à matrices polymères** La présence de fibres dans une matrice organique influence grandement la décomposition thermique, puisque les fibres présentent une résistance thermique plus élevée que les polymères. Les fibres de verre commencent par exemple à ramollir entre 700 et 1000°C (température de Littelton) [45]. Les fibres de carbone présentent quant à elles une résistance thermique particulièrement élevée, avec une température de sublimation supérieure à 3000°C sous atmosphère inerte. Elles sont cependant très sensibles aux phénomènes d'oxydation. Lorsqu'elles sont soumises à une élévation de température à vitesse constante sous air, leur décomposition thermique est complète à 950°C (Figure 1.4a) [46]. Dans des conditions isothermes, l'oxydation des fibres de carbone est observée dès 500°C et peut aboutir à leur décomposition totale en 3h à 650°C (Figure 1.4b).

Patel *et al.* ont comparé la décomposition du PEEK avec ses composites à base de fibres de verre - V/PEEK - ou de carbone - C/PEEK - (Figure 1.3) [43]. Sous atmosphère inerte, le principale effet de la présence de fibres est de retarder de quelques degrés la décomposition de la matrice, avec une perte de masse légèrement moins importante dans le cas du V/PEEK. Il faut souligner que l'ajout de fibres permet à ces niveaux de température de conserver une part importante de matériau non décomposé (égale à la fraction massique de fibres), capable notamment de supporter des sollicitations mécaniques. Sous air, à l'instar des phénomènes observés sur le PEEK, le charbon subit une oxydation. Une différence entre

---

1. De la masse initiale de polymère, soit environ 30% de la masse initiale de charbon.

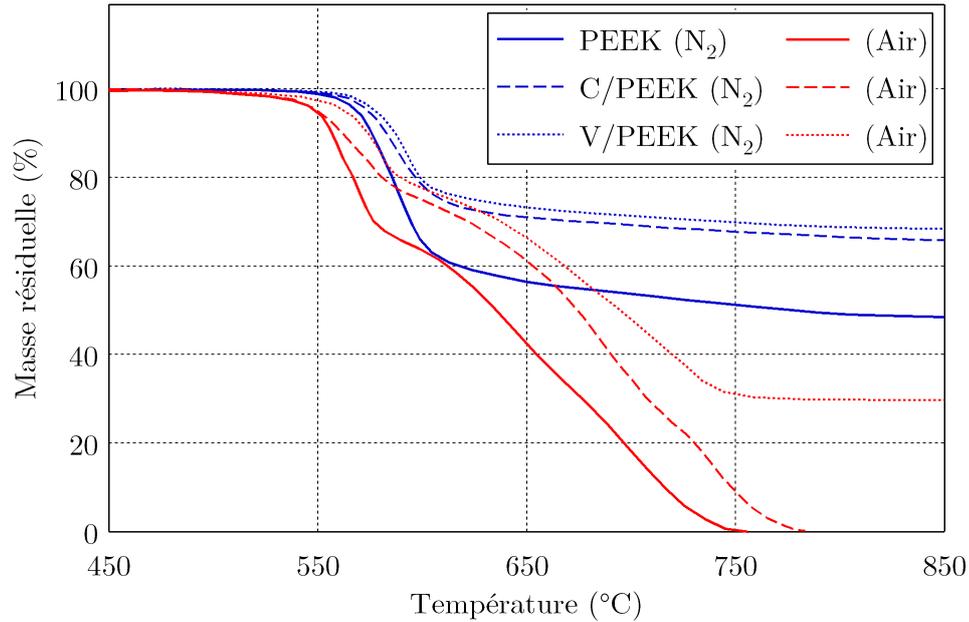


FIGURE 1.3. – Décomposition sous N<sub>2</sub> et sous air du PEEK, C/PEEK et V/PEEK (d'après [43])

le C/PEEK et le V/PEEK plus marquée que sous N<sub>2</sub> est notable. Dans le cas du V/PEEK, après oxydation complète du charbon, la masse du composite n'évolue plus. Dans le cas du C/PEEK, Les fibres de carbone commencent à être oxydées avant même la fin de la l'oxydation du charbon avec pour conséquence un composite entièrement gazéifié dès 775°C.

### 1.2.1.2. Modélisation de la cinétique de décomposition

On appelle modèle de pyrolyse la ou les relation(s) établie(s) entre la température et l'état (ou la cinétique) de décomposition d'un matériau. Sa détermination est très souvent rendue difficile par la complexité de la composition chimique des polymères (différents groupements réactionnels, additifs, charges, *etc.*) qui entraîne un nombre élevé de sous-réactions de décomposition (plusieurs dizaines, voire centaines). Dès lors, il apparaît comme totalement illusoire de reproduire exactement la chimie impliquée dans ce processus. Une des approches les plus courantes consiste à regrouper les produits en fonction de leur état physique. On suppose alors que la décomposition d'un solide S aboutit à la formation d'un résidu solide R et de gaz de décomposition G :



Bien que simplifiée, cette équation peut servir de base à la modélisation d'un grand nombre de réactions de pyrolyse de matériau composite, si tant est que ces dernières s'effectuent en une étape. Le degré d'avancement  $\alpha$  de cette réaction (aussi appelé degré de pyrolyse) est défini de la façon suivante :

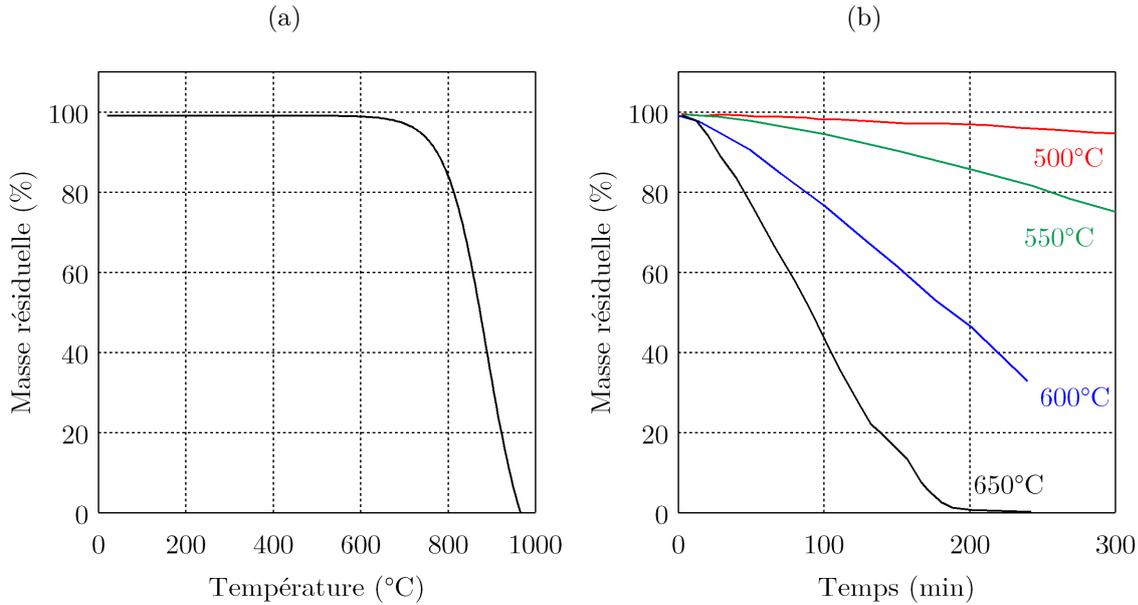


FIGURE 1.4. – **(a)** Evolution de la perte de masse de la fibre de carbone sous  $N_2$  **(b)** Décomposition isotherme sous air de fibres de carbone (d'après [46])

$$\alpha = \frac{m - m_i}{m_i - m_f} \quad (1.4)$$

Avec  $m_i$  la masse initiale de matériau et  $m_f$  la masse résiduelle après décomposition. Dans la littérature, on pose souvent l'hypothèse selon laquelle le taux d'avancement de la pyrolyse est le produit de deux fonctions, une constante de vitesse  $k(T)$  fonction de la température et une fonction de conversion  $f(\alpha)$  dépendante du degré de pyrolyse :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.5)$$

Dans la grande majorité des cas, la constante de vitesse est supposée suivre une loi d'Arrhenius :

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (1.6)$$

Pour établir une loi de pyrolyse, les paramètres  $A$  et  $E$  et  $f(\alpha)$  (parfois appelés triplet cinétique) sont à déterminer. Face à ce problème, il existe deux approches : modélistique ou iso-conversionnelle.

Toutes deux s'appuient sur les données expérimentales issues de deux types d'essais :

- Évolution de  $\alpha(T)$  lors d'une augmentation de la température à vitesses croissantes (cas anisotherme)

- Évolution de  $\alpha(t)$  à température constante (cas isotherme)

**Approche modélistique** L'approche modélistique consiste à considérer *a priori* un modèle cinétique censé être représentatif de la cinétique de pyrolyse et caractérisé par une fonction de conversion  $f(\alpha)$ . Cette dernière peut prendre des formes variées selon le mécanisme modélisé. La liste des principales fonctions de conversions et de leur forme intégrale  $g(\alpha)$  (définie par  $g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ ) est résumée dans la Table 1.1<sup>2</sup>.

TABLE 1.1. – Fonctions de conversion usuelles et leur forme intégrale [48, 49]

Modèle		$f(\alpha)$	$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$
Ordre réactionnel	1 <sup>er</sup> ordre	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
	2 <sup>nd</sup> ordre	$(1 - \alpha)^2$	$-\frac{1}{\alpha-1}$
	Ordre n	$(1 - \alpha)^n$	$\frac{1}{n-1}((1 - \alpha)^{-n} - 1)$
Loi puissance	P=2/3	$\frac{2}{3}\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
	P=2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
	P=n	$n\alpha^{1-1/n}$	$\alpha^{1/n}$
Exponentielle		$\alpha$	$\ln(\alpha)$
Avrami-Erofeev	m=2	$2(1 - \alpha)[\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
	m=3	$3(1 - \alpha)[\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
	m=4	$4(1 - \alpha)[\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Diffusion	1D	$\frac{1}{2\alpha}$	$\alpha^2$
	2D	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$	$\alpha + \ln(1 - \alpha)(1 - \alpha)$
	3D	$2(1 - \alpha)^{2/3} \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^{-1}$	$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2$
Contraction géométrique	2D	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
	3D	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$

L'approche modélistique consiste alors, en connaissant  $f(\alpha)$ , à déterminer les paramètres  $A$  et  $E$  intervenant dans l'équation (1.5). Pour les déterminer dans le cas isotherme, on s'appuie sur l'intégration de l'équation (1.5) :

$$g(\alpha) = k(T_i)t \quad (1.7)$$

Pour un modèle cinétique  $g_j(\alpha)$  considéré, la pente de la courbe  $g_j(\alpha) = f(t)$  correspond alors à la constante de vitesse  $k_j(T_i)$  [50]. L'opération est répétée pour différentes températures  $T_i$ , donnant l'évolution de la constante de vitesse  $k_j$  en fonction de la température. À partir de la forme logarithmique de l'équation (1.6), il est ensuite possible de déterminer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel :

$$\ln k_j(T_i) = -\frac{E_j}{RT_i} + \ln A_j \quad (1.8)$$

2. Pour plus d'explications sur les fondements théoriques de ces différents modèles cinétiques, le lecteur pourra se reporter à [47]

Le triplet cinétique  $(g_j(\alpha), A_j, E_j)$  est alors réinjecté dans l'équation (1.5), permettant ainsi de modéliser la décomposition isotherme. Cette opération peut être répétée pour plusieurs modèles cinétiques  $g_j(\alpha)$ . Par comparaison avec les données expérimentales, le triplet cinétique le plus adapté peut alors être choisi.

Pour déterminer un modèle cinétique dans le cas anisotherme, on s'appuie sur une équation dérivée de l'équation (1.5), adaptée à une variation de température à vitesse constante  $\beta$  :

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (1.9)$$

En supposant  $A$  indépendant de  $T$ , l'équation (1.9) devient :

$$\int_0^{\alpha_f} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \approx \frac{A}{\beta} \int_0^{T_{\alpha_f}} e^{-E_A/RT} dT \quad (1.10)$$

Où  $\alpha_f$  correspond au degré de pyrolyse à la fin de la décomposition thermique et  $T_{\alpha_f}$  est la température correspondante. L'équation (1.10) ne peut être résolue que de façon approchée. Une des méthodes de résolution approchée les plus simples fut proposée par Coats et Redfern [51]. L'approximation utilisée par Coats aboutit à :

$$\ln \left( \frac{g_j(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{A_j R}{\beta E_j} \right) \left( 1 - \frac{2RT}{E_j} \right) - \frac{E_j}{RT} \quad (1.11)$$

Ainsi, les paramètres  $(A_j, E_j)$  associés au modèle  $g_j(\alpha)$  sont déterminés à l'aide du tracé des courbes  $\ln(g_j/T^2) = f(1/T)$ . En réinjectant le triplet cinétique dans l'équation (1.9), le modèle cinétique  $g(\alpha)$  le plus adapté peut être déterminé par comparaison avec les données expérimentales.

De nombreuses critiques furent émises quant à cette approche modélistique [52]. Dans le cas de décomposition anisothermes, plusieurs auteurs ont montré que différents modèles cinétiques pouvaient représenter correctement les données expérimentales, avec des valeurs de  $A$  et  $E$  très différentes, laissant planer un doute quant au sens physique de ces paramètres [53]<sup>3</sup>.

La variété des couples  $(E, A)$  permettant de modéliser correctement la décomposition anisotherme avec l'approche modélistique peut s'expliquer du fait de la variation simultanée de  $f(\alpha)$  et  $k(T)$ , contrairement à une dégradation isotherme où  $k(T)$  est constant. La variation de  $f(\alpha)$  avec  $\alpha$  étant moins importante que la variation de  $k(T)$  avec  $T$ , les éventuelles erreurs sur la fonction de conversion peuvent être compensées par des erreurs sur la constante de vitesse [50]. Cette flexibilité mathématique entraîne un grand nombre de fonctions de conversion pouvant reproduire correctement la décomposition anisotherme. Pour les mêmes raisons, le nombre de modèles cinétiques pouvant reproduire une décomposition isotherme est beaucoup plus réduit. Preuve en est, les triplets cinétiques calculés en se basant sur des données anisothermes ne permettent généralement pas de modéliser correctement la décomposition isotherme [50].

3. Si plusieurs modèles sont équivalents d'un point de vue statistique, une analyse chimique du processus de décomposition peut permettre de déterminer le seul modèle "chimiquement correct" [54]

La limite majeure de ces méthodes modélistiques résulte donc de la détermination de 3 paramètres interdépendants. La moindre erreur sur un des paramètres se répercute ainsi forcément sur les deux autres. Afin d'éviter la propagation d'erreurs, une des solutions consiste à déterminer un paramètre séparément avec le plus de précision possible. Pour cela, à l'inverse de l'approche modélistique, l'approche isoconversionnelle propose de calculer l'énergie d'activation des mécanismes de décomposition sans considérer de schéma réactionnel précis [55]. Pour cela, elle s'appuie sur la détermination de températures caractéristiques  $T_{\alpha i}$  (ou de temps  $t_{\alpha i}$ ) correspondant à un taux de conversion  $\alpha$  donné (d'où le terme isoconversionnel), mesuré lors d'essais réalisées à différentes vitesses de chauffe  $\beta_i$  (ou températures  $T_i$ ). Les paramètres ainsi déterminés dépendent de l'avancement de la décomposition. Ils sont notés par la suite avec un indice  $\alpha$  pour être différenciés avec les paramètres issus de l'approche modélistique.

**Approche iso-conversionnelle** Depuis les années 50 et 60, un nombre considérable de méthodes iso-conversionnelles ont été développées. Parce qu'elles sont généralement basées sur les mêmes hypothèses de départ, il est parfois difficile de les distinguer. Dans ce but, Starink proposa une classification en deux grandes familles, chacune composée de deux sous-familles [56].

Le premier groupe de méthode, appelé méthodes de type A par Starink (ou *rate-isoconversion methods* en anglais), ne cherche pas à résoudre l'équation différentielle (1.9) mais uniquement à la transformer pour déterminer  $E$ . Friedman initia ces méthodes en 1965 [57]. Le logarithme de l'équation (1.9) donne :

$$\ln \left( \beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = -\frac{E_\alpha}{RT} + \ln (A_\alpha f(\alpha)) \quad (1.12)$$

Soit une équation de la forme :

$$Y = \frac{C}{T} + D \quad (1.13)$$

Ainsi, pour un  $\alpha$  donné, le tracé de  $\ln \left( \beta \frac{d\alpha}{dT} \right)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  donne une droite de pente  $-\frac{E_\alpha}{R}$ . Le tracé de ces courbes pour différentes valeurs de  $\alpha$  permet ainsi de connaître l'évolution de l'énergie d'activation au cours de la pyrolyse.

A l'inverse des méthodes présentées dans le paragraphe suivant, les méthodes de type A présentent l'avantage de ne réaliser aucune approximation mathématique. Cependant, elles nécessitent la mesure d'une grandeur souvent bruitée (vitesse de décomposition par exemple) pour des valeurs de  $\alpha$  données, introduisant une source d'erreur propre à ces méthodes.

Les méthodes de type B (ou *p(y)-isoconversion methods*) visent quant à elles à résoudre l'équation (1.10). En supposant  $E$  indépendante de  $T$ , cette dernière peut être résumée ainsi [52] :

$$g(\alpha) = \frac{A_\alpha E_\alpha}{\beta R} \int_{x_\alpha}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad (1.14)$$

Avec  $x = E/RT$  et  $x_\alpha = E/RT_\alpha$  correspondant à un degré de décomposition  $\alpha$ . L'intégrale contenue dans cette équation est régulièrement notée  $p(x)$  dans la littérature, d'où le nom donné par Starink à cette famille de méthodes. Cette équation ne peut être résolue de façon exacte<sup>4</sup> et les différentes méthodes se distinguent par les approximations qui sont faites pour calculer  $p(x)$ . Parmi les plus utilisées dans la littérature, on retrouve les approximations de la forme [59] :

$$p(x) \approx \frac{\exp(-Cx + D_1)}{x^n} \quad (1.15)$$

La plus connue des approximations décrites par l'équation (1.15)<sup>5</sup> est celle de Doyle car il fut le premier à démontrer la quasi-linéarité de  $\log(p(x))$  pour  $20 < x < 60$  [62].

Pour une valeur de  $\alpha$  fixe ( $g(\alpha) = cste \forall \beta_i$ ), l'introduction de cette forme de valeur approchée de  $p(x)$  dans l'équation (1.14) aboutit à :

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha_i}^n}\right) = -C \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} + D_2 \quad (1.16)$$

Ainsi, les approximations décrites dans l'équation (1.15) donnent lieu aux méthodes dites  $B_n$  (d'après [56]) ou méthodes directes. L'évolution de l'énergie d'activation au cours de la thermolyse est déterminée en calculant la pente de la courbe  $Z = f(\beta)$ , où  $Z$  est un paramètre de  $T_\alpha$  et  $\beta$ .

La plus connue de ces méthodes est celle d'Ozawa-Flynn-Wall, ou modèle OFW<sup>6</sup> qui se base sur l'approximation de Doyle [62]. Bien qu'étant la plus connue, cette méthode est loin d'être la plus précise car l'erreur relative sur  $p(x)$  dépasse 10% pour  $p(x) < 25$  ou  $p(x) > 55$  [56]. Afin de confirmer la validité de cette méthode pour un mécanisme de dégradation particulier, il convient de vérifier la plage de valeurs de  $E/RT$  après calcul. Il est aussi possible d'utiliser des valeurs approchées de  $p(x)$  de degré supérieur ou d'autres formes de  $p(x)$  [65, 66]. D'autres méthodes furent proposées, telles que des procédures itératives (méthodes  $B_k(it)$  [56]) ou celles basées sur l'évolution de  $T_p$ <sup>7</sup> avec  $\beta$  (méthode de Kissinger [67, 68]). Toutes nécessitent des approximations sur  $p(x)$ .

4. Comme le rappella Flynn, parmi les différentes formes de  $k(T)$  qui furent développées au XIXème siècle, la relation d'Arrhenius reçut une attention particulière en raison de sa simplicité d'utilisation pour les conditions isothermes (largement plus répandues à cette époque pour des raisons de protocole expérimental) [58]. C'est pourquoi une des seules relations ne pouvant être résolue exactement dans des conditions anisothermes est aujourd'hui la plus utilisée.

5. Les triplets ( $C = 1; D = 0; n = 2$ ) et ( $C = -1,052; D = -5.330; n = 0$ ) donnent respectivement les approximations de Murray et White [60] ou [61] et de Doyle [62].

6. Ozawa publia la méthode en 1965, Flynn et Wall en proposèrent une version très proche quelques mois plus tard [63, 64].

7. Température pour laquelle la vitesse de décomposition est maximale

A noter que comme pour l'approche modélistique, il est aussi possible de déterminer l'évolution de l'énergie d'activation par des méthodes isoconversionnelles en condition isotherme. Pour cela, il suffit de combiner les équations (1.7) et (1.8) [50] :

$$\ln(t_{\alpha i}) = \frac{E_{\alpha}}{RT_i} - \ln\left(\frac{A_{\alpha}}{g(\alpha)}\right) \quad (1.17)$$

**La détermination des autres paramètres dans l'approche isoconversionnelle** Une fois l'énergie d'activation déterminée par les méthodes isoconversionnelles, différentes approches sont proposées dans la littérature.

Le premier cas de figure consiste à choisir une fonction de conversion (très souvent de la forme  $(1 - \alpha)^n$ ) et déterminer le(s) paramètre(s)  $A$  (et  $n$  si nécessaire) permettant de représenter les données expérimentales<sup>8</sup>. Cette approche présente cependant les mêmes limites que celles évoquées pour l'approche modélistique (multitude de modèles possibles pour les données anisothermes), à ceci près qu'un des 2 paramètres contenus dans la constante de vitesse  $k(T)$  est déjà déterminé. Cette approche mi-isoconversionnelle, mi-modélistique est notamment illustrée par la norme ASTM E698 qui préconise l'utilisation de la méthode de Kissinger pour déterminer  $E$  puis de poser l'hypothèse d'une cinétique de décomposition d'ordre 1 ( $f(\alpha) = 1 - \alpha$ ).

Plutôt que de choisir "arbitrairement" la fonction de conversion, il est aussi possible de trouver celle correspondant le mieux aux données expérimentales en mettant en place l'approche modélistique sur des données isothermes (réputées pour être moins "flexible" mathématiquement parlant que sur les données anisothermes). Cette approche a notamment été utilisée par Day pour modéliser la décomposition du PPS [49].

Toutes les approches présentées jusqu'ici nécessitent cependant, à un moment ou à un autre, le choix ou la détermination d'une fonction de conversion. Or, il est aussi possible de déterminer l'évolution de la décomposition thermique sans présupposer d'un quelconque modèle cinétique. En effet, Vyazovkin a montré que la seule connaissance de l'évolution de  $E_{\alpha}$  permettait de déduire l'évolution de la décomposition à une température  $T_i$  [50] :

$$t_{\alpha} = \frac{\int_0^{T_{\alpha}} \exp(-E_{\alpha}/RT) dT}{\beta \exp(-E_{\alpha}/RT_i)} \quad (1.18)$$

Cette dernière méthode présente la particularité de faire abstraction de tout modèle cinétique. Elle n'est cependant pas applicable à des conditions anisothermes.

### 1.2.1.3. Cas du PPS et du C/PPS

**Mécanismes chimiques** La décomposition anisotherme du PPS a été étudiée par différents auteurs. Elle débute entre 450 et 500°C (en fonction de la vitesse de chauffe considérée) et entraîne dans un premier temps, une perte de masse variant entre 45 et 65% selon le PPS

8. Un exemple de résolution pour les fonctions de type  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$  est présenté par Bai *et al.* dans [69].

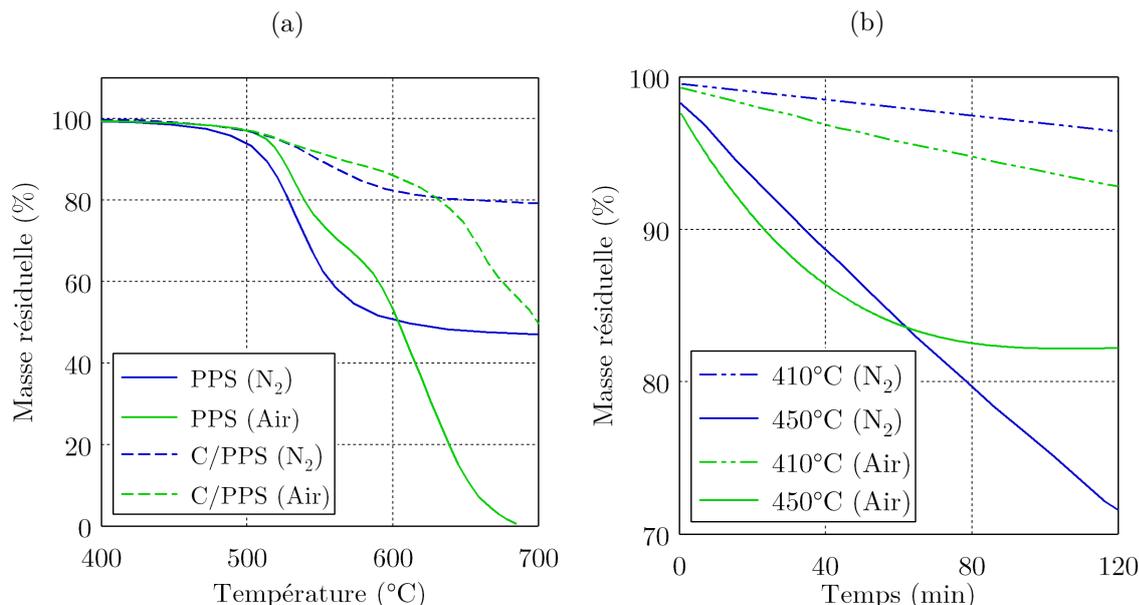


FIGURE 1.5. – (a) Décomposition anisotherme du PPS et du C/PPS (b) Décomposition isotherme du PPS (d'après [41])

considéré (Figure 1.5a). Les mécanismes chimiques de cette décomposition ont été étudiés grâce à différentes techniques de caractérisation : Py-SM<sup>9</sup> [70], Py-CG-SM<sup>10</sup> [71], couplage Py-CG-SM et TGA-SM [72], *etc.*. Toutes les études ne s'accordent pas sur la chronologie des mécanismes chimiques (probablement à cause des différentes formulations de la résine PPS). Néanmoins la décomposition semble être une compétition entre dépolymérisation et rupture aléatoire de chaînes aboutissant respectivement à la formation d'une part de benzenethiol et d'autre part de sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S, disulfure de carbone CS<sub>2</sub> et de benzène [72, 73]. Des réactions de cyclisation entre différents produits de décomposition aboutissent ensuite à la formation d'un résidu carboné [70]. Ce dernier, à l'instar de ce qui est observé lors de la décomposition du PEEK, subit ensuite une décomposition thermique lente qui aboutit à une perte de masse relativement faible. Cette observation n'est vraie que pour des décompositions sous atmosphère inerte. Sous air, le charbon subit une oxydation entraînant sa complète volatilisation avant 800°C.

La première étape de la pyrolyse est quant à elle relativement peu influencée par l'atmosphère [74]. Néanmoins, des mécanismes de réticulation sous air, qui interviennent en dessous de  $T_{d_0}$ <sup>11</sup> [75], peuvent augmenter la résistance thermique du PPS et retarder le début de sa décomposition. Ce phénomène a notamment été mis en évidence par Ma *et al.* [41]. L'étude de la décomposition isotherme entre 410 et 470°C révèle en effet qu'à partir de 440°C, la perte de masse au bout de 2h est plus élevée sous N<sub>2</sub> que sous air (Figure 1.5b). Ce résultat permet d'expliquer pourquoi, en ATG (conditions anisothermes), la perte de

9. Pyrolyse - Spectrométrie de masse

10. Py-SM + Chromatographie en phase gazeuse

11. Température de début de décomposition. Elle est souvent définie comme la température correspondant à une perte de masse de 5%.

masse débute plus tard sous air (Figure 1.5a). A noter que l'inflexion dans la perte de masse sous air, caractéristique d'un nouveau mécanisme (ici l'oxydation), est observée vers 75% soit bien avant la fin de la pyrolyse sous atmosphère neutre, suggérant une superposition des deux mécanismes.

**Cinétique de décomposition** La cinétique de décomposition a été modélisée à l'aide des différentes méthodes décrites dans la Section 1.2.1.2. Le Tableau 1.2 résume les différents triplets cinétiques utilisés dans la littérature pour modéliser la décomposition du PPS et les méthodes avec lesquelles ils ont été obtenus. L'énergie d'activation se situe majoritairement entre 150 et 200 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est sensiblement la même, qu'il s'agisse d'une décomposition isotherme ou anisotherme. Si la fonction de conversion du premier ordre  $f(\alpha) = (1 - \alpha)$  a souvent été utilisée pour modéliser la décomposition anisotherme du PPS [49, 76], l'étude de la décomposition isotherme du PPS par Day *et al.* [49] a montré que ce sont les modèles de contraction géométrique (voir Tableau 1.1) qui permettaient de reproduire au mieux les résultats expérimentaux.

TABLE 1.2. – Triplets cinétiques utilisés dans la littérature pour modéliser la décomposition thermique du PPS

Matériau	Méthode	$\alpha$	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log A (min <sup>-1</sup> )	$f(\alpha)$
<i>Anisotherme</i>					
Ryton [49]	Kissinger	-	162		
	OWF	0,1	183	14,1	$(1 - \alpha)$
Ryton [76]	Kissinger		168	10,3	$(1 - \alpha)$
	OWF	N.D.	155	9,4	$(1 - \alpha)$
Forton [49]	Kissinger		178		
	OWF	0,1	174	13,3	$(1 - \alpha)$
Forton [76]	Kissinger		192	10,9	$(1 - \alpha)$
	OWF	N.D.	150	9,0	$(1 - \alpha)$
[77]	Friedman	0,1	302		
	Friedman	0,1	292		
<i>Isotherme</i>					
Ryton [49]			166	10,4	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
	Équation 1.8		180	10,7	
Forton [49]			145	8,7	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
	Équation 1.8		148	7,8	

## 1.2.2. Dégradation thermique

### 1.2.2.1. Propriétés thermo-physiques

Pour décrire le transfert de chaleur au sein d'un matériau, deux grandeurs sont principalement utilisées. La conductivité thermique  $\lambda$  décrit la capacité du matériau à conduire la chaleur en régime permanent tandis que la diffusivité thermique  $a (= \frac{\lambda}{\rho c_p})$  caractérise la conduction en régime transitoire, c'est à dire la vitesse à laquelle il réagit à un changement

de température. Cette partie se concentre sur la définition de ces propriétés et sur la description de leur évolution en fonction de la température pour les matériaux composites. Pour caractériser complètement le comportement d'un matériau soumis à un flux rayonnant, il est aussi nécessaire de caractériser les interactions du matériau avec rayonnement. Le dernier paragraphe s'intéressera à ces propriétés.

**Coefficient de conductivité thermique** Les matériaux composites présentent généralement une conductivité anisotrope. Ce phénomène est particulièrement marqué dans le cas des composites à base de fibres de carbone, qui présentent un coefficient de conductivité thermique au moins dix fois plus élevé dans la direction axiale que dans la direction radiale (aux alentours de  $100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  contre  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la fibre T300 [78]). Ce phénomène s'explique par la méthode de fabrication des fibres qui induit une forte anisotropie (mise sous tension pendant la première étape d'oxydation du précurseur et carbonisation/graphitisation entraînant la réorientation des plans d'atomes) [79]. L'anisotropie est beaucoup moins importante dans les fibres de verre. La conductivité thermique des matrices polymères est quant à elle isotrope mais beaucoup plus faible. Elle varie entre  $0,1$  et  $0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à température ambiante [21]. Dans la littérature, on trouve des valeurs variant entre  $0,19$  et  $0,29 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le PPS [80].

La mesure de la conductivité thermique des matrices et des matériaux composites peut être réalisée par différentes méthodes, qualifiées de stationnaires (mesure directe de  $\lambda$ ) ou d'instantanées (mesure de la diffusivité thermique  $a$ ) : plaque chaude gardée<sup>12</sup>, fil chaud, disque de Lee, *etc.* Dans certains cas, ces méthodes sont limitées quant à leur plage de température d'utilisation ou inadaptées pour étudier les constituants du matériau composite et/ou le matériau lui-même. Dès lors, il peut être nécessaire d'utiliser des modèles analytiques afin de prédire la conductivité thermique du matériau composite en fonction de ses constituants (ou inversement) et de son évolution en fonction de la température.

La mesure expérimentale de la conductivité thermique à haute température des matrices polymères est rendue difficile en raison de leur ramollissement ou de leur fusion. Pour ces raisons, on trouve rarement des valeurs dépassant  $150^\circ\text{C}$  dans la littérature. Pour les polymères amorphes, la tendance générale est la suivante : une augmentation de  $\lambda$  (voire un plateau) jusqu'à  $T_g$  suivie d'une chute pour les températures plus élevées [81]. En assimilant les liaisons covalentes et de Van der Waals d'un polymère amorphe à un réseau de résistances thermiques (avec les liaisons électrostatiques beaucoup plus résistives), Eiermann a montré que l'inflexion lors de la transition vitreuse était due à l'augmentation du volume spécifique, entraînant une augmentation de l'espace entre atomes et donc de la résistance thermique [82]<sup>13</sup>. Pour les polymères semi-cristallins, il est plus difficile de tirer une tendance générale. Si la phase amorphe présente le même comportement que celui décrit précédemment, certaines phases cristallines voient leur conductivité thermique baisser avec la température (cas du PE) tandis que l'inverse est observé pour d'autres polymères (cas du PET) [82].

L'évolution de la conductivité thermique des fibres de carbone a été assez peu étudiée dans la littérature sur les plages de températures caractéristiques d'un feu. Pradère *et al.* ont

---

12. Cette méthode a été utilisée dans cette étude. Son principe est présenté dans le Chapitre 2

13. Dans la même étude, Eiermann démontra d'ailleurs un lien entre conductivité et dilatation thermique

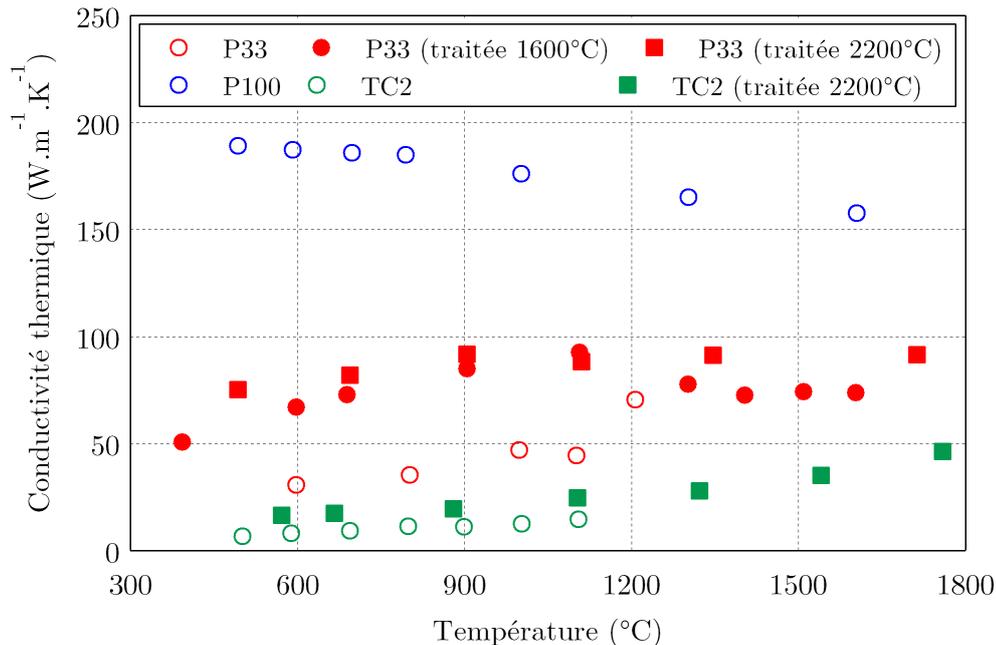


FIGURE 1.6. – Evolution du coefficient de conductivité thermique axiale de différentes fibres de carbones ex-PAN (d'après [83])

montré que  $\lambda$  augmentait linéairement de façon continue pour les fibres non graphitisées (dans lesquelles les plans de graphène sont partiellement désorientés) et uniquement jusqu'à la température de traitement pour les fibres préalablement graphitisées (Figure 1.6) [83]. Au-delà,  $\lambda$  peut tendre vers une valeur asymptotique ou diminuer. D'autres fibres peuvent quant à elle présenter une conductivité thermique qui diminue avec la température (fibre P100, Figure 1.6). Il est donc difficile de tirer des conclusions générales quant à l'évolution de la conductivité thermique des fibres de carbone avec la température.

L'étude de la conductivité thermique des matériaux composites à des températures caractéristiques d'un feu a été largement plus documentée dans la littérature. Contrairement à la capacité thermique qui est une grandeur massique (voir paragraphe suivant), la conductivité thermique d'un matériau composite dépend de la direction considérée et de la présence de porosités. Dans la direction axiale des fibres, il est communément admis que la conductivité thermique du matériau composite  $\lambda_c^{ax}$  peut être modélisée par une loi des mélanges parallèle :

$$\lambda_c^{ax} = \lambda_m V_m + \lambda_f^{ax} (1 - V_m) \quad (1.19)$$

Puisque l'évolution de la conductivité des constituants est parfois difficile à caractériser, la plupart des auteurs utilisent une loi linéaire jusqu'à la température de début de la décomposition thermique  $T_{d,o}$  pour modéliser l'évolution de  $\lambda_c^{ax}$  avec la température. La conductivité du matériau dégradé en fonction de la température est quant à elle modélisée de façon empirique par un polynôme du 3ème degré [84, 85]. Pour le matériau en cours de décomposition, une loi des mélanges entre composite vierge et dégradé, basée sur le degré

de pyrolyse (Équation (1.4)) est souvent utilisée [86]

Dans la direction de l'épaisseur (faisant intervenir la conductivité radiale des fibres), la question de la conduction thermique est plus complexe. La loi de mélange en série (Équation (1.20)) permet de définir une valeur en dessous de laquelle ne peut se situer la conductivité thermique dans l'épaisseur du matériau composite  $\lambda_c^z$  :

$$\lambda_c^{série} = \frac{\lambda_f^{rad} \lambda_m}{\lambda_f^{rad} V_m + \lambda_m (1 - V_m)} \quad (1.20)$$

Si  $\lambda_c^z$  est généralement assez proche de  $\lambda_c^{série}$ , cette loi n'est pas toujours valable. Il existe dans la littérature de nombreux modèles permettant d'estimer la conductivité d'un matériau composite en fonction de la forme de ses constituants, du type de tissage, *etc.* [87].

L'évolution de la conductivité thermique dans l'épaisseur avec la température est très dépendante du matériau. Pour certains composites tels que les carbone/phénolique [84] ou verre / vinylester [88, 89],  $\lambda_c^z$  évolue de façon linéaire jusqu'au début de la décomposition thermique. Pour d'autres matériaux comme le C/PEKK ou le C/Epoxy, une diminution de  $\lambda_c^z$  est observée dès  $T > T_g$  [90]. L'étendue de la pyrolyse (perte de masse), l'apparition de porosités qui en résulte et le type de fibre vont entraîner différentes évolutions au cours de la décomposition thermique. Pour les composites à base de fibre de verre, une chute de  $\lambda_c^z$  diminue au cours de la pyrolyse puis augmente dès lors que le matériau est entièrement décomposé (Figure 1.7) [89, 91]. Pour des matériaux à base de fibres de carbone, une augmentation dès le début de la décomposition thermique a été observée [84, 90].

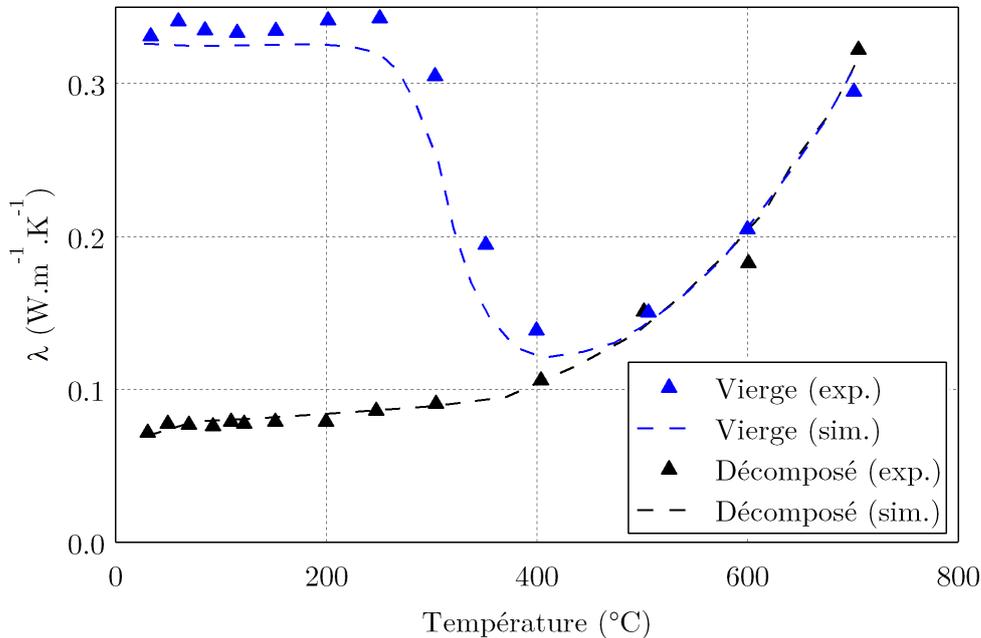


FIGURE 1.7. – Influence de l'état de décomposition sur la conductivité thermique dans l'épaisseur d'un composite verre/vinylester (d'après [89])

**Propriétés thermodynamiques** Élever la température d'un solide de  $T_1$  à  $T_2$  nécessite l'apport d'une énergie  $Q$  qui dépend du matériau considéré. Pour les plages de températures sur lesquelles le matériau ne subit pas de changement d'état,  $Q$  peut être calculée de la façon suivante :

$$Q = mc_p(T_2 - T_1) \quad (1.21)$$

Où  $c_p$  est la capacité thermique massique du matériau et décrit l'énergie nécessaire à élever d'un degré une masse unitaire de matériau. Expérimentalement, elle est classiquement déterminée par un essai de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). On distingue les DSC à compensation de puissance des DSC à flux de chaleur [92]. Avec la première technique, l'échantillon de matériau à tester et une référence sont placés dans deux fours différents et chauffés à la même vitesse  $dT/dt$ . Pour assurer la même vitesse de chauffe, une puissance calorifique  $dQ/dt$  différente de celle fournie à la référence doit être fournie à l'échantillon étant donnée la différence de capacité thermique entre les deux. Avec la seconde technique, l'échantillon et la référence sont placés dans le même four et soumis au même flux de chaleur  $dQ/dt$ , entraînant une élévation de température  $dT/dt$  différente pour chacun des deux. L'évolution de la température de l'échantillon est ensuite convertie en une puissance calorifique. La capacité thermique massique  $c_p$  est alors calculée de la façon suivante :

$$c_p = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ/dt}{dT/dt} \right) \quad (1.22)$$

Lorsque le matériau subit une transformation de phase opérant sur plusieurs degrés (une fusion par exemple), l'énergie  $Q$  fournie par la DSC englobe la chaleur sensible (nécessaire à l'augmentation de la température) et l'enthalpie de transformation. La grandeur calculée grâce à l'équation (1.22) correspond alors à une capacité thermique dite apparente  $c_{p_{app}}$  [93]. Quand le matériau subit une décomposition thermique, synonyme de perte de masse, le calcul de  $c_{p_{app}}$  nécessite la détermination préalable de la perte de masse dans les mêmes conditions [94] ou l'utilisation d'un appareil permettant la mesure simultanée de  $m$  et  $Q$  [95]. Si la notion de capacité thermique apparente est particulièrement utile pour simplifier certains modèles thermiques (voir Section 1.4.1), elle n'est pas parfaitement rigoureuse du point de vue thermodynamique. De plus, la vitesse de combustion d'un matériau étant particulièrement dépendante de ses enthalpies de réaction, la connaissance distincte de ces dernières peut être nécessaire à la modélisation du comportement au feu [96]. Dans ce contexte, la notion de chaleur latente de gazéification  $L_g$ , qui correspond à l'énergie nécessaire pour vaporiser un solide dans des conditions standards de pression et de température, peut être utilisée [97] :

$$L_g = \int_{T_0}^{T_d} c_{p_v} dT + \Delta h_{fus} + \Delta h_{dis} + \Delta h_{vap} \quad (1.23)$$

Le premier terme à droite représente la chaleur sensible ; les trois termes suivants correspondent respectivement aux chaleurs latentes (ou enthalpie) de fusion, de dissociation chimique (rupture des liaisons) et de vaporisation des produits de décomposition. Ces deux derniers termes étant particulièrement difficiles à déterminer séparément, ils peuvent être regroupés dans un seul terme, l'enthalpie de volatilisation [98], qu'on peut aussi retrouver dans la littérature sous le terme d'enthalpie de pyrolyse dans le cas d'un matériau pro-

duisant du char [96]<sup>14</sup>.  $L_g$  représente ainsi l'enthalpie de gazéification par unité de masse de carburant.  $h_g$  représente quant à lui l'enthalpie de gazéification par unité de masse de solide. Les deux sont liés par l'équation suivante :

$$L_g = \frac{h_g}{1 - \mu} \quad (1.24)$$

Avec  $\mu$  la fraction massique de résidu solide après pyrolyse. En pratique,  $L_g$  ou  $h_g$  sont rarement calculés à partir de l'équation (1.23). Des expériences de gazéifications sous différents flux thermiques sont généralement préférées car elles permettent de tracer une courbe dont la pente est  $L_g$  (flux massique en régime permanent en fonction du flux thermique imposé) [99].

Lyon et Stoliarov ont recensé ces différentes grandeurs thermodynamiques pour de nombreux polymères [80, 100, 101]. La capacité thermique massique de la plupart des polymères varie entre 900 et 2000 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à température ambiante. Dans le cas du PPS, elle est estimée à 1020 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [80]. Pour les fibres T300 utilisées dans cette étude, elle est estimée à 800 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> par le fournisseur. La capacité thermique d'un matériau composite peut quant à elle être calculée à l'aide d'une loi des mélanges entre ses constituants, puisqu'elle ne dépend ni de leur orientation, ni de leur répartition.

Pour traduire l'évolution de  $c_p$  en fonction de la température, il a été montré que la capacité thermique des constituants est proportionnelle à  $T^3$  jusqu'à une température spécifique (dite de Debye ou d'Einstein) au-delà de laquelle elle évolue de façon linéaire (loi de Dulong-Petit) [69]. Pour les matériaux polymères, la température de Debye est généralement inférieure à la température ambiante. Pour les des fibres de carbonées, elle se situe entre 700 et 1200°C [83, 102, 103]. En comparant l'évolution de la capacité thermique de différents polymères, Stoliarov a montré qu'entre  $T_0$  et  $T_d$ ,  $dc/dT$  était relativement peu dépendante du matériau [97]. Ainsi la valeur de 4,4 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup> permet d'estimer avec 10% de précision l'évolution de  $c_p$  jusqu'à  $T_d$ . Avec cette approche, la valeur de  $c_p$  du PPS juste avant sa décomposition peut être estimée à 3310 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

La question des enthalpies de changement d'état est relativement plus complexe. Il est en effet très difficile de présenter des tendances générales car les valeurs dépendent de nombreux paramètres. L'enthalpie de fusion par exemple est extrêmement dépendante du taux de cristallinité. Pour le PPS, on retrouve dans la littérature les valeurs de 45 J.g<sup>-1</sup> [104] ou de 70 J.g<sup>-1</sup> [105]. Les enthalpies de décomposition des matériaux composites présentent des valeurs encore plus dispersées. Lattimer observe par exemple une capacité thermique apparente multipliée par trois lors de la décomposition thermique d'un composite verre/vinylester [106], tandis que Bai montre qu'elle n'est multipliée que par 1,5 dans le cas d'un verre/polyester [107]. L'enthalpie de décomposition du PPS a été quantifiée par Atreya à 180 kJ.kg<sup>-1</sup> [105]. Son enthalpie de gazéification par unité de masse de carburant  $L_g$  a été estimée à 3800 kJ.kg<sup>-1</sup> par Lyon [80].

**Masse volumique et coefficient de dilatation thermique** La masse volumique et le coefficient de dilatation thermique sont deux propriétés essentielles permettant de caractériser le

14. Ces deux termes sont proposés par Lautenberger pour décrire des décompositions se déroulant en une étape. Lorsqu'elles font intervenir plusieurs réactions, on peut utiliser le terme d'enthalpie de réaction

comportement thermo-mécanique d'un matériau composite. La première intervient dans le calcul de la réponse thermique (Paragraphe 1.4.1) et la seconde dans la réponse mécanique (Paragraphe 1.3.3.2).

Le coefficient de dilatation thermique spécifique peut être défini ainsi :

$$\alpha_s(T) = \frac{\beta(T) - \beta(T_0)}{\beta(T_0)} \quad (1.25)$$

$\beta$  peut représenter le volume (d'un matériau isotrope), la longueur ou le rayon d'une fibre. En effet, en raison de son comportement anisotrope, la fibre se dilate différemment dans les directions axiale et radiale.

L'évolution de  $\alpha_s(T)$  a été mesurée pour différentes fibres de carbone par Pradère *et al.* (Figure 1.8a). Tandis que la dilatation radiale suit une évolution légèrement non linéaire avec la température (évolution classiquement observée pour de nombreux matériaux), la dilatation longitudinale commence par diminuer et ne redevient positive qu'à partir d'une certaine température (entre 200 et 900°C selon les fibres) [102,103]. Ce phénomène provient d'une compétition entre la dilatation axiale du réseau cristallin qui induit une contraction radiale par effet Poisson et la dilatation radiale thermique au sein des plans de carbone [108].

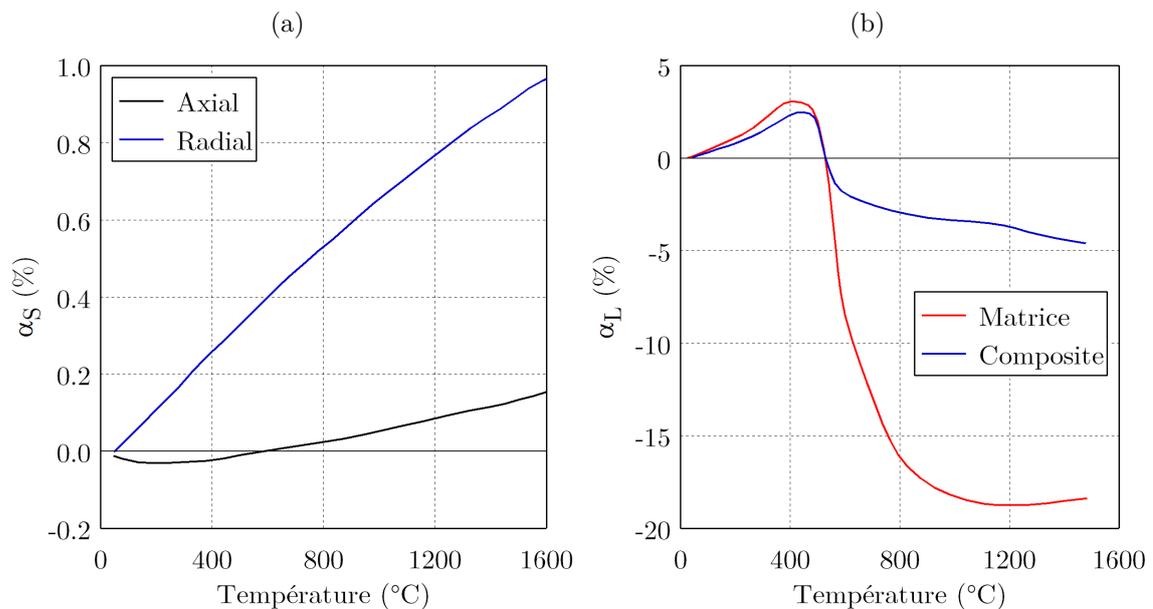


FIGURE 1.8. – Évolution du coefficient de dilatation spécifique (a) d'une fibre de carbone (d'après [83,103]) (b) d'une matrice organique et d'un composite à base de fibres de carbone, dans la direction des fibres (d'après [109])

Néanmoins, sur les plages de températures caractéristiques d'un feu (0-1200°C), la dilatation thermique des matériaux composites est principalement pilotée par la dilatation de la matrice. Cette dernière évolue d'abord de façon linéaire jusqu'à la température de décomposition (avec une rupture de pente lors de la transition vitreuse et un saut lors de la fusion). Lors de la pyrolyse, l'évolution de dilatation dépend alors fortement de la matrice.

Tandis que Schulte-Fischedick *et al.* ont observé une forte contraction sur un composite C/XP60<sup>15</sup> (Figure 1.8b), d'autres études montrent une forte augmentation du volume au début de la pyrolyse (liée à l'augmentation de la pression interne) [110]. Toutes les études s'accordent cependant sur le fait que la fin de la pyrolyse et la dégradation/décomposition thermique du résidu carboné et des fibres s'accompagnent d'une contraction [111].

En ce qui concerne la masse volumique, il est généralement admis dans les études sur le comportement au feu qu'elle suit la même évolution que la masse de l'échantillon en TGA (les effets de dilatation sont alors négligés).

**Coefficient d'émissivité** Lorsqu'un corps reçoit un flux rayonnant, il peut le réfléchir, l'absorber ou bien le transmettre. Ces possibilités sont respectivement caractérisées par la réflectivité  $\rho$ , l'absorptivité  $\alpha$  et la transmissivité  $t$  du matériau et sont liées par la formule suivante :

$$\rho + \alpha + t = 1 \quad (1.26)$$

On appelle *corps noir*, un corps qui absorberait tout le rayonnement électromagnétique auquel il serait soumis sans en réfléchir ou en transmettre. Dans ce cas,  $\alpha = 1$ . En pratique, les corps noirs n'existent pas, et les matériaux n'absorbent qu'une partie du flux rayonnant auxquels ils sont soumis ( $\alpha \neq 1$ ). On distingue alors les corps *opaques*, qui ne transmettent pas ( $\alpha + \rho = 1$ ), des corps (*semi-*)*transparentes* qui peuvent réfléchir et transmettre une partie du flux rayonnant (comportement caractérisé par l'équation (1.26)). Les trois propriétés qui décrivent les interactions du matériau avec un rayonnement électromagnétique peuvent dépendre de la longueur d'onde de ce rayonnement. Si ce n'est pas le cas, on parle de *corps gris*.

L'émissivité  $\varepsilon$  (ou  $\varepsilon_\lambda$  pour les corps non gris), décrit quant à elle la capacité d'un corps à émettre un rayonnement. D'après la loi de Stefan-Boltzmann, un corps porté à une température  $T$  émet un flux rayonnant  $q_r''$  décrit par la formule suivante :

$$q_r'' = \varepsilon \sigma T^4 \quad (1.27)$$

Avec  $\sigma = 5,670.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ , la constante de Stefan-Boltzmann. Pour les corps noirs et gris, on pose généralement l'hypothèse selon laquelle  $\varepsilon = \alpha$ . Ainsi, l'émissivité peut être vue comme le rapport entre le flux rayonné par le corps considéré et le flux que rayonnerait un corps noir dans les mêmes conditions. L'absorptivité et l'émissivité sont deux propriétés particulièrement importantes, car elles caractérisent l'intensité du flux thermique reçu à partir d'une source rayonnante (cône calorimétrique ou flamme) ainsi que certaines pertes thermiques. Elle sont pourtant peu souvent déterminées dans les études sur le comportement au feu car leur détermination expérimentale est souvent difficile. Elles peuvent en effet dépendre de la longueur d'onde du rayonnement et de l'état de décomposition du matériau. De nombreux auteurs préfèrent appliquer une peinture à haute émissivité dont la valeur est connue [88], ou la déterminer par des méthodes d'identification inverse (voir Paragraphe 1.4.3).

---

15. Une résine à fort taux de composés aromatiques dont la décomposition thermique est utilisée dans la fabrication de composites C/C

Parmi les rares études sur ces propriétés pour les matériaux composites, on peut citer les travaux de Boulet *et al.* [112], qui ont mesuré l'absorptivité à température ambiante d'un carbone/époxy pour différents états de décomposition à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Figure 1.9). Il a notamment été montré que l'absorptivité du carbone/époxy variait assez peu avec la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement, permettant de faire l'hypothèse du corps gris. Boulet *et al.* soulignent que cette hypothèse est aussi valable pour un matériau décomposé, dont la valeur de  $\alpha$  n'est que légèrement plus élevée que pour un matériau vierge. Cette observation peut s'expliquer par le fait que la pyrolyse est la première étape de la graphitisation d'un matériau carboné, dont l'émissivité est très proche de 1.

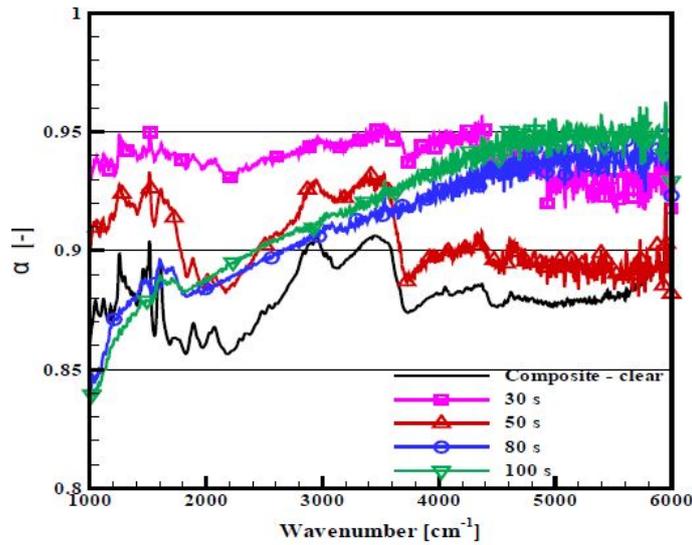


FIGURE 1.9. – Evolution de l'absorptivité d'un C/Epoxy au cours d'une exposition à un flux de  $65 \text{ kW/m}^2$  [112]

### 1.2.2.2. Propriétés thermo-mécaniques

Lorsqu'il s'agit du comportement thermo-mécanique des matériaux composites, on distingue classiquement deux catégories de propriétés : celles majoritairement pilotées par le comportement de la matrice de celles qui dépendent des fibres.

Dans la première catégorie, on retrouve les propriétés qui se rapportent aux sollicitations hors axes des fibres ainsi que la contrainte à rupture en compression. Pour ce type de sollicitation, la rigidité est souvent caractérisée par DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) qui permet de déterminer son évolution précise sur une large gamme de température. Mahieux *et al.* ont étudié l'évolution de la rigidité en flexion du PPS [113]. Plus le taux de cristallinité  $\chi$  est faible, plus la chute de rigidité autour de la transition vitreuse (n'impactant que la phase amorphe du matériau) est importante. Néanmoins, la phase amorphe est largement plus rigide que la phase cristalline [4] :  $E'$  (le module de conservation) chute de 92% à la  $T_g$  alors que le matériau est composé de 30% de phase cristalline (Figure 1.10a). Des phénomènes de recristallisation peuvent intervenir au-dessus de  $T_g$ , entraînant une augmentation

de la rigidité en flexion [114] comme en cisaillement [5]. Pour ce type de sollicitation, l'influence de la matrice sur le comportement du composite est relativement importante, ce qui se traduit par une diminution importante de la rigidité du matériau composite lors de la transition vitreuse (Figure 1.10b). Après fusion de la matrice, le matériau composite présente une rigidité résiduelle presque nulle pour ce type de sollicitation.

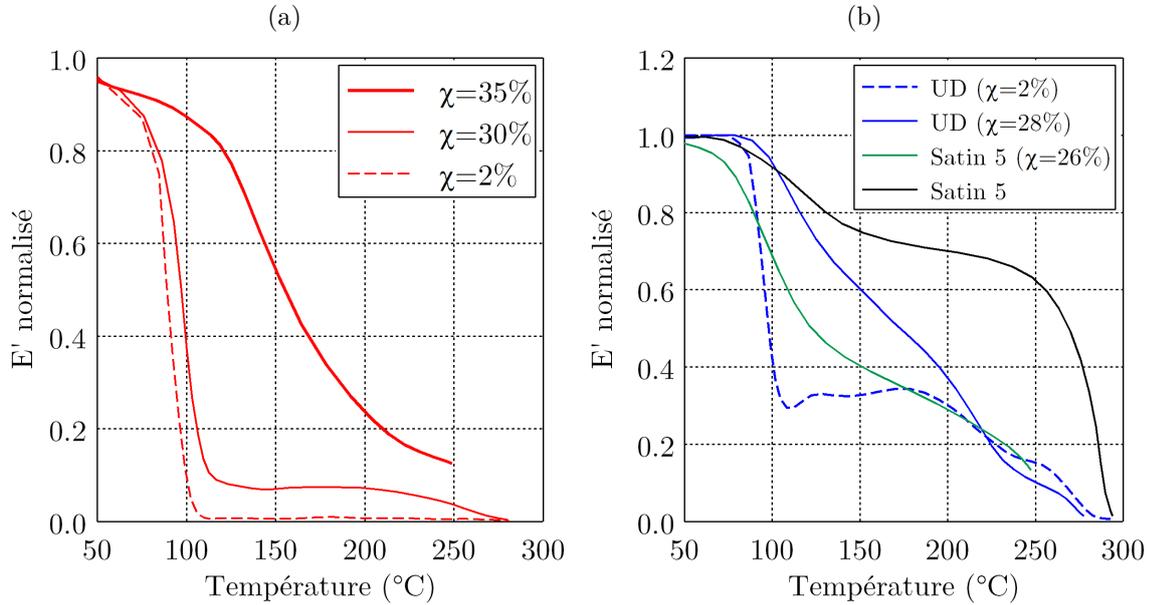


FIGURE 1.10. – Mesure par DMA de la rigidité ( $V_f \simeq 50\%$ ) (a) PPS - flexion simple (d'après [113]) (b) C/PPS (en bleu : flexion simple [114], en vert : cisaillement [7], en noir : flexion 3 points [115])

Dans la seconde catégorie (comportement gouverné par les fibres), on retrouve principalement les propriétés correspondant à une sollicitation dans la direction des fibres. La rigidité est beaucoup plus élevée que pour les sollicitations hors axes et la plage de température sur laquelle le matériau conserve de bonnes propriétés mécaniques est beaucoup plus large. Cela rend l'utilisation de la DMA souvent inadéquate, d'autant plus qu'elle ne renseigne que sur la rigidité. Ainsi, dans de nombreuses études, le comportement des matériaux composites à haute température est étudié au moyen d'essais mécaniques dans des enceintes thermiques.

A  $T < T_g$ , les stratifiés tissés présentent une réponse mécanique légèrement non linéaire. La non-linéarité est induite par l'apparition de fissures dans les torons transversaux (voir Annexe A). Dès que la température de transition vitreuse est dépassée, la matrice perd presque toute rigidité, ce qui se traduit par une chute de la rigidité du composite. Si l'on considère une loi des mélanges linéaire pour calculer la rigidité longitudinale  $E_c^L$  du matériau composite, la valeur calculée est plus faible que les observations expérimentales. La diminution de  $E_m$  (module de Young de la matrice) ne permet donc pas à elle seule d'expliquer la diminution de  $E_c^L$  (rigidité longitudinale du composite) [113]. En effet, les fibres de carbone conservent une rigidité quasi inchangée à très haute température si elles ne sont pas oxydées (chute de l'ordre de 5% à 1200°C pour des fibres de carbone [102]). La loi des mélanges linéaire aboutit donc à une rigidité quasi-constante jusqu'à dégradation

des fibres [113]. La chute de rigidité du composite est donc aussi liée à la diminution de la rigidité à l'interface fibre-matrice (Figure 1.11a).

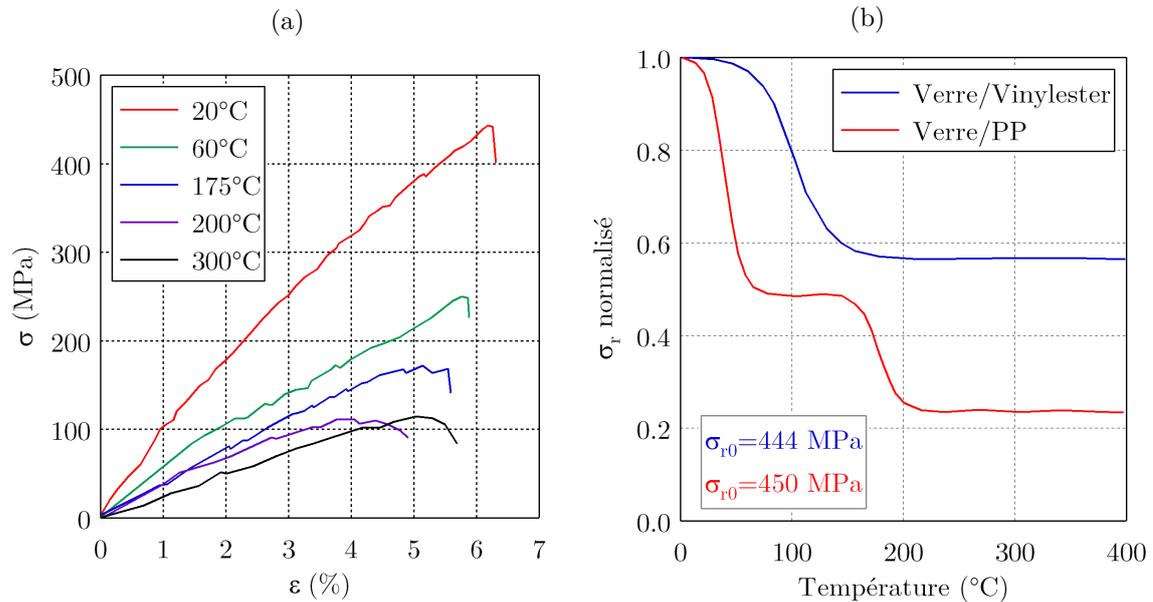


FIGURE 1.11. – Evolution du comportement en traction avec la température (a) Courbes  $\sigma = f(\epsilon)$  - Sergé Verre/PP (d'après [116]) (b) Evolution de  $\sigma_r$  - Stratifié UD [0/90°] Verre/Vinylester (d'après [117])

Des observations similaires ont été faites par Feih *et al.* pour la contrainte à rupture [118]. À noter que malgré la diminution de la contrainte à rupture du composite, l'allongement à rupture reste sensiblement le même (on peut noter une légère diminution avec la température), soulignant que l'allongement à rupture des fibres reste le mécanisme de rupture prédominant. Au-delà de  $T_g$ , la contrainte à rupture d'un composite thermodurcissable n'évolue quasiment plus jusqu'à la température de décomposition tandis qu'elle subit une deuxième chute lors de la fusion de la matrice dans un composite thermoplastique (Figure 1.11b). La rigidité ne subit pas de chute par paliers comme la contrainte à rupture, mais une diminution graduelle avec la température, signe de l'influence de la rigidité de l'interphase fibre/matrice qui diminue graduellement avec la température.

La réponse mécanique en compression de tissés C/Polyimide a été étudiée par Grape *et al.* [119]. Lors d'une compression dans le sens des fibres en-dessous de  $T_g$ , la réponse est élastique fragile et la rupture s'opère par cisaillement des torons parallèles à la direction de sollicitation et par la fissuration longitudinale de la matrice (Figure 1.12a). À température d'essai croissante (mais toujours inférieure à  $T_g$ ), la rigidité reste à peu près constante tandis que les mécanismes de rupture évoluent. Les fissures longitudinales se propagent de moins en moins, ce qui a pour effet de réduire l'angle de cisaillement global. Ce dernier se stabilise aux alentours de la transition vitreuse tandis que le mécanisme de rupture change radicalement. Au-delà de la  $T_g$ , la réponse mécanique reste linéaire (même observation dans [115, 116]) mais la rupture s'opère via la formation de bande de flambement plastique (Figure 1.12a). Après rupture, le matériau présente une résistance résiduelle (contrairement à ce qui était

observé avant  $T_g$  où la ruine était totale). Ce mécanisme est aussi bien observé dans les composites UD que dans les composites tissés. Dans les UD, les bandes apparaissent de façon préférentielle dans des zones où les fibres ne sont pas parfaitement alignées par rapport à l'axe de la sollicitation. Dans les tissés, il s'initie généralement dans les zones de chevauchement de torons entre les directions chaîne et trame [120].

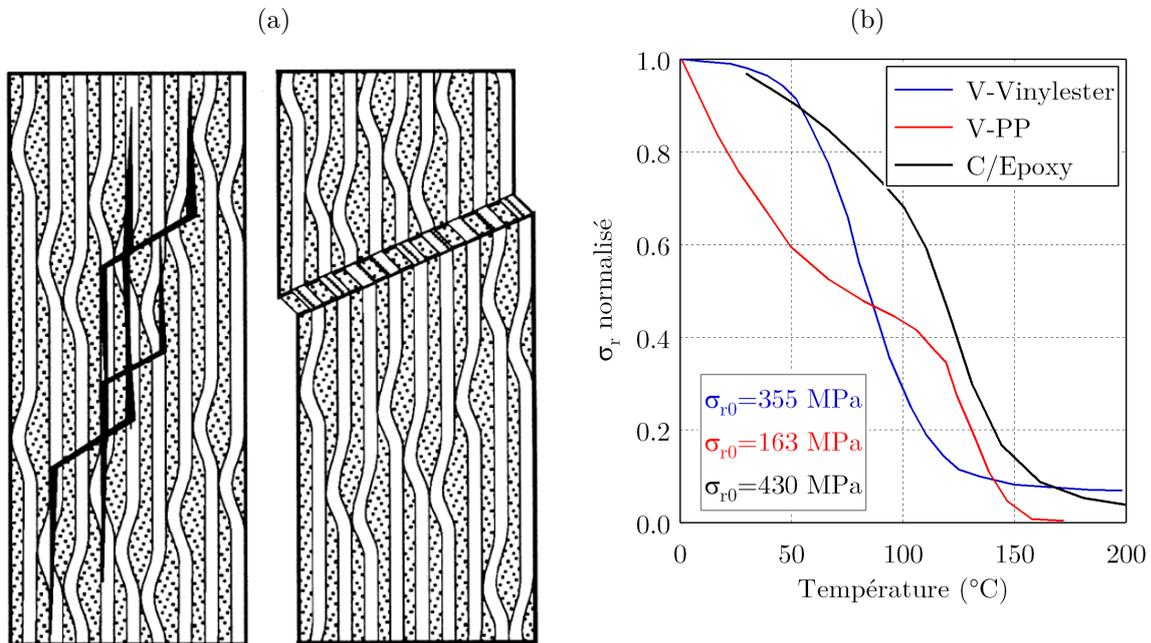


FIGURE 1.12. – (a) Mécanismes de rupture en compression [119] (b) Evolution de  $\sigma_r$  (d'après [117, 121])

Les observations de Grape *et al.* sont également applicables aux autres composites à matrices thermodurcissables, puisqu'ils présentent une forte résistance au cisaillement inter et intra-laminaire qui ne diminue assez qu'à partir de la transition vitreuse de la matrice. Pour les composites TP, cette résistance est par nature beaucoup plus faible, notamment en raison de la plus forte viscosité de la matrice TP lors de la mise en œuvre qui ne permet pas une aussi bonne imprégnation des fibres que dans le cas des composites TD. Ainsi, la rupture de stratifiés tissés thermoplastiques peut intervenir par flambement plastique avant même la transition vitreuse de la matrice, et ce pour une contrainte beaucoup plus faible [7]. L'évolution de la contrainte à rupture en compression est aussi différente pour les deux types de matrice (Figure 1.12b).

Selon le type de feu considéré, les temps d'exposition avant rupture peuvent être relativement longs. Dès lors, en plus de considérer l'influence de la température, il peut être nécessaire de prendre en compte l'influence du temps sur les propriétés mécaniques pour rendre compte du comportement d'un matériau soumis au feu. Or, à l'instar de ce que l'on observe pour la décomposition thermique, les phénomènes qui interviennent dans des conditions isothermes sont rarement pris en compte dans les études portant sur le comportement au feu.

Feih *et al.* ont étudié la dégradation des propriétés mécaniques des fibres de carbone T700 avec la température et le temps d'exposition [46]. Le module de rigidité longitudinale des fibres est assez peu influencée par la température sous atmosphère inerte (voir [122]). Sous atmosphère oxydante, le diamètre de la fibre diminue à partir de 500-550°C ce qui entraîne une diminution de la rigidité jusqu'à une perte de masse de 35%. Au-delà de cette valeur, la rigidité reste à peu près constante (Figure 1.13). Cette évolution caractéristique est liée à la microstructure de la fibre, composée d'une "peau" plus rigide dans laquelle les plans de carbone sont plus fortement orientés que dans le "cœur" de la fibre.

### 1.3. Résistance au feu des matériaux composites

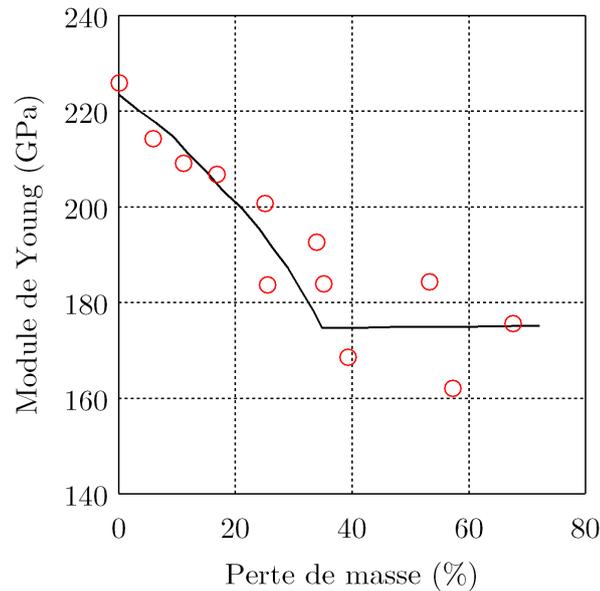


FIGURE 1.13. – Évolution de  $E$  en fonction de la perte de masse pour des fibres de carbone chauffées sous air (d'après [46])

La section 1.2 a permis de décrire l'influence de la température sur le comportement des matériaux composites et des phases qui le constituent. Cette deuxième partie a pour objectif d'étudier plus en détails le comportement lors d'une exposition au feu (ou à un flux thermique rayonnant). Par rapport à la section précédente, de nouvelles problématiques sont impliquées :

- Gradient de température,
- Gradient de propriétés (thermiques et mécaniques),
- Gradient de composition chimique,
- Apparition de nouveaux mécanismes d'endommagement et de rupture,
- Effet d'échelle.

Ces différentes problématiques soulèvent de nombreuses questions quant aux moyens expérimentaux mis en œuvre pour les étudier. Le premier paragraphe de cette section s'attachera à les décrire, en mettant l'accent sur le point clé : la source de chaleur. Cette dernière influence la majeure partie des phénomènes observés. La mesure du paramètre principal dans ce type d'étude (la température) sera aussi abordée. En adoptant l'hypothèse d'un couplage faible (influence de la thermique sur la mécanique, mais pas d'influence de la mécanique sur la thermique), les phénomènes observés lors d'une exposition au feu puis au cours d'une sollicitation couplée seront étudiés.

### 1.3.1. Méthodes expérimentales

#### 1.3.1.1. Sources de chaleur

Afin d'étudier le comportement au feu des matériaux, un des points fondamentaux réside dans le choix de la source de chaleur. Il est guidé par de nombreux facteurs : échelle étudiée, environnement, type d'applications, *etc.* On retrouve par exemple dans la norme ISO 838 (ASTM E119) des courbes de température représentatives de différents scénarios de feu pour le secteur du bâtiment. Initialement prévues pour des structures en acier, ces rampes de température ont aussi été appliquées à des matériaux composites en raison de leur utilisation croissante dans le génie civil [107].

On distingue classiquement deux grandes familles de sources de chaleur. La première est composée des sources produisant une vraie flamme, parmi lesquelles on trouve les brûleurs à gaz. Les densités de flux thermique mises en jeu sont généralement comprises entre 50 et 120kW/m<sup>2</sup> et peuvent monter jusqu'à 200kW/m<sup>2</sup> dans le cas de brûleurs au kérosène. Ce type de source de chaleur a été largement utilisé dans les études sur le comportement au feu [117, 123, 124]. C'est en effet le plus représentatif des conditions réelles d'un incendie car il implique les mécanismes particuliers dus à l'interaction entre matériau et flamme.

Cependant un certain nombre de contraintes techniques peuvent découler de l'utilisation de ces sources de chaleur (caractérisation difficile du flux, répartition hétérogène, *etc.*). Elles peuvent aussi être difficiles à maîtriser dans un environnement d'analyses, notamment dans le cas d'essais mécaniques couplés. Ainsi, de nombreuses études mettent en oeuvre des sources rayonnantes. Ces dernières présentent l'avantage d'une calibration simple et d'une grande répétabilité. Parmi toutes ces sources, la plus utilisée est la résistance du calorimètre à cône qui peut permettre une inflammation grâce à une bougie d'ignition (Figure 1.1) [105, 125, 126]. On retrouve aussi dans la littérature des lampes infra-rouges [127]. Les densités de flux thermiques obtenues en surface de l'échantillon dépassent rarement 75 kW/m<sup>2</sup>.

Pour atteindre des températures plus élevées, une solution consiste à concentrer l'énergie thermique sur une petite zone d'un échantillon à l'aide d'un rayon laser. Ce type d'exposition, utilisé par Westover ou dans le banc BLADE développé par l'ONERA, peut permettre l'obtention de densités de flux thermique similaires à celles obtenues avec un brûleur à gaz (Figure 1.14) [128–130]. La petite taille des zones dégradées limite cependant l'échelle de représentativité des propriétés caractérisées.

Le choix d'une source de chaleur a des conséquences notables sur le comportement caractérisé. Dans le cas d'un brûleur, certaines flammes sont plus ou moins rayonnantes, entraînant

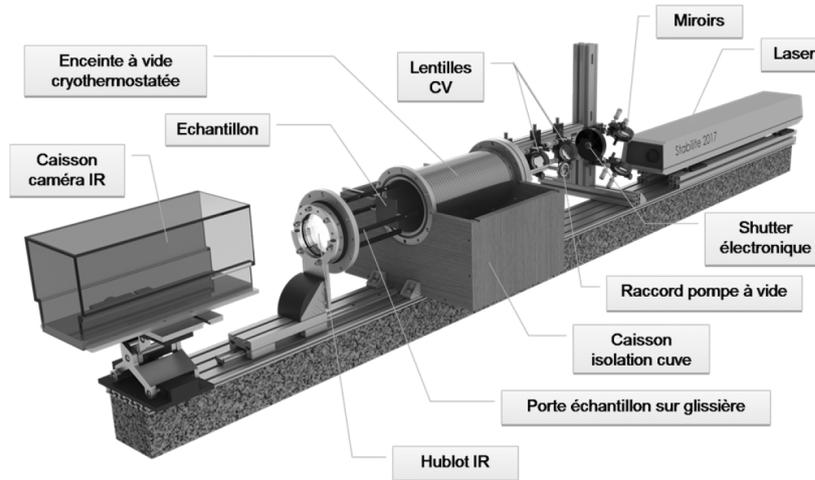


FIGURE 1.14. – Banc BLADE [129]

des augmentations plus ou moins rapides de la température selon l'émissivité du matériau. L'exposition à une flamme conduit généralement à une décomposition anaérobie<sup>16</sup>. À l'inverse, une source de chaleur uniquement rayonnante induit souvent une décomposition thermo-oxydante.

### 1.3.1.2. Mesure de température

La température est le paramètre prépondérant de la caractérisation du comportement au feu. Sa mesure est donc primordiale pour la compréhension de ce comportement. Une grande partie des études utilise des thermocouples collés sur les surfaces exposée et arrières de l'échantillon [131], car cette méthode est la plus simple et la plus rapide à mettre en œuvre. Différentes critiques peuvent être formulées [132]. La méthode nécessite notamment un contact parfait avec la surface de l'échantillon, difficile à assurer, surtout lorsque le matériau se décompose. En outre, les thermocouples en face exposée peuvent capter une partie du rayonnement issue de la source de chaleur, faussant ainsi la mesure. Certaines études utilisent alors des thermocouples à l'intérieur du matériau (intégrés lors de la mise en œuvre [16, 105, 133] ou collés dans des trous réalisés après la mise en œuvre [134]). Si ces techniques apportent plus d'informations, elles nécessitent néanmoins des composites relativement épais, qui ne sont pas représentatifs d'un grand nombre d'applications pour les matériaux composites. De plus, la présence de ces thermocouples peut perturber la conduction thermique dans le matériau.

Une autre méthode consiste par à mesurer la température par thermographie infrarouge à l'aide d'une caméra thermique [136]. Celles-ci sont composées de microbolomètres dont la résistance varie avec l'intensité du rayonnement électromagnétique reçu, permettant la cartographie de l'intensité électromagnétique. Grâce à la connaissance de l'émissivité du matériau, on peut remonter à une cartographie de la température de l'échantillon (Figure 1.15). Cependant, dans certaines conditions, la seule connaissance de l'émissivité ne suffit

16. Se dit d'une décomposition qui a lieu dans une atmosphère où le dioxygène est absent

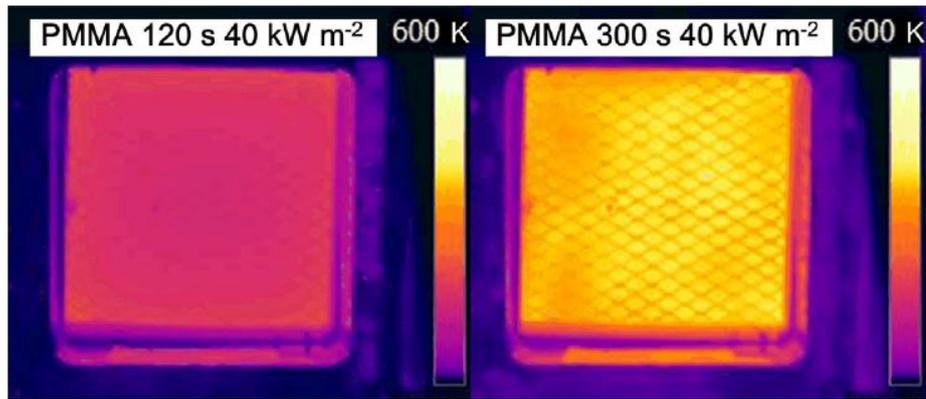


FIGURE 1.15. – Images infrarouge du PMMA exposé à un flux de  $40\text{kW/m}^2$  [135]

pas toujours à déterminer de façon précise la température. Comme le décrit la Figure 1.16, l'émission de corps environnants peut se réfléchir sur la surface observée, tout comme celle de l'atmosphère peut perturber la mesure<sup>17</sup>. Acem *et al.* ont présenté une méthode expérimentale à l'aide d'un filtre (pour annihiler l'influence de l'atmosphère environnante) combiné à un modèle mathématique permettant de tenir compte de la réflexion sur la surface observée d'une partie du rayonnement de la source de chaleur [132]. Il a aussi montré que ce flux réfléchi représentait la majeure partie du rayonnement observé au début de l'exposition, mais que cette part diminuait fortement lorsque la température augmentait.

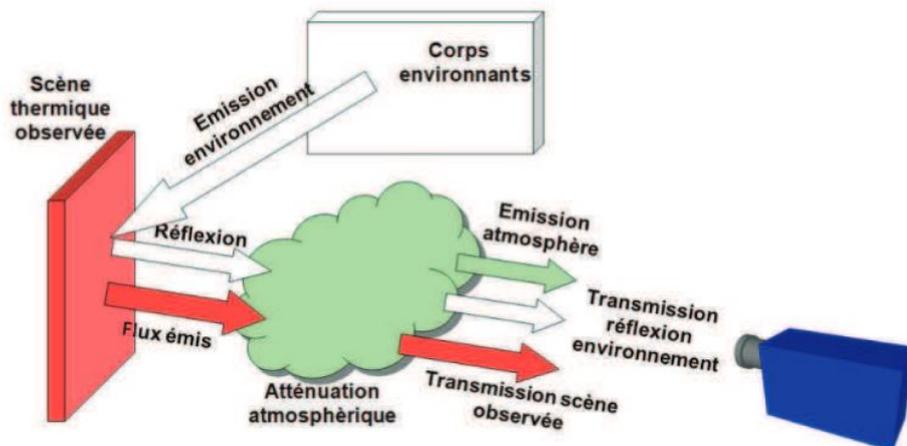


FIGURE 1.16. – Mesure de température par thermographie infrarouge [137]

### 1.3.2. Comportement thermique lors d'une exposition au feu

La question du couplage thermo-mécanique dans les matériaux composites a été traité à de nombreuses reprises dans la littérature. Elmughrabi *et al.* ont montré que le taux de chaleur dégagé lors d'un essai thermo-mécanique sous flux radiant dépendait de la contrainte

17. L'incertude due à ces différentes sources d'erreur a été quantifiée dans [137]

appliquée (ce dernier influant notamment le nombre de fissures dans le matériau) [20]. Néanmoins, la majorité des études considèrent un couplage thermo-mécanique faible<sup>18</sup> lors d'essais mécaniques combinés à une exposition au feu [138]. Dans cette synthèse bibliographique, on s'intéresse d'abord au comportement de matériaux composites soumis uniquement à des flux de chaleur (flamme ou rayonnement), puis dans un second temps, au cas d'une sollicitation thermique-mécanique couplée.

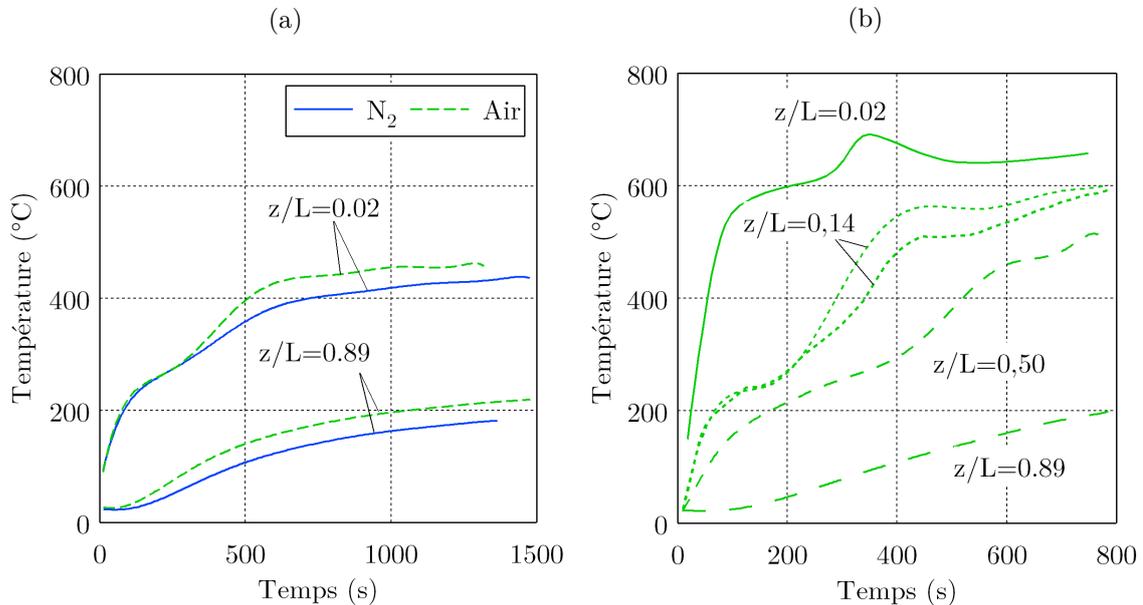


FIGURE 1.17. – Évolution de la température dans un stratifié Verre/PPS (a) 20 kW/m<sup>2</sup> - N<sub>2</sub> (b) 50 kW/m<sup>2</sup> - Air (d'après [105])

L'évolution de la température au sein d'une éprouvette soumise à un flux de chaleur dépend de nombreux paramètres : taille de l'éprouvette, zone exposée, densité de flux, méthode d'exposition, *etc.* Si certaines normes guident partiellement les expérimentateurs, elles ne sont pas toujours appliquées, ce qui complique la comparaison des résultats expérimentaux issus de différentes études. Pour étudier le comportement au feu, les échantillons sont généralement exposés à un flux de chaleur sur une de leur face, tandis que toutes les autres sont laissées libres. Ce type d'exposition entraîne une réponse thermique caractérisée dans un premier temps par une rapide augmentation de la température en face avant. La vitesse à laquelle elle s'opère dépend principalement de la densité de flux thermique imposée et de l'absorptivité du matériau. Atreya et Agrawal ont mesuré l'évolution de la température dans l'épaisseur d'échantillons composites verre/PPS soumis à des flux rayonnants de 20 et 50 kW/m<sup>2</sup> (voir Figure 1.17) [105]. Dans le premier cas, la température augmente d'environ 60°C/min contre à peu près 360°C/min dans le second cas, ce qui est représentatif des ordres de grandeur observés dans la littérature. Pour un même flux, des différences sont aussi observées pour une exposition à un même flux mais sous différentes atmosphères (Figure 1.17). La température étant élevée sur la face avant, des phénomènes de diffusion thermique entraînent alors la propagation de la chaleur vers la face arrière de l'échantillon. Cette diffusion dépend notamment de la stratification, les stratifiés UD présentant une

18. Influence de la température sur la mécanique mais pas d'influence de la mécanique sur la thermique

conductivité thermique dans l'épaisseur plus élevée que des stratifiés tissés grâce à un taux de porosité interlaminaire plus faible (Figure 1.18) [139].

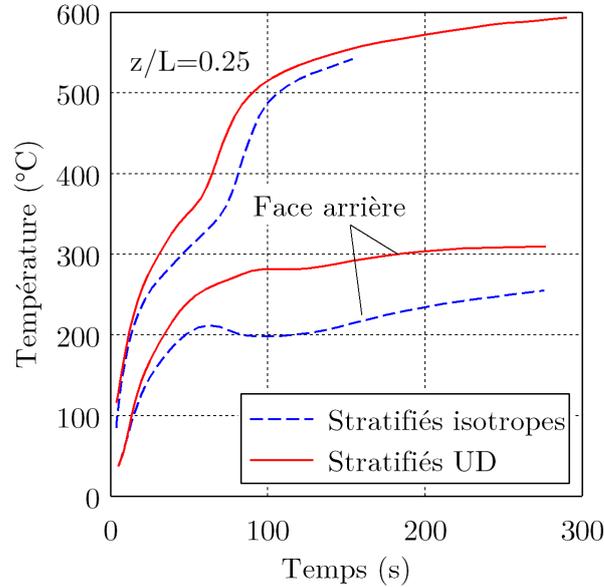


FIGURE 1.18. – Evolution de la température dans un C/époxy ( $q=116 \text{ kW/m}^2$ ) (d'après [139])

**Comportement thermique à  $T < T_d$**  La première conséquence de cette augmentation de la température est la dilatation thermique de l'échantillon. Les forts gradients de température et les coefficients de dilatation thermique différents de la fibre et de la matrice (voir Paragraphe 1.2.2.1) peuvent entraîner des incompatibilités de déformations, conduisant à l'apparition de fissures matricielles qui contribuent à ralentir la conduction thermique. Les changements d'état de la matrice (transition vitreuse, fusion) nécessitent un apport d'énergie qui peut se traduire par un ralentissement de l'augmentation de la température en surface ou au sein de l'échantillon [105]. Ces transformations entraînent un ramollissement de la matrice et peuvent favoriser l'endommagement du matériau en formant des porosités qui vont induire des fissures matricielles, inter et intra-laminaires, aboutissant au délaminage. Des mécanismes annexes, comme la formation de vapeur d'eau dans des matrices ayant une forte reprise en eau, peuvent aussi endommager le matériau.

**Comportement thermique à  $T > T_d$**  C'est logiquement lorsque la température est suffisamment élevée pour amorcer la décomposition thermique que l'endommagement au sein du matériau est le plus important. Une transformation chimique significative du matériau s'opère alors, selon des mécanismes décrits dans la Section 1.2.1. La littérature sur la résistance au feu s'intéressant peu aux matrices polymères faiblement résistantes à la température, on y retrouve donc généralement des matrices présentant des taux de production de charbon moyens (époxy, polyester, vinylester) ou élevés (phénolique, PPS, PEEK), c'est-à-dire celles qui se décomposent selon les mécanismes (c), (d) et (e) décrits par Drysdale (Figure 1.2).

Dans un premier temps, une fine couche de matériau décomposé se forme à la surface du matériau. La pyrolyse s'accompagne aussi de la formation de gaz de décomposition qui, dans un premier temps, s'échappent du matériau dès leur formation sans interaction particulière avec lui. Au contact de l'oxygène, si la température de l'atmosphère dépasse celle d'inflammation des gaz, ceux-ci s'enflamment ainsi que la surface exposée du matériau. Pour certaines résines qui présentent une résistance thermique moyenne (polyester, viny-lester, époxy), l'inflammation a lieu dès le début de la pyrolyse. Ce phénomène entraînant une augmentation de la densité de flux thermique, leur tenue au feu s'en trouve encore amoindrie. A l'inverse, les résines dites hautes températures, comme la résine phénolique, présentent la particularité d'une inflammation intervenant longtemps après le début de la pyrolyse [140].

Lorsque la température est suffisamment élevée pour entraîner la décomposition thermique sous la surface, le transport des gaz dans le matériau et leur évacuation devient un phénomène particulièrement important dans la réponse thermique du matériau composite<sup>19</sup>. En effet, ces derniers ne peuvent pas s'échapper librement du matériau comme lors de la décomposition de la surface exposée. Leur transport dépend alors de nombreux paramètres : nature de la matrice, architecture des renforts, stratification, *etc.* Dans un premier temps, des porosités apparaissent avec la formation de gaz de décomposition dont l'augmentation de pression contribue à faire croître le volume.

Particulièrement difficile à caractériser expérimentalement, cette augmentation de pression a été mesurée par Hariharan *et al.* dans l'épaisseur de deux matériaux composites : l'un peu poreux (H41N, composé de fibres de verres et d'une résine phénolique) et l'autre, poreux (MXBE-350, identique au précédent avec 2 constituants supplémentaires : poudre de verre et résine ABS) [141]. Pour ces deux matériaux, des pics de pression sont observés au sein du stratifié dans les zones où la pyrolyse débute (Figure 1.19). Ces pics résultent de la formation de quantités importantes de gaz de décomposition dans un matériau présentant une perméabilité encore relativement faible. Plus cette dernière est faible (cas du H41N), plus le pic de pression est élevé, avec un maximum mesuré à presque 10 fois la pression atmosphérique (Figure 1.19a). De tels pics contribuent à endommager le matériau en entraînant une fissuration de la matrice pyrolysée, permettant l'évacuation des gaz et la chute de pression. Dans les composites carbone/époxy, différentes études ont montré que l'accumulation de gaz entraîne la formation de fissures intralaminaires [139, 142].

Dans un matériau plus poreux (cas du MXBE-350), les pics de pression sont moins importants car initialement plus d'espace est disponible dans le matériau (Figure 1.19b). A noter qu'une fois que la pression diminue, le matériau ne se recontracte pas à cause de sa trop faible rigidité résiduelle. Ces résultats mettent en évidence le fait qu'au cours de la pyrolyse la nature de la matrice peut jouer un rôle important dans la formation des porosités. Un matériau dans lequel la matrice se décompose rapidement et produit peu de charbon présentera un comportement proche du matériau poreux étudié par Hariharan. A l'inverse, un matériau dont la décomposition se déroule sur une large plage de température et aboutit à la formation d'une quantité importante de charbon, oppose une résistance plus importante à l'évacuation du gaz. Le caractère thermoplastique de la matrice peut

---

19. L'influence des gaz a été majoritairement étudiée au travers de simulations numériques car la caractérisation de ces phénomènes internes est particulièrement difficile. Ne seront abordées ici que les observations expérimentales les concernant, les modèles étant traités dans la Section 1.4.1

aussi accentuer cet effet, entraînant la propagation du gaz vers les bords et la formation de macroporosités [143]. On observe là une différence de comportement au feu majeure entre composites à matrices TD et TP.

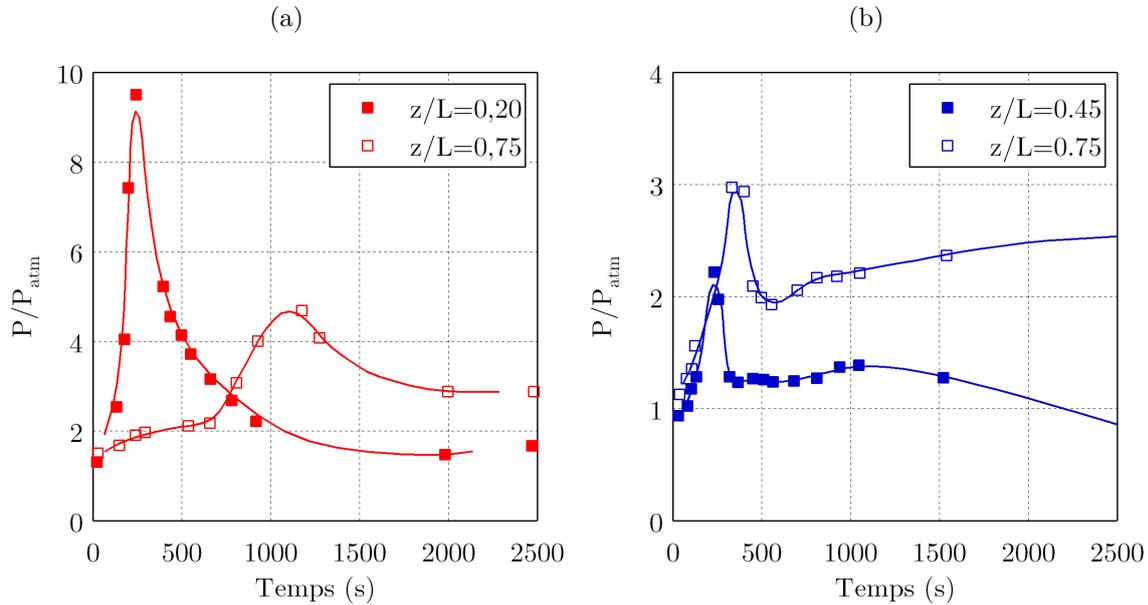


FIGURE 1.19. – Évolution de la pression dans l'épaisseur au cours du temps ( $q_r''=280 \text{ kW/m}^2$ ) (a) H41N (b) MXBE-350 (d'après [141])

La décomposition thermique a aussi des répercussions sur la réponse thermique. L'énergie consommée par la décomposition thermique entraîne une diminution de la vitesse de montée en température (Fig. 1.18), voire une stagnation<sup>20</sup> [133]. Les gaz possédant une conductivité thermique très faible, les porosités agissent comme des barrières thermiques qui retardent la diffusion thermique dans l'épaisseur. Ce phénomène est d'autant plus important que les gaz possèdent une capacité thermique élevée. Par des mesures de température au moyen d'une caméra thermique, Tranchard *et al.* ont montré une chute de température en face arrière (Fig. 1.18) due à l'apparition de délaminage formant une lame d'air isolante (Fig. 1.20a et 1.20b). De la même façon, Leplat *et al.* ont mis en évidence l'évolution de la surface délaminée, qui correspond à une zone caractérisée par le début de l'inflexion de la courbe de température ( $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ ) (Fig. 1.20c) [142].

Les phénomènes décrits jusqu'ici sont particulièrement dépendants du matériau considéré, et pour la plupart également du temps d'exposition au flux thermique. Les observations microscopiques post-exposition permettent de distinguer dans l'épaisseur d'un composite soumis au feu quatre zones principales<sup>21</sup> [17] :

- Une zone décomposée ( $T > T_{d,e}$ )

20. Pour plus d'informations sur l'influence de l'enthalpie de décomposition sur la réponse thermique, se référer à [106]

21. Certains auteurs ne considèrent que trois zones, la zone affectée thermiquement pouvant être incluse dans la mésophase

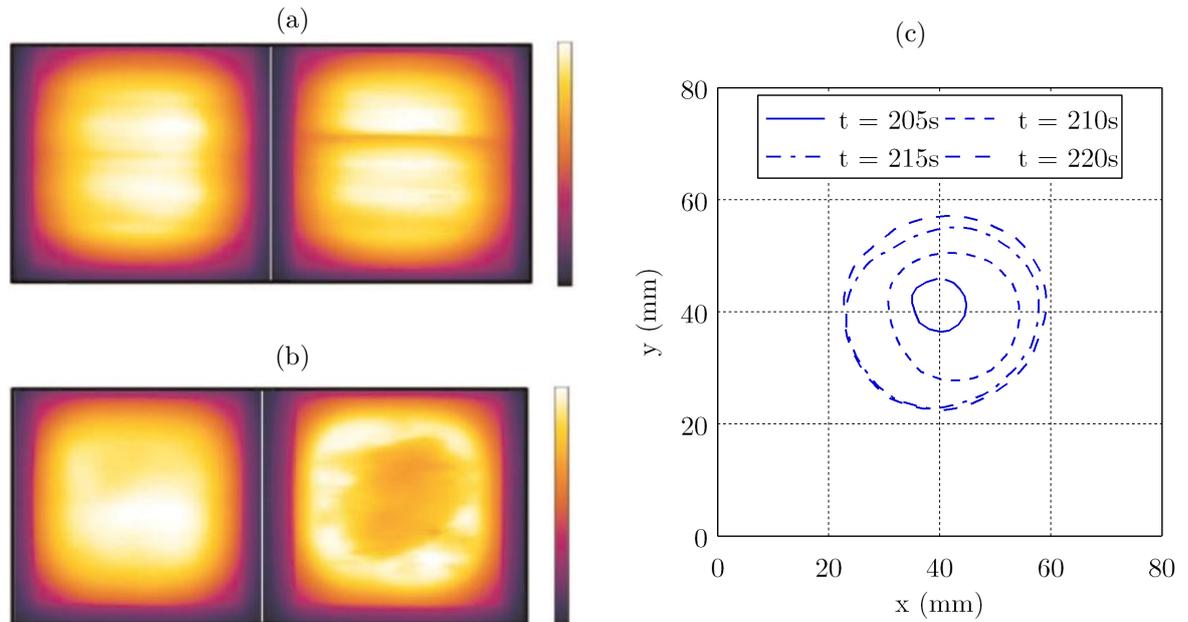


FIGURE 1.20. – Cartographie de température dans des composites C/Epoxy à  $t=30s$  (à g.) et  $t=60s$  (à d.) (a) Stratifiés UD (b) Stratifiés quasi-isotropes (d'après [139])  
 (c) Estimation de la surface délaminée d'un C/Epoxy par thermographie infrarouge (d'après [142])

- Une zone en cours de décomposition, parfois appelée mésophase [100] ( $T_{d,o} < T < T_{d,e}$ )
- Une zone affectée thermiquement ( $T_g < T < T_{d,o}$ )
- Une zone vierge ou condensée ( $T < T_g$ ).

Les frontières qui délimitent ces zones évoluent au fur et à mesure de la diffusion thermique. La zone décomposée est une zone plus ou moins poreuse selon le taux de charbon que produit la pyrolyse de la matrice. Dans le cas d'une décomposition formant peu de charbon (matrices vinylester ou polyester), la zone exposée est de plus en plus poreuse jusqu'à devenir un tissu de fibres sec (Figure 1.21). Si le matériau est composé de fibres de carbone, ce tissu sec peut être oxydé jusqu'à disparition complète de certains plis [46]. Dans le cas d'une matrice dite haute température (PPS, résine phénolique), la zone est généralement beaucoup moins poreuse, d'où la présence de fissures créées par l'échappement des gaz de pyrolyse [144]. D'après les observations de Mouritz *et al.*, la vitesse de croissance de la zone décomposée diminue avec le temps [145]. En effet, la décomposition est partiellement contrôlée par la vitesse de transport de l'oxygène vers le front de combustion, qui diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de charbon.

La frontière entre la zone décomposée et la mésophase présente souvent des fissures intralaminaires (Figure 1.22). Ces dernières peuvent notamment être dues à la différence de



FIGURE 1.21. – Observation microscopique d'un composite verre/polyester après 1800s sous  $50 \text{ kW/m}^2$  [145]

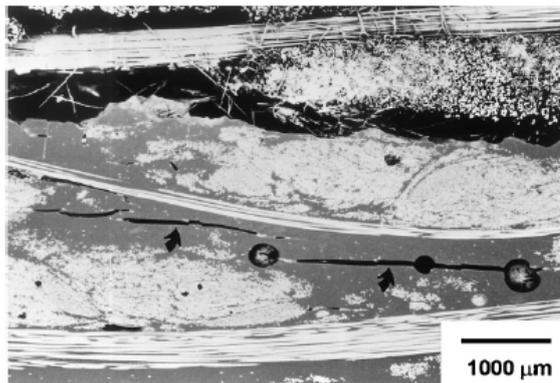


FIGURE 1.22. – Fissures matricielles à l'interface zone décomposée/mésophase dans un composite verre/vinylester [145]

conduction thermique entre les deux phases qui entraîne de forts gradients thermiques sur une zone localisée et des incompatibilités de dilatation thermique [146].

La structure de la mésophase est assez fortement influencée par la nature de la matrice et des mécanismes de décomposition décrits par Drysdale (Fig. 1.2). En raison de la nature liquide des matrices thermoplastiques au-delà de  $T_f$ , les bulles de gaz peuvent se déplacer de la mésophase vers la zone exposée (Figure 1.23). Ce phénomène n'interviendra quasiment pas dans une matrice thermodurcissable à cause de sa plus forte viscosité.

#### 1.3.3. Résistance au feu sous chargement mécanique

Le comportement de matériaux composites stratifiés lors d'un essai mécanique sous un flux rayonnant ou convectif est conditionné par l'interaction des différents mécanismes thermiques et mécaniques décrits dans les sections précédentes. Cette interaction mutuelle influence le comportement global du matériau et dépend de nombreux paramètres : intensité du flux thermique et du chargement mécanique, type de sollicitation mécanique, propriétés thermiques et mécaniques du matériau, *etc.*. Compte tenu de la nature des essais, de nombreuses informations sont inaccessibles pour expliquer ce qui se passe dans l'épaisseur du matériau. Afin d'appréhender le comportement mécanique lors d'une exposition au feu, de nombreux auteurs ont donc fait le choix de découpler les phénomènes et

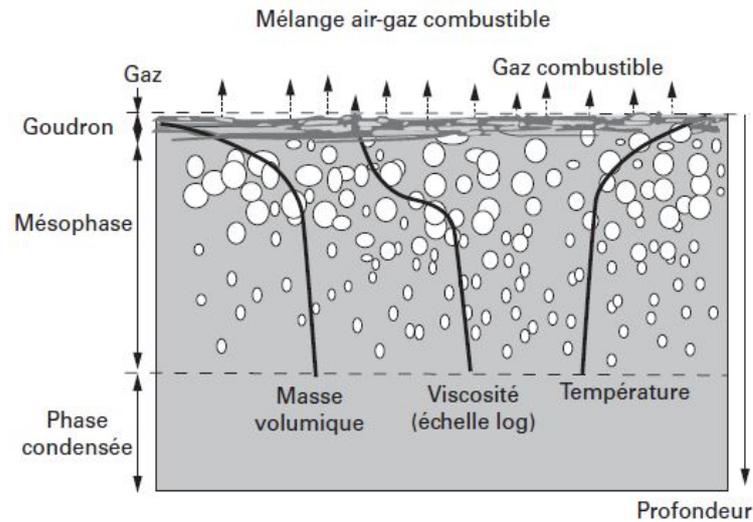


FIGURE 1.23. – Processus physico-chimique et répartition des phases lors de la décomposition thermique d'une matrice thermoplastique [48]

d'étudier en premier lieu les propriétés mécaniques résiduelles suite à une agression thermique. Cette approche permet en effet d'étudier l'influence de nombreux paramètres sur la dégradation du matériau (densité de flux thermique, durée de l'exposition) tout en s'affranchissant des phénomènes induits par des températures élevées pendant la sollicitation mécanique [123, 147–149].

### 1.3.3.1. Propriétés mécaniques résiduelles après une exposition

L'évolution des propriétés mécaniques résiduelles après exposition au feu dépend très largement du type de sollicitation comme le montrent les différentes études en traction [140, 147, 148], flexion [16, 125, 150] ou compression [145, 149]. Il est communément admis que le comportement en traction longitudinale d'un composite est largement influencé par les fibres tandis que le comportement en compression est piloté par la matrice (Paragraphe 1.2.2.2). Ainsi, pour une exposition à un flux entraînant une décomposition thermique de la matrice, le matériau perd de façon beaucoup plus progressive ses propriétés mécaniques en traction qu'en compression. Par exemple, après 500 secondes d'exposition à un flux de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ , un composite verre/polyester présente une contrainte à rupture diminuée de moitié en traction et de 90% en compression (Fig. 1.24). L'évolution de la résistance en flexion 3 points dépend quant à elle de la face de l'échantillon exposée au flux : celle contre les points d'appui ou celle contre le point de chargement. Dans le premier cas (Figure 1.24), une compression est induite dans la zone exposée, d'où une évolution de la résistance similaire à la compression. Dans l'autre cas, Mouritz *et al.* ont montré une résistance plus proche de celle en traction [145].

Afin d'estimer les propriétés mécaniques résiduelles, la première hypothèse posée dans la littérature fut de considérer que suite à une exposition à un flux thermique, un matériau présente deux parties distinctes : une zone vierge et une zone décomposée [140]. Ce modèle bi-phase permet dans certains cas de calculer assez fidèlement les propriétés résiduelles du

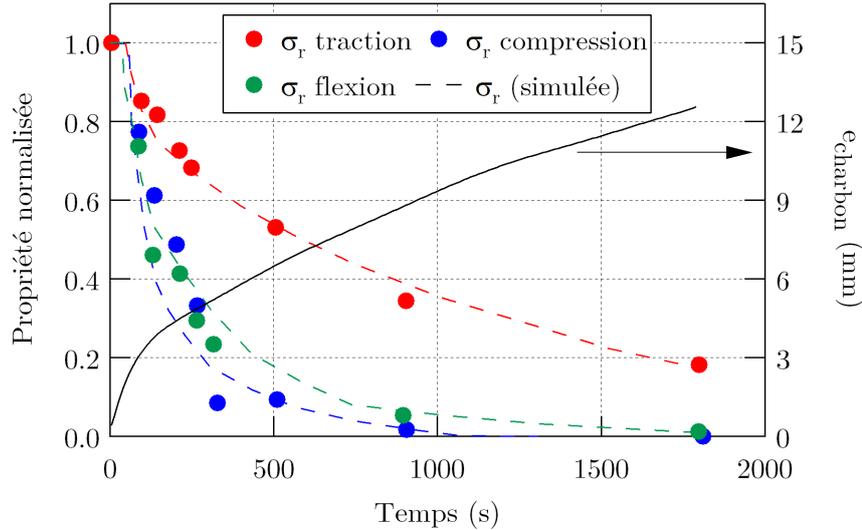


FIGURE 1.24. – Influence du temps d'exposition à  $50 \text{ kW/m}^2$  sur la résistance mécanique résiduelle d'un composite Verre/Polyester (d'après [125, 140, 145])

matériau, comme dans le cas du verre/polyester. Ce matériau présentant une température de pyrolyse faible, une décomposition thermique se déroulant sur une plage de température restreinte et une perte de masse importante, la mésophase est quasi-inexistante et la zone décomposée est facile à distinguer. Néanmoins, le modèle s'applique moins bien avec une résine phénolique dont les composites présentent une mésophase étendue car la décomposition thermique de la matrice s'opère sur plusieurs centaines de degrés [151].

De plus, la zone affectée thermiquement est le siège d'un endommagement à différentes échelles, plus ou moins important selon la nature des constituants. La simple exposition à une température comprise en  $T_g$  et  $T_{d,o}$  peut entraîner une dégradation des propriétés mécaniques en raison de cet endommagement. En réalisant deux analyses DMA consécutives sur le même échantillon, Bai et Keller ont par exemple montré qu'un composite verre/polyester subissait une chute de 12% de sa rigidité longitudinale suite à une première sollicitation au-delà de sa  $T_g$  (malgré un niveau de contrainte faible, comme c'est le cas en DMA) [152]. Bien qu'aucune étude similaire n'ait été réalisée sur des composites à matrice thermoplastique (à la connaissance de l'auteur), il est légitime de penser qu'une sollicitation mécanique imposée entre  $T_f$  et  $T_{d,o}$  se traduirait par une diminution significative des propriétés mécaniques. L'étude des propriétés résiduelles d'un composite C/PPS suite à une exposition à seulement  $20 \text{ kW/m}^2$  ( $T_{max} \simeq T_f$ ) pendant 2 minutes entraîne une chute de 17% de la rigidité longitudinale en traction [147] et de 25% en compression [149]. Par ailleurs, une matrice thermoplastique en phase visqueuse contribue à reboucher les pores et les fissures lors du refroidissement tandis que sa ductilité (plus faible que le C/Epoxy, car fondue), limite la fissuration matricielle dans la zone affectée thermiquement.

### 1.3.3.2. Résistance au feu

L'étude de la résistance mécanique sous feu se focalise principalement sur deux modes de sollicitations : la compression et la traction. Pour les matériaux composites à fibres longues, la compression présente un caractère critique, représentatif pour un certain nombre d'applications structurelles. Afin de représenter des conditions d'utilisation en service, la sollicitation est généralement appliquée sous la forme d'un essai de fluage. La réponse mécanique (*i.e.* l'évolution du déplacement ou de la déformation en fonction du temps) pour ce type d'essai est peu souvent présentée dans la littérature. Elle renseigne pourtant sur la compétition entre les différents mécanismes physico-chimiques et thermo-mécaniques impliqués.

**Réponse mécanique** L'exposition de la face d'un stratifié à un flux thermique entraîne un gradient thermique et donc l'apparition de forces et de moments induits thermiquement. En sollicitation uniaxiale, l'effort normal à la section provenant de la dilatation thermique ( $N^T$ ) peut être exprimée comme suit [153] :

$$N^T(T) = \int_S E(T) \alpha(T) \Delta T dS \quad (1.28)$$

Où  $E(T)$  désigne la rigidité effective et  $\alpha(T)$  le coefficient de dilatation thermique. En général considérée comme négligeable pour des sollicitations en traction, cette force joue un rôle important en compression car elle s'oppose à l'effort mécanique exercé et peut entraîner un allongement de l'éprouvette dans les premiers instants de la sollicitation mécanique [154]. Rapidement, la dégradation thermique des propriétés mécaniques redonne le rôle prédominant à l'effort de compression (Figure 1.25a).

Le moment thermique peut quant à lui être exprimé ainsi :

$$M^T = \int_S E(T) \alpha(T) \Delta T S dS \quad (1.29)$$

Il permet ainsi d'expliquer l'évolution des déformations hors plan dans un stratifié soumis à un gradient thermique, qui vont favoriser l'endommagement [155]. La compétition entre perte de rigidité, dilatation et décomposition thermique se traduit par l'évolution de la courbure de l'échantillon (dans la direction opposée à la source de chaleur) au cours du temps (Figure 1.25b). Les équations 1.28 et 1.29 montrent l'importance de la connaissance de  $\alpha(T)$ , pourtant souvent négligée dans la littérature.

Ces résultats sont valables pour des éprouvettes libres de flamber. Or, pour étudier la tenue au feu des composites stratifiés sur des durées plus longues, il est nécessaire d'empêcher le flambement global de l'éprouvette. Pour cela, de nombreuses études utilisent un montage anti-flambement développé par Boeing pour des essais de compression après impact, et popularisé pour les essais mécaniques sous flux radiant par Gibson [126]. Dès lors, bien que des effets "structure" (liés à la forme de l'éprouvette) subsistent, leur influence est moins importante.

En traction, les effets "structure" sont moins importants, en raison des dimensions des éprouvettes. Grigoriou *et al.* ont étudié la réponse mécanique (Figure 1.26) et l'endom-

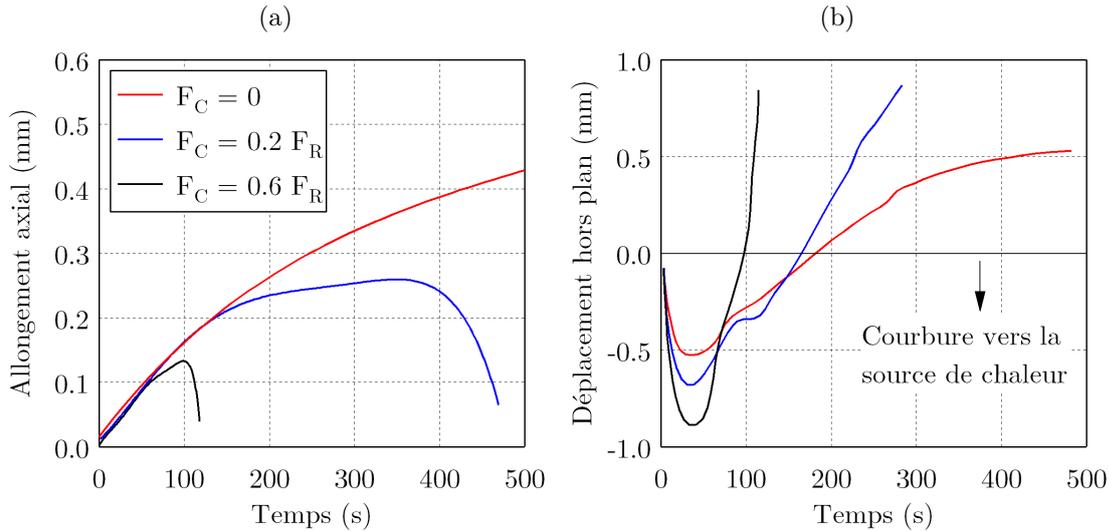


FIGURE 1.25. – Evolution pour différentes forces de compression (a) de l’allongement axial (b) du déplacement hors-plan (d’après [153])

agement de différents stratifiés quasi-isotropes C/Epoxy sous feu, soumis ou non à des chargements mécaniques [156]. Les mécanismes d’endommagement mécanique ont déjà été décrits dans les sections précédentes (ramollissement de la matrice, fissuration, délaminage, *etc.*). La particularité des essais décrits dans cette section réside dans :

- (i) Des températures souvent plus élevées que celles étudiées au cours des essais mécaniques isothermes (Section 1.2.2.2), amplifiant les effets de la décomposition thermique sur la réponse mécanique,
- (ii) L’étude du comportement en fluage plutôt qu’une sollicitation monotone à rupture,
- (iii) Le gradient de propriétés dans l’épaisseur qui peut induire des endommagements spécifiques.

Lors de l’exposition au feu, l’endommagement principal spécifique correspond à des fissures inter et intra-laminaires. Les fissures sont initiées par l’augmentation de la pression interne résultant de la décomposition thermique de la matrice, la diminution de sa ténacité ou des déformations hors-plan induites par les moments thermiques (Figure 1.25b). Lors d’un chargement combiné en traction, la perte de propriétés mécaniques et la rupture de fibres dans les plis à  $0^\circ$  (supportant la majorité de l’effort) proches de la surface exposée, contribuent à transférer la charge mécanique sur les plis à  $0^\circ$  moins dégradés, ce qui finit par aboutir à leur rupture.

**Mécanismes de ruptures et temps à rupture** L’évolution de la contrainte de fluage à rupture en fonction du temps d’exposition a été étudiée dans les matériaux composites à matrices TP [116, 117] et TD [153]. En traction, pour un composite à matrice TD (Verre/Vinylester), Feih *et al.* ont montré que cette courbe pouvait se décomposer en quatre phases (Figure 1.27a) :

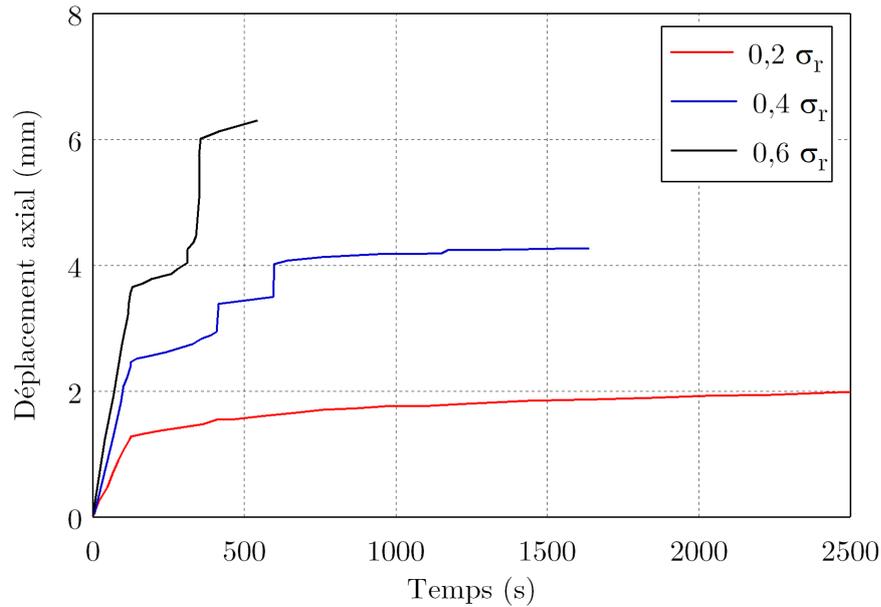


FIGURE 1.26. – Réponse mécanique en fluage traction d'un stratifié UD quasi-isotrope C/Epoxy (d'après [156])

- (1) La chute initiale de contrainte à rupture en fluage est associée au ramollissement de la matrice qui entraîne la même diminution de contrainte à rupture quel que soit le flux thermique imposé.
- (2) Un plateau, dont la durée diminue à flux thermique croissant, associé à la période durant laquelle la matrice est ramollie mais non décomposée et les fibres (de verre) ne sont pas encore ramollies.
- (3) Une seconde chute résulte de la décomposition de la matrice qui s'accompagne du ramollissement des fibres de verre. Contrairement à la première phase, la sévérité de l'abatement des propriétés varie avec le flux thermique. En effet, la dégradation des propriétés est fortement liée à la décomposition des fibres, et donc à la température. Dans le cas de composites à matrice TD renforcés par des fibres de carbone, il n'y a pas de ramollissement de ces dernières et la chute de propriétés durant l'étape 3 est plus faible car uniquement liée à la décomposition de la matrice (les phénomènes d'oxydation des fibres intervenant souvent pour des temps d'expositions et des flux thermiques élevés) [46].
- (4) Un second plateau au cours duquel la contrainte à rupture en fluage n'évolue plus. Pour des flux peu élevés (*e.g.* 10 et 25 kW/m<sup>2</sup>), cette étape n'est pas systématiquement observée car les essais sont fréquemment interrompus avant rupture. Les temps d'exposition nécessaires sont en effet trop longs par rapport à l'échelle de temps dans laquelle s'inscrit l'étude du comportement au feu. Dans ce cas, la rupture est pilotée par des mécanismes d'endommagement dépendants du temps [157].

Ces résultats soulignent que différents mécanismes d'endommagement peuvent aboutir à la rupture selon la contrainte et le flux appliqué en traction. En compression, les temps à

rupture sont 5 à 10 fois moins élevés qu'en traction [158] et la courbe  $\sigma_r = f(t)$  suit une évolution différente (Figure 1.27b). En effet, le mécanisme principal pilotant la rupture en compression est la formation de bandes de flambement plastique (Figure 1.28a). Différents paramètres peuvent toutefois influencer son étendue. La largeur de la bande de flambement tend à augmenter lorsque le flux thermique augmente (Figure 1.28b), phénomène déjà observé [159]. Lorsque la matrice est partiellement décomposée, la ténacité interlaminaire est si faible que le flambement peut s'accompagner d'un délaminage généralisé (Figure 1.28c). Enfin, lorsque la matrice est fortement décomposée, un délaminage peut s'opérer entre le(s) pli(s) le(s) plus proche(s) de la zone exposée, entraînant un flambement plastique uniquement des plis sur la face non exposée (Figure 1.28d).

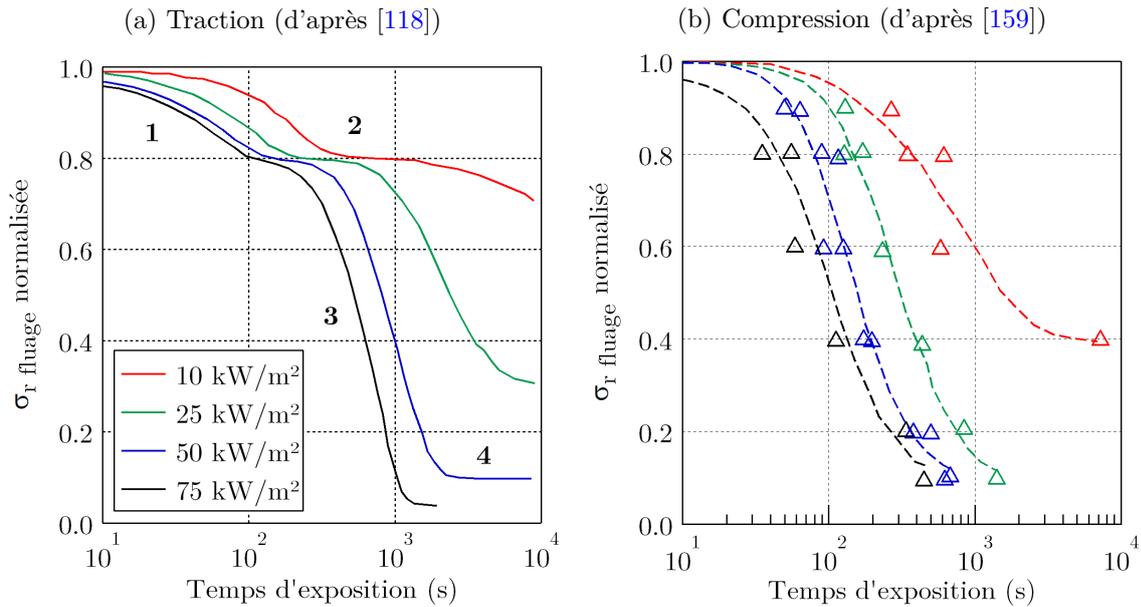


FIGURE 1.27. – Lien entre temps d'exposition et contrainte à rupture en fluage - Sergé Verre/Vinylester

A la connaissance de l'auteur, une seule étude dans la littérature s'intéresse au comportement mécanique sous feu de composites à matrice TP (sergé Verre/PP) [116, 117]. En suivant l'évolution de la contrainte de fluage à rupture normalisée  $X$  (Équation 1.30) en fonction du temps d'exposition, Gibson *et al.* ont montré qu'un même mécanisme (la fusion de la matrice) semblait piloter la rupture en traction et en compression. En effet, les courbes  $X = f(t)$  se superposent pour les deux sollicitations (Figure 1.29a)<sup>22</sup>. Ces observations semblent souligner une différence fondamentale avec les matériaux composites à matrice thermodurcissables pour lesquels les temps à rupture sont beaucoup plus court en compression qu'en traction.

22. Ces résultats nécessitent une confirmation sur d'autres matrices TP car le PP est un matériau présentant des propriétés particulières comparées aux matrices souvent étudiées dans le domaine du comportement au feu ( $T_g$  inférieure à la température ambiante, perte de masse totale durant la pyrolyse).

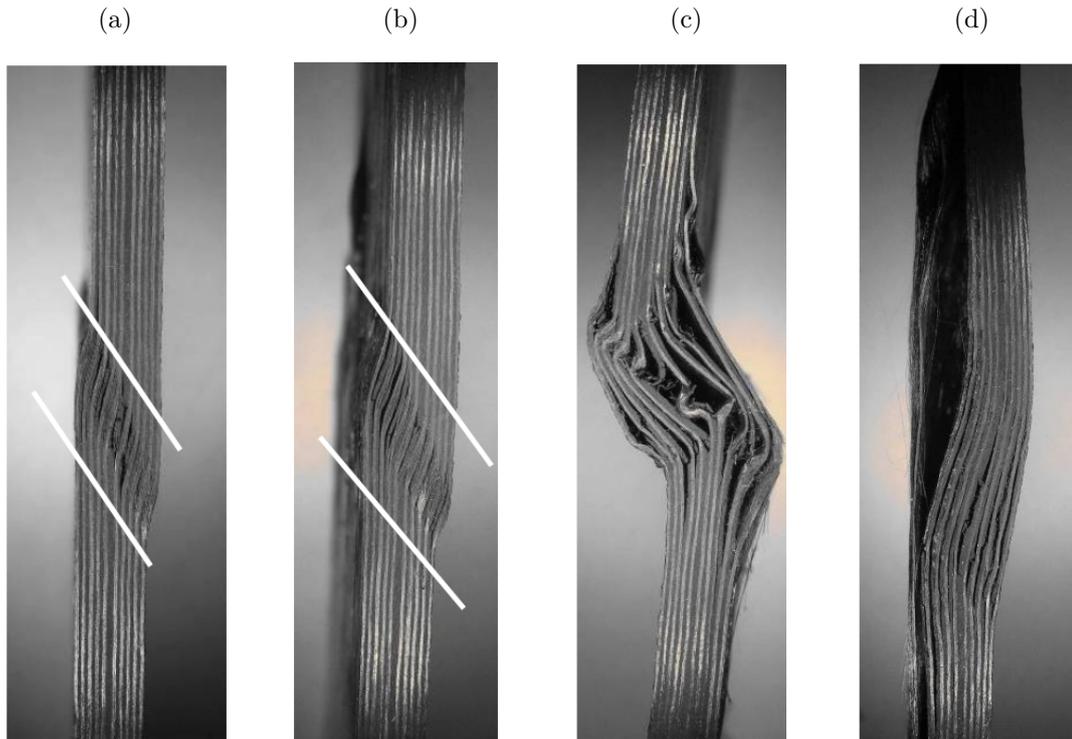


FIGURE 1.28. – Rupture en compression fluage de stratifiés C/Epoxy (a)  $0.6 \sigma_r - 25 \text{ kW/m}^2$  (b)  $35 \text{ kW/m}^2$  (c) et (d)  $50 \text{ kW/m}^2$  [121]

$$X = \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \quad (1.30)$$

Où  $\sigma$  est la contrainte de fluage,  $\sigma_0$  la contrainte à rupture à température ambiante et  $\sigma_\infty$  la contrainte à partir de laquelle le matériau ne semble pas rompre en fluage (du moins sur les échelles de temps considérées).

Les mécanismes de rupture diffèrent légèrement en compression. Dans la zone dans laquelle se forme la bande de flambement plastique, on peut observer une fissuration par cisaillement qui n'était pas observée dans les composites à matrice TD (Figure 1.29b).

#### 1.4. Modélisation et simulation de la résistance au feu des matériaux composites

La quasi-totalité des modèles thermo-mécaniques utilisés pour simuler le comportement thermo-mécanique de matériaux composites soumis au feu se base sur l'hypothèse d'un couplage faible entre thermique et mécanique. La méthodologie est résumée dans la Figure 1.30. L'objectif de cette section est de présenter les modèles thermiques et mécaniques

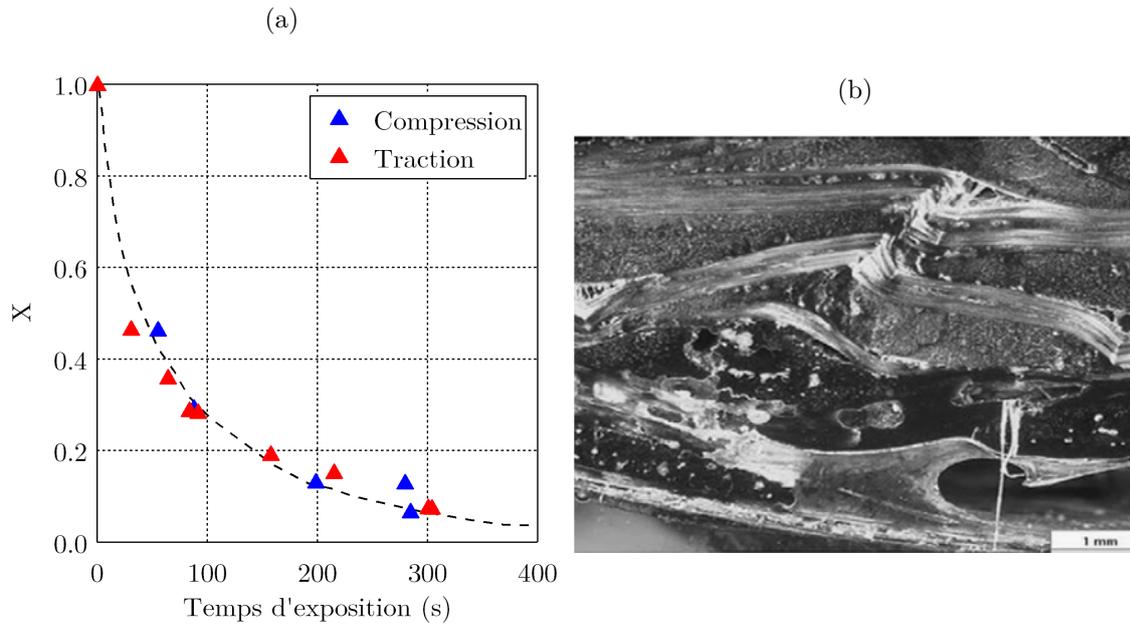


FIGURE 1.29. – (a) Évolution de la contrainte à rupture en fluage en fonction du temps d'exposition pour un stratifié tissé Verre/PP (d'après [116]) (b) Zone de flambement plastique [116]

qui ont été utilisés dans le cas des composites soumis au feu (pour les modèles de pyrolyse, voir Paragraphe 1.2.1.2).

#### 1.4.1. Modélisation du comportement thermique sous flux thermique

Le premier modèle prédisant la réponse thermique d'un matériau en décomposition fut proposé en 1946 par Bamford *et al.* dans le cas du bois [160]. Il s'appuie sur l'équation de conduction thermique en régime transitoire en 1D (équation (1.3)) avec un terme source correspondant à l'énergie consommée par la décomposition, supposée être une réaction d'ordre 1. Les propriétés du matériau étaient alors supposées indépendantes de la température.

La question de la modélisation de la réponse des matériaux composites à matrice organique fut quant à elle posée dans les années 70 lorsque ces derniers commencèrent à être utilisés dans des pièces soumises à de très hautes températures dans le domaine aérospace (par exemple, les boucliers thermiques pour l'entrée dans l'atmosphère [21]). Pour de telles applications, les flux thermiques peuvent atteindre des valeurs très élevées (jusqu'à 300 kW/m<sup>2</sup>) sur de courtes périodes et entraîner la décomposition thermique complète, voire l'ablation du matériau. En 1972, Kung propose un nouveau modèle pour le bois qui servira de base aux travaux visant à décrire le comportement d'un matériau composite soumis aux flux thermiques très élevés [161]. Contrairement au modèle monoconstituant de Bamford, Kung considère le bois soumis au feu comme un matériau biphasé composé d'une partie "vierge" et d'une partie "dégradée" (*char*), dont les propriétés évoluent en fonction de la tempéra-

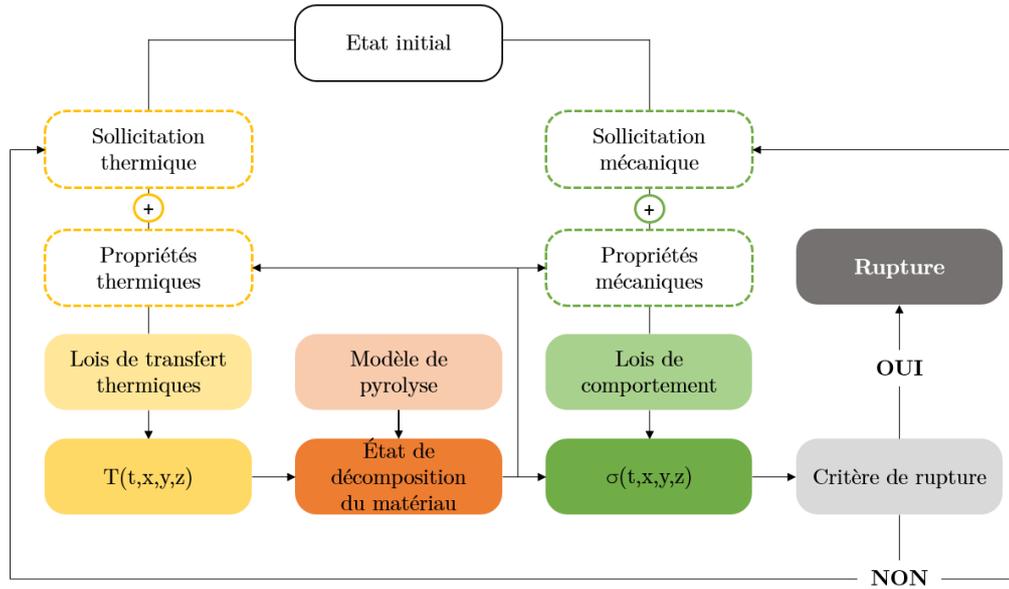


FIGURE 1.30. – Principe d'un modèle thermo-mécanique

ture. Dressant un parallèle entre le bois et les matériaux composites à matrice polymère, Henderson et Wiecek publièrent en 1985 le premier modèle complet<sup>23</sup> prédisant la réponse thermique d'un composite en décomposition qui fait encore aujourd'hui référence [134] :

$$\begin{cases} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial \lambda}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} - \dot{m}_g c_{p_g} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \rho}{\partial t} (Q_i + h - h_g) \\ \frac{\partial m}{\partial t} = -A_i m_0 \left( \frac{m - m_f}{m_0} \right)^n e^{-E_i/RT} \\ \frac{\partial \dot{m}_g}{\partial t} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \end{cases} \quad (1.31)$$

Le terme de gauche de la première équation correspond à la variation d'énergie interne. Les deux premiers termes de droite décrivent la conduction thermique en prenant en compte la variation du coefficient de conductivité thermique  $\lambda$ . Le troisième terme décrit le refroidissement par convection due au flux des gaz de décomposition en prenant en compte leur capacité thermique  $c_{p_g}$ . Le dernier terme décrit la variation d'énergie induite par la décomposition du matériau en considérant l'enthalpie de décomposition du matériau  $Q_i$  ainsi que son enthalpie  $h$  et celle des gaz  $h_g$ .

En 1995, Gibson *et al.* proposèrent une version simplifiée du modèle d'Henderson en considérant des propriétés thermiques et de transport de gaz constantes, modèle qui est probablement le plus utilisé encore aujourd'hui [133]. Si ces deux modèles considèrent l'influence des gaz, ils ne le prennent pas en compte de manière explicite comme un constituant à part dans le bilan énergétique. En 1987, Henderson et Wiecek proposèrent un modèle tri-constituant (partie vierge, partie dégradée et gaz) qui permet de prendre en compte le

23. Pering *et al.* modélisèrent dès 1980 le comportement d'un matériau composite décomposé avec un modèle similaire à celui de Bamford, mais l'influence des gaz n'était pas prise en compte

stockage des gaz et la dilatation thermique de l'échantillon [162]. Ce modèle se base sur l'hypothèse d'un équilibre thermique local entre gaz de décomposition et solide. Afin de vérifier cette hypothèse, Florio *et al.* dérivèrent ce modèle afin d'introduire une hypothèse de déséquilibre thermique entre ces deux phases [163]. Cette approche ne permit d'améliorer que légèrement la prédiction de la réponse thermique. Quelques résultats importants obtenus grâce à ces modèles sont synthétisés ici (et illustrés notamment par la figure 1.31) :

- Le pic de pression a lieu au début de la pyrolyse. Deux raisons permettent de l'expliquer : d'une part, le taux de porosité et donc le volume disponible pour le stockage de gaz sont encore relativement faibles, et d'autre part le matériau est encore relativement rigide.
- Le pic de pression apparaît avant le pic de dilatation. Ce dernier étant principalement de nature thermochimique (formation des porosités), il est atteint au milieu de la décomposition, d'où le décalage dans le temps.
- Le stockage de gaz a tendance à réduire la vitesse d'échauffement, ce qui réduit la cinétique de décomposition et ralentit donc la formation de gaz [164]
- La grande majorité des gaz s'échappe vers la surface exposée (plus grande perméabilité). Néanmoins, une faible quantité de gaz peut se retrouver stockée dans les pores du matériau encore vierge, contribuant à augmenter la pression des gaz emprisonnés avant même le début de la décomposition.
- Le transport des gaz dans le matériau a un effet refroidissant sur le matériau.
- Étant donnée la masse des gaz et leur capacité thermique, l'énergie stockée dans les gaz est relativement faible par rapport à celle stockée dans le matériau. S'ils participent beaucoup à l'augmentation de la pression au sein du matériau, leur influence sur la réponse thermique est relativement faible<sup>24</sup>.

Les modèles décrits jusqu'ici nécessitent la résolution simultanée de 3 équations (6 dans le cas où un bilan d'énergie séparé est effectué pour les gaz) : une équation de transfert thermique, une équation cinétique locale et une équation de conservation de la masse (soit les 3 équations présentées en (1.31)) [165]. A partir d'hypothèses simplificatrices, ces modèles dits *complets* peuvent se résumer à une seule équation (modèles *réduits*) [166] :

$$\left[ \rho(T)c_p(T) + \left( Q_d + h(T) - h_g(T) \frac{\partial \rho}{\partial T}(T) \right) \frac{\partial \rho}{\partial T}(T) \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1.32)$$

A partir de la notion de capacité thermique apparente  $c_{p_{app}}$  (décrite dans la Section 1.2.2.1), Lattimer et Ouellette résument ainsi l'équation (1.32) :

$$\rho_0 c_{p_{app}} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1.33)$$

Cette formulation présente l'avantage d'une réduction considérable du temps de calcul pour des résultats relativement proches. Goupil *et al.* ont montré un écart de température de

24. Ce dernier résultat fut démontré par Henderson et Wiecek sur un matériau présentant une perte de masse de seulement 20% entre l'ambiante et 1200°C. Il est donc à nuancer si le matériau présente une perte de masse beaucoup plus élevée sur une plage de température restreinte. Zhou a par exemple montré une influence assez faible de la convection pour des flux allant jusqu'à 45 kW/m<sup>2</sup> [131]

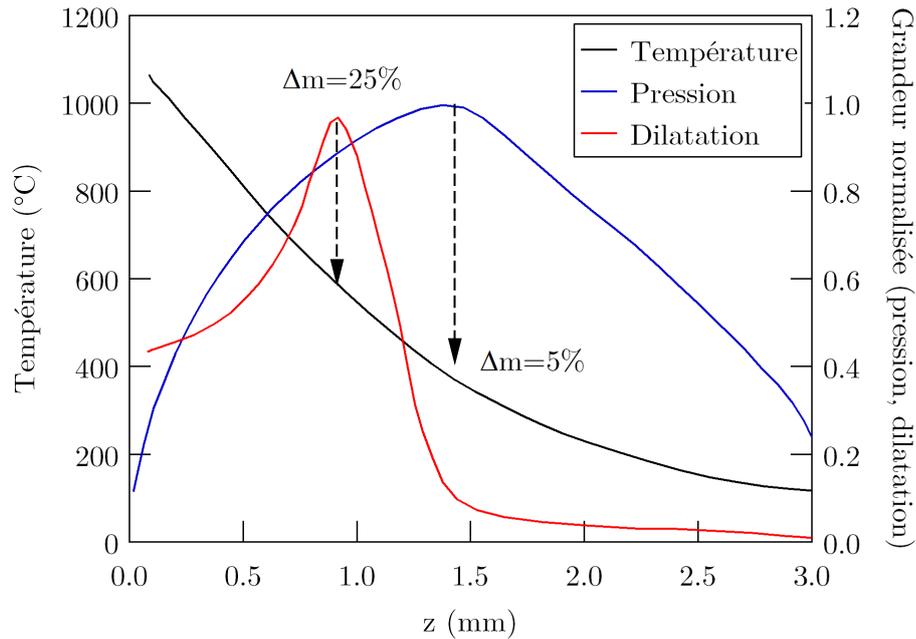


FIGURE 1.31. – Évolutions de la température, la pression et la dilatation en fonction de l'épaisseur dans un composite verre/phénolique soumis à un flux thermique de  $280 \text{ kW/m}^2$  (d'après [162])

seulement 6% entre un modèle complet et un modèle réduit pour une réduction par 8 du nombre de degrés de libertés [167].

Les modèles présentés jusqu'ici (ainsi qu'une majorité dans la littérature) sont 1D. Ils présupposent donc un flux uniformément distribué en surface, approximation qui peut se justifier dans un certain nombre de cas mais pas toujours. Comme l'ont montré Skorieh et Abdolvand, la forme de la zone délaminée n'est pas la même pour des stratifiés UD et tissés en raison de transferts thermiques plus importants dans une direction pour les UD [168]. Ainsi des modèles 2D [169] et 3D [170] ont été développés afin de modéliser plus finement ces transferts thermiques multidirectionnels. Biasi a par exemple développé un modèle décrivant la réponse thermique d'un composite soumis à un flux axisymétrique [28]. Ces simulations corroborent certains résultats obtenus avec des modèles 1D (maximum de pression sous la zone de décomposition) et montrent qu'après une accumulation autour de l'axe de symétrie, les gaz peuvent s'échapper vers les zones périphériques, entraînant une uniformisation de la pression dans la zone centrale des échantillons (Figure 1.32).

Cette brève revue des modèles ne saurait être complète sans aborder les modèles thermo-mécaniques utilisés pour simuler les conséquences mécaniques d'une exposition au feu (contraintes liées au incompatibilités de déformations thermiques par exemple). Ces derniers permettent, en plus de prédire la réponse thermique, d'estimer les déformations et contraintes d'origine thermique dans le matériau et de permettre ainsi l'utilisation de critères de rupture pour prédire certains mécanismes d'endommagement comme le délaminage. Le premier modèle allant dans ce sens fut proposé par McManus et Springer en 1992 [171, 172]. La partie thermique est proche de celle proposée par Florio *et al.* [163]. Le

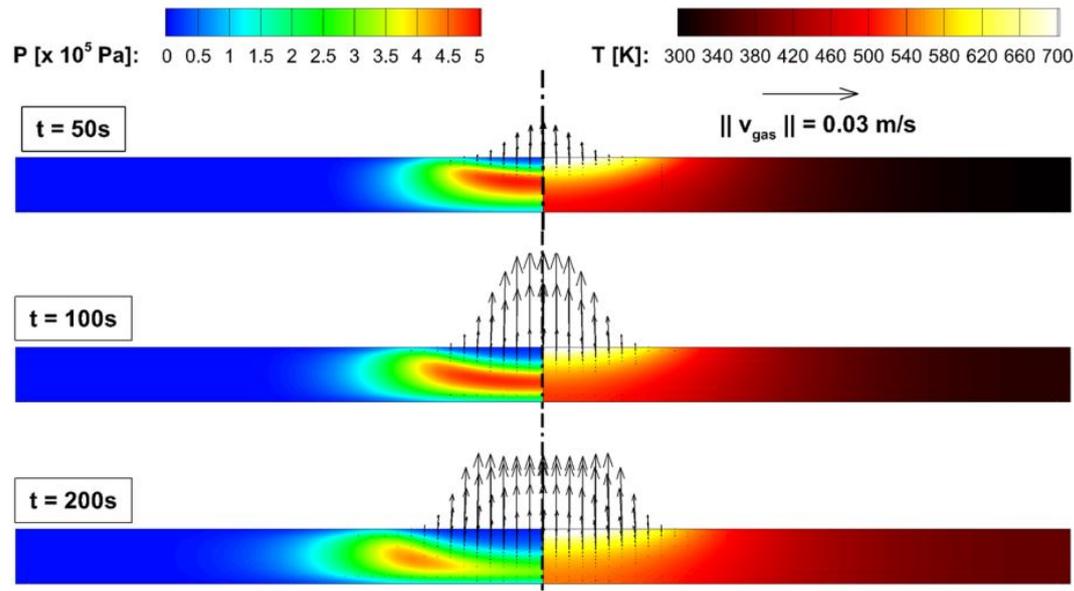


FIGURE 1.32. – Évolution de la pression, température et vitesse des gaz dans un composite carbone/époxy exposé à un flux thermique [142]

modèle mécanique considère que la déformation totale peut être partitionnée comme une somme de 5 composantes : effort mécanique extérieur, pression des gaz due à la vaporisation de l'eau, pression des gaz de décomposition, dilatation thermique et dilatation thermo-chimique (due à la pyrolyse). Basées sur ces travaux, d'autres approches plus simples furent proposées. Parmi les travaux récents, Shi *et al.* ont étudié les déformations et contraintes dans un composite silice/phénolique exposé à un flux de  $155 \text{ kW/m}^2$  (Figure 1.33a) [173]. Parmi les résultats notables, on peut citer la diminution de la valeur maximale de contrainte au cours du temps associée à une dégradation de la rigidité du matériau (Figure 1.33b).

### 1.4.2. Prédiction de la rupture de composites sous feu

La modélisation de la réponse mécanique d'un composite soumis à un chargement combiné n'a été que très rarement entreprise. Hormis quelques rares occurrences dans la littérature [174, 175], la majorité des études proposent des modèles prédictifs du temps à rupture en fluage. On peut avancer comme raison que la recherche portant sur la résistance mécanique sous feu s'est historiquement et majoritairement développée dans des pays où milieux académiques et industriels sont fortement liés (Etats-Unis, Angleterre et Australie) et qu'elle s'est donc concentrée sur des indicateurs sécurité "concrets" tels que le temps à rupture en fluage.

Le point commun à toutes les études réside dans la détermination du champ de température dans le matériau. Les approches pour prédire la rupture varient ensuite en fonction des auteurs.

Un des premiers modèles utilisés fut le modèle biphasé développé par Mouritz *et al.* pour le calcul des propriétés résiduelles après exposition au feu (Paragraphe 1.3.3.1) [140]. La

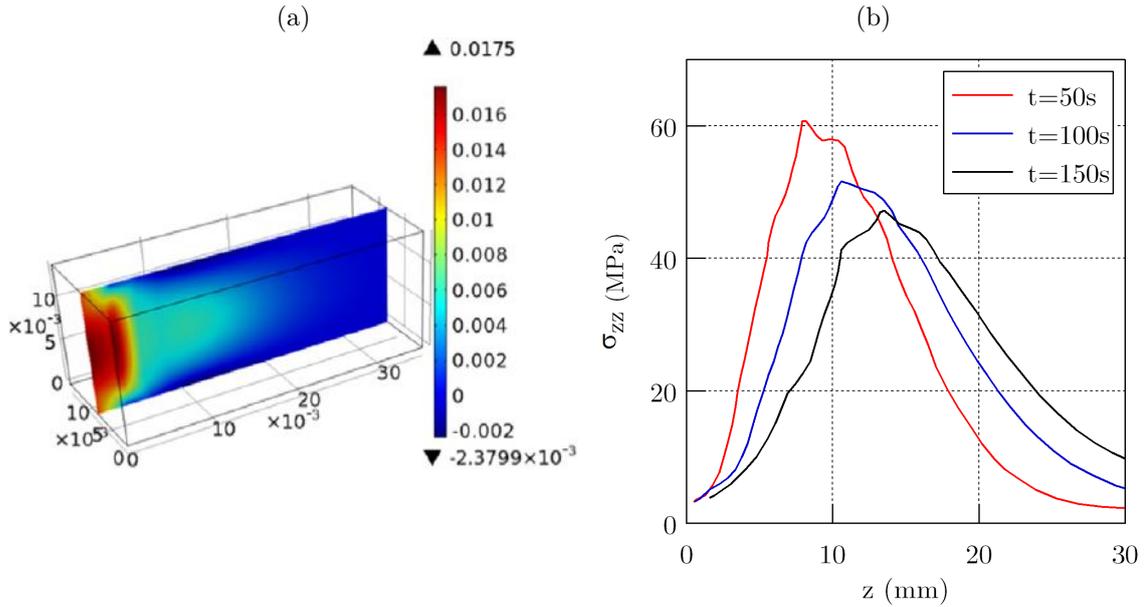


FIGURE 1.33. – Champ de déformation  $\epsilon_{zz}$  (a) et évolution de la contrainte  $\sigma_{zz}$  (b) dans un composite verre/phénolique soumis à un flux de  $155 \text{ kW.m}^{-2}$  (d'après [173])

contrainte à rupture du stratifié est calculée par une loi des mélanges entre contraintes à rupture du matériau vierge et du matériau décomposé (toutes deux supposées constantes). Ce modèle n'est cependant pas applicable en l'état en compression car la chute de la contrainte à rupture est très importante avant même la décomposition thermique (Paragraphe 1.2.2.2). Feih *et al.* proposèrent de calculer la contrainte à rupture en compression d'un stratifié à partir de l'intégrale sur l'épaisseur de la contrainte à rupture locale, fonction de la température [153]. La rupture est supposée intervenir lorsque la contrainte à rupture globale a suffisamment diminué pour atteindre la contrainte imposée. Ces deux modèles entraînent la prédiction d'une rupture brutale, ce qui est généralement le cas en compression, mais pas forcément en traction [116].

Cette approche a été comparée avec la Théorie Classique des Stratifiés associé à un critère de rupture par Gibson *et al.* pour prédire la rupture des matériaux composites sous chargements combinés [123]. Dans ce cas, la contrainte de flambement  $\sigma_f$  est liée aux termes de la matrice  $D^{25}$  du stratifié par l'équation suivante :

$$\sigma_f = \frac{Cste}{el} \sqrt{D_{11} D_{22}} \quad (1.34)$$

où  $e$  et  $l$  sont respectivement l'épaisseur et la largeur de l'éprouvette. Des approches similaires furent utilisées dans la littérature [176].

On peut aussi citer des modèles basés sur un mécanisme de rupture. Pour prédire la rupture en compression par formation de bandes de flambement (*kinking*), Bausano *et al.* ont utilisé

25. issue de la Théorie Classique des Stratifiés

la formule de Budiansky et Fleck [154] :

$$\sigma_c = G \left[ 1 + n \left( \frac{3}{7} \right)^{1/n} \left( \frac{\phi}{\gamma_e(n-1)} \right)^{(n-1)/n} \right]^{-1} \quad (1.35)$$

Avec  $n$  le facteur d'écroûissage,  $\phi$  l'angle moyen de "désalignement" des fibres et  $\gamma_e$  l'angle correspondant à limite élastique en cisaillement [177].

Finalement, un des modèles les plus complets est celui développé par MacManus et Springer en 1992. La déformation totale d'un matériau composite peut être calculée de la façon suivante :

$$\epsilon_{ij} = \Lambda_{ij} \Delta P + \alpha_{ij} \Delta T + \beta_{ij} (TH) + \chi_{ij} \Delta V_c + S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (1.36)$$

Les 4 premiers termes décrivent des mécanismes de déformation d'origine thermique (dilatation purement thermique, thermo-chimique, due à la variation de pression interne ou au taux d'humidité) tandis que le dernier représente la déformation due à l'effort mécanique appliqué. Étant donné le nombre très importants de paramètres phénoménologiques nécessaires, ce modèle fut finalement peu repris dans la littérature.

### 1.4.3. Détermination de propriétés par identification

Comme l'illustrent les différentes sections présentées jusqu'ici, la modélisation du comportement au feu de matériaux composites nécessite la prise en compte de nombreux phénomènes. Du fait de la nature hétérogène et anisotrope des matériaux composites, le nombre de paramètres et de propriétés nécessaires pour y parvenir peut être particulièrement important. Pour alimenter ces modèles numériques, il faudrait idéalement déterminer chaque propriété (et son évolution) au moyen d'expériences séparées. Cette approche se heurte toutefois souvent à des contraintes matérielles (surtout pour les propriétés physico-chimiques qui nécessitent généralement chacune un équipement dédié), ainsi qu'à des problématiques d'échelle (les propriétés qui interviennent dans la décomposition thermique par exemple peuvent varier selon l'échelle de caractérisation). Il est alors possible de prendre en compte moins de phénomènes, en déterminant ceux qui influent le plus la réponse du matériau grâce à une étude de sensibilité [178]. Il existe aussi des méthodes d'identification inverse, dont l'objectif est de trouver le jeu de paramètres permettant une reproduction optimale de résultats expérimentaux.

Dans leurs travaux fondateurs, Lautenberger *et al.* ont souligné qu'un des freins à l'amélioration des résultats issus de simulations thermiques était dû au manque de méthodes pour utiliser de manière pertinente les données issues d'essais normalisés tels que ceux réalisés avec un calorimètre à cône [179]. Ils ont alors combiné un modèle de pyrolyse (paramètres  $A$  et  $E$ ) et un modèle de transfert thermique ( $\lambda_v, \lambda_c, \rho_v, \rho_c, c_{p_v}, c_{p_c}$ <sup>26</sup>) dont les données de sorties  $T_{face\ avant}$  et la  $MLR$ <sup>27</sup> sont comparées avec les valeurs expérimentales issues de l'exposition à un cône calorimètre. Pour faire varier les paramètres, ils proposèrent d'utiliser un algorithme génétique, méthode qui fut ensuite reprise dans de nombreuses études sur le comportement au feu [180].

26. Coefficients de conductivité thermique, masses volumiques et capacités thermiques du matériau vierge et décomposé

27. *Mass Loss Rate* : Vitesse de décomposition

Les algorithmes génétiques (A.G.) ou évolutionnaires visent à déterminer une solution approchée d'un problème d'optimisation dans un temps raisonnable, particulièrement lorsque le nombre de paramètres est important. Pour cela, ils s'appuient sur la théorie de Darwin et les mécanismes d'évolution des gènes dans une population : sélection, croisement et mutation [181]. Des jeux de paramètres (chromosomes) sont générés et évalués au travers d'une fonction qualifiée de sélective, comparant l'écart simulation/expérience (Figure 1.34a). Les chromosomes les plus "adaptés" (permettant d'obtenir le plus faible écart avec les résultats expérimentaux) ont alors une probabilité plus forte de se reproduire et de combiner certains gènes (paramètres) avec d'autres chromosomes pour en former de nouveaux (étape de croisement). Des mécanismes de mutation sont aussi introduits pour s'assurer que l'ensemble des solutions possibles soit exploré. Ainsi, s'ils sont généralement plus longs à converger que d'autres algorithmes, les A.G. présentent l'avantage d'éviter les optimums locaux [182].

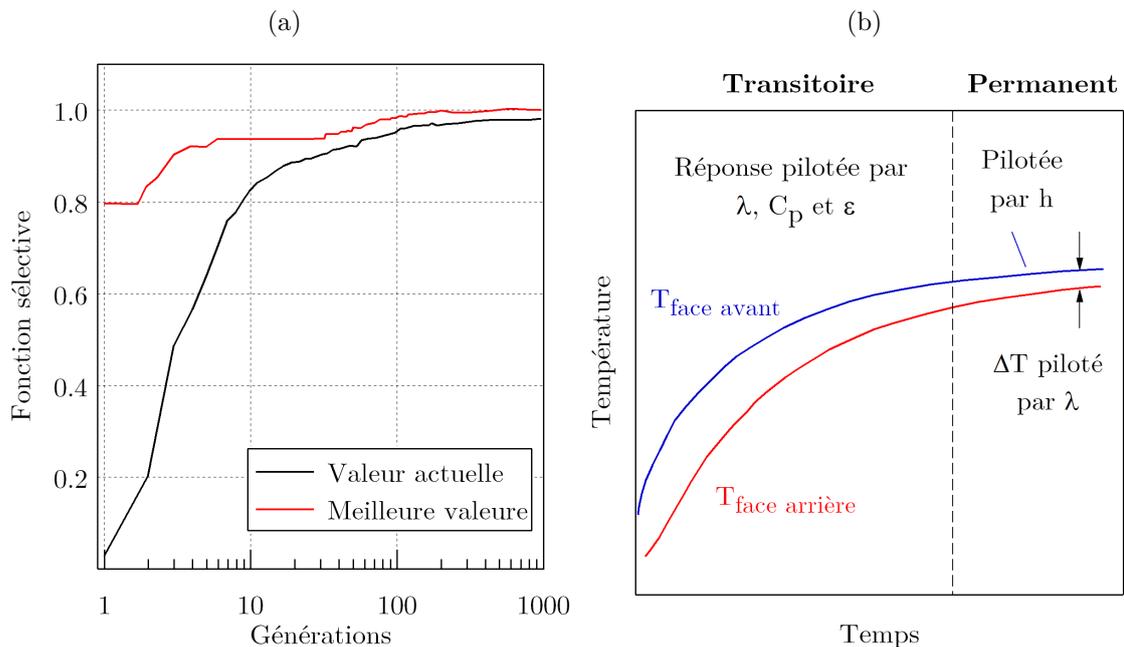


FIGURE 1.34. – (a) Exemple de l'évolution de la fonction sélective au cours d'un processus d'identification à l'aide d'algorithmes génétiques (d'après [179])  
 (b) Influence des propriétés sur la réponse thermique d'un matériau (reproduit à partir de [106])

Un des inconvénients de ces méthodes appliquées à un grand nombre de paramètres réside dans l'apparition de phénomènes de compensation entre paramètres. Par exemple, si deux paramètres affectent dans le même sens la réponse thermique, l'erreur sur l'un peut être compensée par la modification de l'autre, entraînant un grand nombre de jeux de paramètres corrects du point de vue mathématique, mais pas forcément physique. Face à ce problème, Lattimer *et al.* ont étudié l'influence des propriétés sur les différentes composantes de la réponse thermique (Figure 1.34b) et ainsi identifié séparément les propriétés homogénéisées d'un matériau composite soumis au feu [183, 184].

Les méthodes décrites dans cette partie ont majoritairement été utilisées au moyen de

simulations sur des matériaux homogènes ou homogénéisés. Si nécessaire, il est possible d'appliquer une homogénéisation inverse pour déterminer les propriétés de chacun des constituants. Si la détermination des coefficients de capacité thermique est relativement simple car ils sont liés par une loi des mélanges linéaires, le calcul des coefficients de conductivité thermique est beaucoup plus complexe car fortement dépendant de la forme et la distribution des constituants, du fait en particulier de la forte anisotropie des fibres. On peut citer ici les travaux de Biasi *et al.* qui ont étendu l'approche de Mori-Tanaka au calcul des conductivités thermiques des constituants d'un matériau composite en cours de décomposition : matrice, fibre, charbon et gaz de pyrolyse [28, 185] (leur permettant de simuler les réponses Figure 1.32).

## 1.5. Conclusion

Considérant les différentes approches et résultats décrits dans cette revue bibliographique, plusieurs axes de recherches peuvent être proposés pour l'étude de la résistance au feu de stratifiés C/PPS.

L'évolution des propriétés mécaniques des matrices thermoplastiques en fonction de la température a depuis longtemps été caractérisée, avec des transitions marquées lors du ramollissement et de la fusion de la matrice (Figure 1.10). Ces variations ont des conséquences majeures sur le comportement mécanique au-delà de la température de fusion. Or, les études qui s'intéressent au comportement mécanique dans ce domaine de température pour les composites à matrice thermoplastique sont rares. Si les travaux de Gibson *et al.* sur des stratifiés UD Verre/PP ont apporté des réponses sur un certain nombre de points (évolution de la réponse mécanique et de la contrainte à rupture en traction et en compression en fonction de la température) [116, 117], des essais supplémentaires avec d'autres fibres (carbone), matrice (avec une tenue haute température telle que le PPS) ou stratification peuvent permettre d'améliorer la compréhension de la résistance au feu de tels matériaux. De plus, l'évolution des mécanismes d'endommagement avec la température n'ayant pas été abordée en détail dans ces études, une attention particulière leur sera portée.

La décomposition thermique du PPS a été particulièrement traitée via l'observation de l'évolution des espèces chimiques au cours de la pyrolyse de la matrice [72]. Si ces informations sont fondamentales pour traiter de la réaction au feu d'une matrice, elles ne seront pas particulièrement abordées dans cette étude, qui s'intéresse à la résistance au feu. La cinétique de décomposition a été étudiée principalement grâce à des méthodes isoconversionnelles, mais les différents travaux recensés se focalisent sur l'évolution de l'énergie d'activation au cours de la pyrolyse sans proposer de modèle complet. Seule l'étude de Day *et al.* propose des triplets cinétiques ( $A$ ,  $E$  et  $f(\alpha)$ ), obtenus à partir de TGA isothermes et anisothermes [49]. Parmi les limites de ces travaux dans le cadre d'étude proposé, on peut citer le manque d'information sur la décomposition isotherme au-delà de 420°C. Il est donc proposé d'étudier la décomposition thermique du PPS (cette fois associé à des fibres) dans le cas isotherme à des plus hautes températures. Les modèles obtenus seront confrontés aux observations de Day, tandis qu'une approche ne nécessitant aucune fonction de conversion (proposée par Vyazovkin [50]) sera mise en place. La cinétique de la décomposition anisotherme sera elle aussi traitée. Ces essais seront l'occasion d'étudier l'influence

d'une atmosphère oxydante sur la décomposition du PPS et du C/PPS, qui en dehors des travaux de Ma *et al.*, n'a jamais été traitée [41].

Comme pour le comportement mécanique au-delà de la température de fusion, le comportement mécanique d'un composite thermoplastique exposé à un flux thermique n'a été étudié que par Gibson *et al.*. Ainsi que décrit au Paragraphe 1.4.2, ces travaux se concentrent sur la prédiction du temps à rupture et sur sa vérification expérimentale. La réponse mécanique avant rupture, les mécanismes d'endommagement, ou l'influence des conditions expérimentales sur les mécanismes de rupture n'ont pas été investigués en détail. Il seront donc au cœur de l'étude ici.

Les modèles permettant de prédire la réponse thermique (et surtout le temps à rupture) d'un matériau composite soumis au feu sont nombreux. Ceux capables de modéliser la réponse thermo-mécanique face à une sollicitation couplée sont beaucoup plus rares. La complexité des phénomènes mis en jeu dans un matériau fortement hétérogène et anisotrope rend ce but particulièrement difficile à atteindre. À long terme, simuler un tel comportement passe par la prise en compte de la mésostructure. C'est cette voie qui est choisie dans cet étude. Les mécanismes d'endommagement étant particulièrement complexes à modéliser, l'attention est portée majoritairement sur la réponse thermique du matériau composite. Le nombre de paramètres d'entrée nécessaire étant élevé pour ces simulations, une méthode de détermination des propriétés thermo-physiques des constituants, basée sur l'identification inverse avec des algorithmes génétiques (Section 1.4.3), sera présentée.

## CHAPITRE 2

# INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE COMPORTEMENT DE STRATIFIÉS C/PPS

*Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la température (considérée homogène dans l'échantillon) sur le comportement du C/PPS. Celle-ci est un préambule nécessaire à la compréhension du comportement de ce matériau lorsqu'il présente un fort gradient de température, comme c'est le cas lorsqu'un flux thermique est imposé sur une face d'une éprouvette. Considérant les températures élevées qui peuvent être observées dans le chapitre qui porte sur des essais mécaniques sous flux thermique, le matériau subit dans certains cas une décomposition thermique qui peut aller jusqu'à l'oxydation complète. Afin de mieux appréhender les différents phénomènes de dégradation thermique des propriétés, la décomposition thermique est caractérisée dans un premier temps, sous atmosphère aussi bien inerte qu'oxydante, dans différentes conditions (montée en température à vitesse constante ou maintien isotherme). Une fois les mécanismes de décomposition étudiés, la seconde partie s'attache à la caractérisation de l'évolution des propriétés physiques puis mécaniques avec la température.*

---

<b>2.1. Décomposition thermique</b> . . . . .	<b>79</b>
2.1.1. Influence de l'atmosphère . . . . .	79
2.1.1.1. Conditions anisothermes . . . . .	79
Atmosphère inerte : N <sub>2</sub> . . . . .	79
Atmosphère oxydante : O <sub>2</sub> et air . . . . .	82
2.1.1.2. Conditions isothermes . . . . .	84
Atmosphère inerte . . . . .	84
Atmosphère oxydante . . . . .	85
2.1.2. Influence de la vitesse de chauffe . . . . .	86

2.1.3. Modélisation de la cinétique de décomposition du C/PPS sous atmosphère neutre . . . . .	89
2.1.3.1. Approche modélistique . . . . .	90
Anisotherme . . . . .	90
Isotherme . . . . .	95
2.1.3.2. Approche isoconversionnelle . . . . .	97
Calcul de l'énergie d'activation . . . . .	97
Calcul de $A_\alpha$ et modélisation de la décomposition . . . . .	99
<b>2.2. Dégradation thermique . . . . .</b>	<b>103</b>
2.2.1. Modification des propriétés thermiques . . . . .	103
2.2.1.1. Propriétés thermodynamiques . . . . .	103
2.2.1.2. Conductivité thermique . . . . .	104
2.2.2. Dégradation des propriétés mécaniques . . . . .	105
2.2.2.1. Essais de traction monotone . . . . .	105
Mesure de rigidité . . . . .	105
Traction à rupture . . . . .	108
2.2.2.2. Fluage . . . . .	111
<b>2.3. Conclusion . . . . .</b>	<b>113</b>

---

## 2.1. Décomposition thermique

La température d'une plaque de matériau soumise à un flux thermique sur une de ses faces présente une phase transitoire au cours de laquelle  $T$  augmente, suivie d'un régime permanent, durant laquelle  $T$  est quasi-constante. L'étendue de la décomposition thermique au cours de chacune de ces deux phases dépend du flux thermique imposé (qui conditionne la vitesse de chauffe et la température d'équilibre), ainsi que de l'atmosphère environnante. Afin d'étudier cette décomposition, la méthode retenue est l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG). Elle consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon au cours du temps pour une température ou un profil de température imposé. Deux types d'analyses sont retenues :

- Conditions *anisothermes* : Évolution linéaire de la température en fonction du temps (caractérisée par une vitesse de chauffe  $\beta$ ). Ces expériences sont supposées être représentatives de l'augmentation de la température du matériau durant la phase transitoire de sa réponse thermique.
- Conditions *isothermes* : Rapide élévation de la température jusqu'à une valeur à laquelle elle est maintenue pendant une durée de 1h30 et 5h (selon la température d'essai). Ces expériences visent à caractériser la décomposition lorsque la température du matériau a atteint son régime permanent

Pour réaliser ces expériences, un analyseur thermo-gravimétrique TA Instruments Discovery 5500 est utilisé. La décomposition thermique est caractérisée sous trois atmosphères : azote, air et dioxygène. Le débit de gaz est fixé à  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

L'étendue de la décomposition est caractérisée par un degré d'avancement de la réaction  $\alpha$ , défini par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{m - m_i}{m_i - m_f} \quad (2.1)$$

Avec  $m_i$  la masse initiale de l'échantillon,  $m$  la masse à un instant  $t$  et  $m_f$  la masse après décomposition. Lorsque l'analyse est réalisée sous atmosphère inerte,  $\alpha$  correspond au *degré de pyrolyse*. Sous atmosphère oxydante, il correspond au *degré de décomposition*. Dans les deux cas,  $\alpha$  est compris entre 0 et 1, bien que cette valeur ne corresponde pas à un même état de décomposition du matériau selon l'atmosphère étudiée.

### 2.1.1. Influence de l'atmosphère

#### 2.1.1.1. Conditions anisothermes

**Atmosphère inerte :  $\text{N}_2$**  Sous diazote, la pyrolyse du PPS démarre à  $503^\circ\text{C}$ <sup>1</sup> (à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et s'achève aux alentours de  $640^\circ\text{C}$ , entraînant une perte de masse d'environ 55% (Figure 2.1a). Sur cette plage de température, l'évolution de la vitesse de décomposition, ou vitesse de perte de masse (*Mass Loss Rate* en anglais, souvent abrégée MLR) présente

1. Température correspondant à une perte de 5% de la masse initiale, notée  $T_{d,0}$ .

un pic symétrique, avec un maximum proche de  $0,8 \text{ \%}\cdot\text{C}^{-1}$  (Figure 2.1b). La présence d'un seul pic indique que la pyrolyse s'opère selon un méta-mécanisme, combinaison de ruptures aléatoires de chaînes et de dépolymérisation (Paragraphe 1.2.1.3). Le produit de cette décomposition, représentant 45% de la masse initiale, est un résidu carboné fortement résistant à haute température (qualifié de charbon dans la littérature) avec une perte de masse de seulement 11% à 900°C (soit 5% de la masse initiale de polymère).

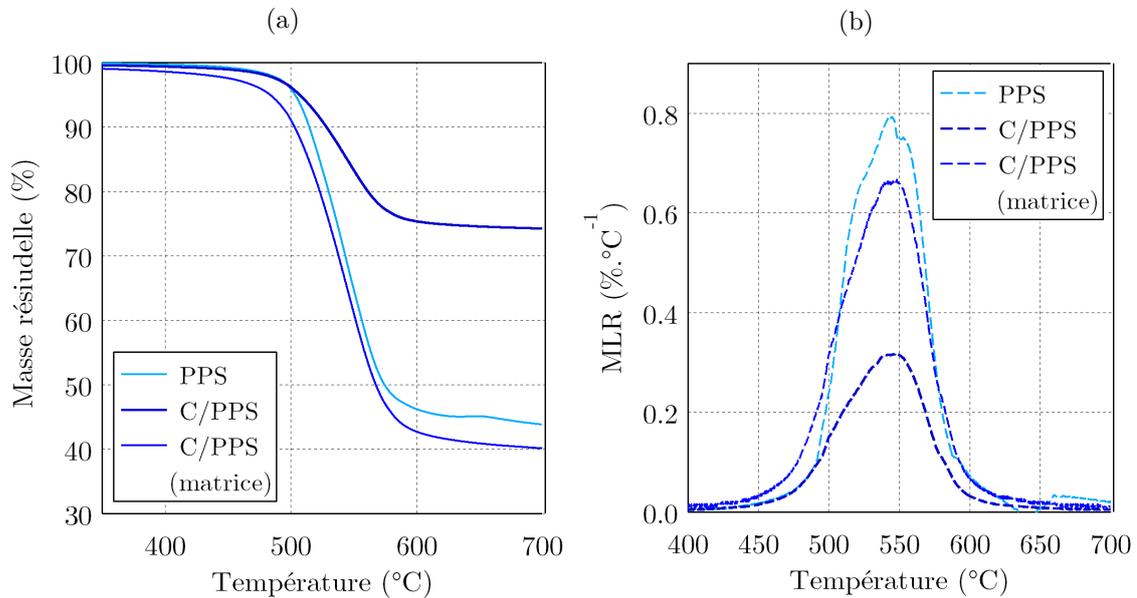


FIGURE 2.1. – (a) Courbes TGA du PPS et du C/PPS sous  $\text{N}_2$  (b) Évolution de la vitesse de décomposition en fonction de la température

Pour C/PPS, composé à 43% en masse de PPS, la pyrolyse n'aboutit qu'à une perte de masse de 26% (avec une vitesse maximale de décomposition de  $0,32\% \cdot \text{C}^{-1}$ ). En effet, la décomposition thermique des fibres de carbone sous atmosphère inerte est partiellement nulle à ce niveau de température [46]. Il est ainsi possible de calculer la perte de masse de la matrice dans le matériau composite, ainsi que sa vitesse de décomposition, en supposant que seule elle s'est décomposée pendant que les fibres sont restées intactes. Il est intéressant de noter que malgré la haute résistance thermique des fibres de carbone, la décomposition thermique de la matrice débute  $20^\circ\text{C}$  plus tôt dans le matériau composite que lorsqu'elle est seule ( $T_{d,o} = 483^\circ\text{C}^2$  à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). La décomposition est aussi légèrement plus étendue avec une masse résiduelle après pyrolyse de 60% contre seulement 55% dans le cas de la résine seule. La présence de fibres se traduit également par une vitesse de décomposition de la matrice plus lente que pour la résine seule (Figure 2.2a).

Le résidu, composé de charbon et de fibres est aussi très différent de celui issu de la décomposition du PPS. Les fibres limitant le gonflement associé à la formation des gaz de pyrolyse, le résidu du C/PPS est un réseau fibreux fortement poreux mais seulement légèrement plus épais que le composite à température ambiante tandis que le produit de

2. Correspondant ici à une perte de masse de 5% de polymère dans le matériau composite.

la décomposition du PPS se présente sous la forme d'une bulle (issue du "gonflement" du matériau sous une forte pression interne). Ainsi, bien que les fibres ne se décomposent pas, elles influencent de façon non négligeable la décomposition de la matrice.

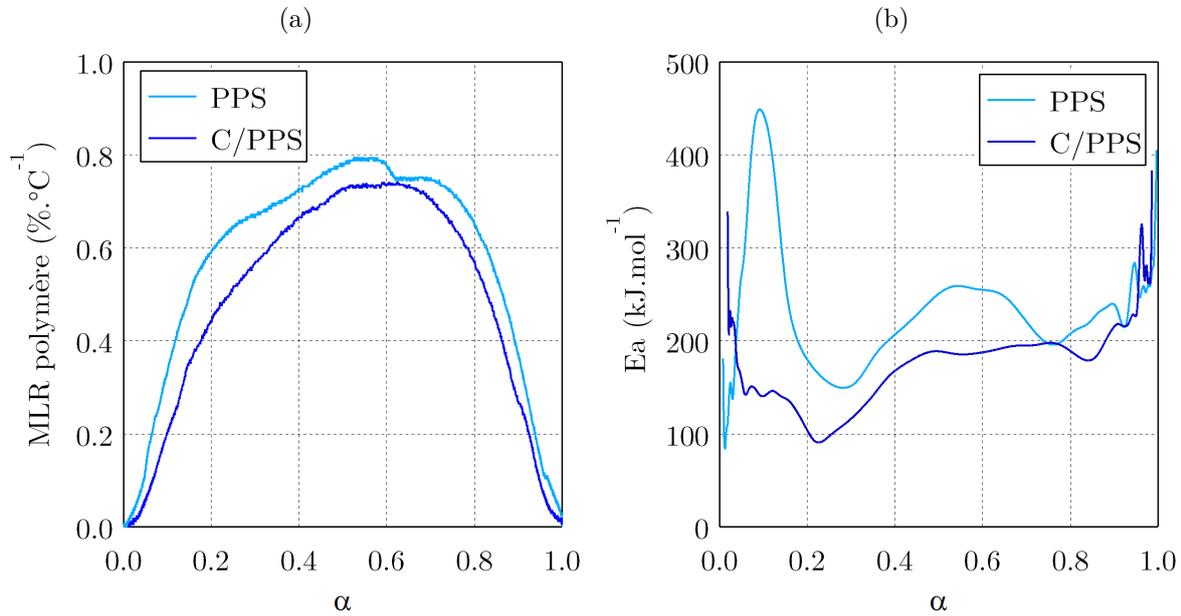


FIGURE 2.2. – Comparaison de la décomposition du PPS pur ou associé à des fibres de carbone **(a)** Vitesse de décomposition en fonction du degré de pyrolyse **(b)** Énergie d'activation de la réaction de pyrolyse en fonction du degré de pyrolyse

Une autre illustration de ce phénomène concerne l'évolution de l'énergie d'activation des mécanismes de décomposition, étudiée ici par TGA modulée (Figure 2.2b). Dérivée des analyses DSC modulées proposées par Reading [186] et des travaux de Flynn [187], cette méthode consiste à soumettre un échantillon à une rampe de température sinusoïdale. En fonction de l'évolution du degré de conversion  $\alpha$  entre le pic (vitesse de chauffe maximale) et le creux (vitesse minimale) d'un cycle, l'énergie d'activation peut être calculée [188].

Les courbes peuvent être séparées en trois parties, supposées associées aux mécanismes principaux de la pyrolyse du PPS : dépolymérisation, rupture aléatoire de chaîne et, en fin de décomposition, cyclisation (formation du charbon). La comparaison des courbes  $E_a = f(\alpha)$  montre que l'énergie d'activation nécessaire à l'amorce de la décomposition ( $\alpha < 10\%$ ) est beaucoup plus faible dans le cas du C/PPS, ce qui pourrait expliquer qu'elle ait lieu pour une température inférieure. Durant la quasi-totalité de la décomposition,  $E_a$  est supérieure pour le PPS seul, d'où une vitesse de décomposition toujours plus élevée (Figure 2.2a). Enfin, on peut observer que le dernier pic d'énergie d'activation (associé à la formation du charbon) démarre plus tard pour le C/PPS ( $\alpha = 84\%$  contre  $76\%$  pour la matrice), ce qui peut expliquer la masse résiduelle de polymère plus faible dans le cas du PPS seul.

**Atmosphère oxydante : O<sub>2</sub> et air** Sous atmosphère oxydante, la décomposition des matériaux composites à base de fibres de carbone est plus rapide que celles d'autres matériaux composites (avec des fibres de verre par exemple) car les fibres de carbone sont sensibles aux phénomènes d'oxydation, tout comme les matrices polymères. Pour des raisons pratiques, la décomposition sous air a été peu étudiée. Les phénomènes d'oxydation sont ici principalement caractérisés avec analyses TGA sous dioxygène.

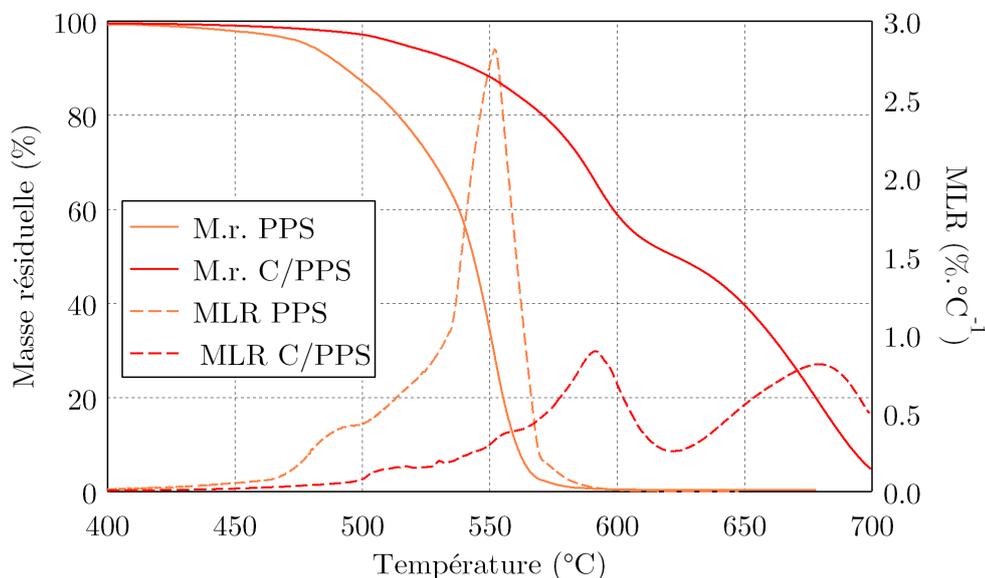


FIGURE 2.3. – Évolution de la masse résiduelle (M.r.) et de la vitesse de décomposition (MLR) du PPS et du C/PPS sous O<sub>2</sub> en fonction de la température

Sous dioxygène, la décomposition thermique du PPS débute à 502°C, soit approximativement la même température que sous une atmosphère neutre. Pour un matériau composite similaire (stratifié C/PEEK), Patel *et al.* ont montré que la température de début de décomposition n'était pratiquement pas influencée par l'atmosphère [43]. La courbe  $MLR^3 = f(T)$  présente 3 pics (Figure 2.3). Le premier pic correspond à une perte de masse d'environ 15%, ce qui équivaut à  $\alpha = 22\%$  pour la décomposition sous N<sub>2</sub>. Il semble donc associé au premier mécanisme de pyrolyse, à savoir la dépolymérisation (Figure 2.2b). En suivant ce raisonnement, le deuxième pic, qui s'étend jusqu'à  $\Delta m = 37\%$ , peut être associé au deuxième mécanisme de pyrolyse. Avant même que la pyrolyse ne se termine, un nouveau mécanisme débute et peut être associé à l'oxydation simultanée de la matrice et du résidu de la pyrolyse (encore en formation) car il se prolonge jusqu'à ce que toute la matière initiale soit gazéifiée (Figure 2.4a). La vitesse maximale d'oxydation est presque 3 fois plus élevée que la vitesse de pyrolyse.

Pour le C/PPS, à 10°C/min, la décomposition thermique débute à 515°C (température pour laquelle 5% de la masse de composite s'est volatilisée<sup>4</sup>), soit 10°C plus tard que sous N<sub>2</sub>. Des observations similaires ont déjà été réalisées par Ma *et al.* dans le cadre de

3. Mass Loss Rate.

4. Dans le cas des atmosphères oxydantes, il n'est pas forcément possible de séparer la décomposition de la matrice de celle des fibres.

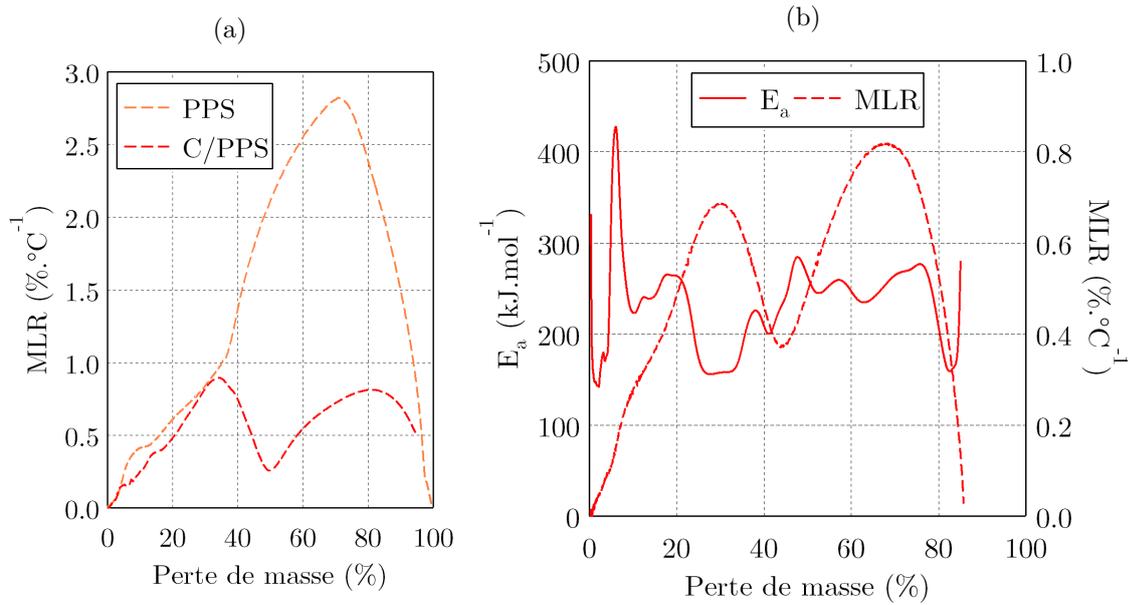


FIGURE 2.4. – (a) Évolution de la vitesse de décomposition sous  $\text{O}_2$  en fonction de la perte de masse (b) Évolution de l'énergie d'activation et de la vitesse de décomposition du C/PPS sous  $\text{O}_2$  en fonction de la perte de masse

l'étude de la décomposition du C/PPS sous air et peuvent être expliquées par le comportement thermoplastique-thermodurcissable du PPS [41]. Chauffé sous atmosphère oxydante au-delà de sa température de fusion, le PPS peut en effet réticuler (comme un polymère thermodurcissable) et présenter ainsi une plus forte stabilité thermique. Si le retard dans le début de la décomposition ne s'observe que sur le composite, cela suggère que ces phénomènes sont favorisés par la présence de fibres. Comme pour la matrice seule, pyrolyse et oxydation du charbon se superposent dans le C/PPS. Néanmoins, le fait qu'un pic de MLR se termine pour une perte de masse de 43% (soit l'équivalent de la masse de matrice dans le composite), semble montrer que l'oxydation du charbon et des fibres se produisent séparément et non simultanément (Figure 2.4a). L'analyse de l'évolution de l'énergie d'activation indique une assez bonne corrélation avec la vitesse de décomposition, sauf lorsque le matériau est fortement dégradé (où la vitesse diminue en même temps que  $E_a$ ). On peut aussi en déduire que les mécanismes d'oxydation se décomposent en plusieurs sous-mécanismes (Figure 2.4b).

Sous air, à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  (la seule condition expérimentale qui ait pu être testée sous cette atmosphère), la décomposition du PPS débute à  $508^\circ\text{C}$ . Pour une même vitesse de chauffe, la décomposition débute respectivement à  $523^\circ\text{C}$  et  $530^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  et sous  $\text{O}_2$ . La pyrolyse aboutit à une perte de masse de 39%, valeur inférieure à celle observée sous atmosphère neutre (Figure 2.5a) ce qui est en accord avec les observations faites dans le cas d'une résine PEEK par Patel *et al.* (voir Figure 1.3). Comme sous dioxygène, l'oxydation débute avant la fin de la pyrolyse. Néanmoins, l'allure du pic caractéristique de la pyrolyse sur la courbe  $\text{MLR} = f(\alpha)$  indique qu'elle est pratiquement finie lorsque l'oxydation débute sous air (Figure 2.5b), alors qu'elle n'a même pas atteint sa vitesse maximale quand cette

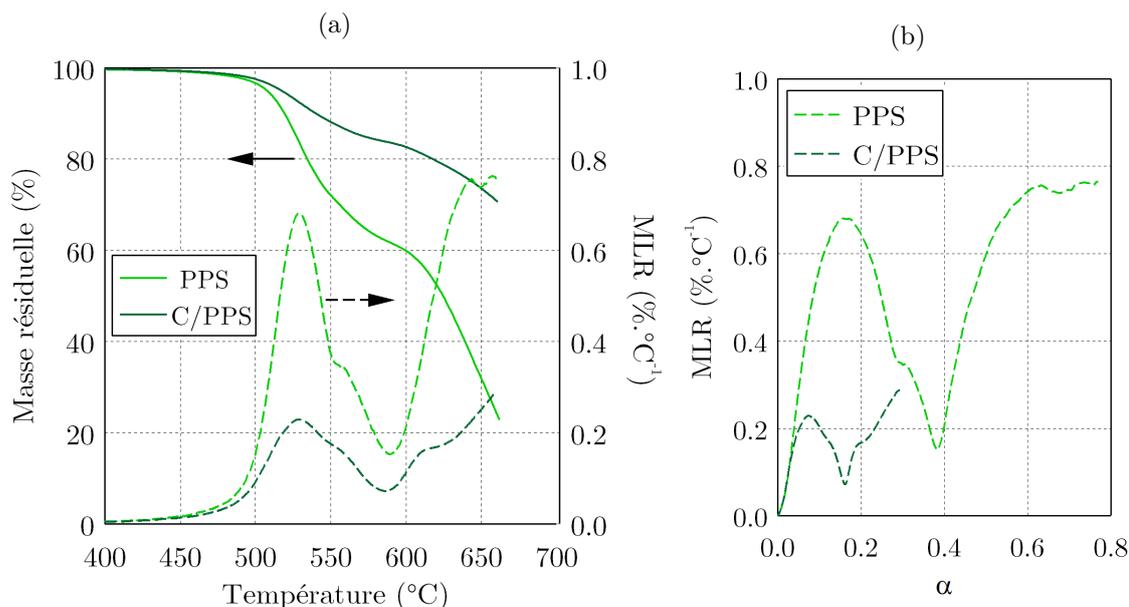


FIGURE 2.5. – (a) Masse résiduelle et vitesse de décomposition (MLR) sous air en fonction de la température (b) Vitesse de décomposition en fonction du degré de décomposition

transition intervient sous  $O_2$ .

Pour le C/PPS, la décomposition débute à  $517^\circ\text{C}$  contre  $525$  et  $526^\circ\text{C}$  sous  $N_2$  et sous  $O_2$ . Ainsi, les mécanismes de réticulation et d'amélioration de la résistance thermique observés sous  $O_2$  ne semblent pas se produire sous air (ces derniers n'ont été observés sur le C/PPS sous air par Ma *et al.* qu'au cours d'essais isothermes). La différence de structure chimique (présence ou non de zones réticulées) se répercute sur le reste de la décomposition car la transition entre la pyrolyse et l'oxydation se fait approximativement à la même température que pour le PPS alors qu'une différence de  $90^\circ\text{C}$  entre matrice et composite est observée sous  $O_2$  (la matrice n'étant pas plus réticulée dans le C/PPS sous air).

### 2.1.1.2. Conditions isothermes

**Atmosphère inerte** La décomposition isotherme du C/PPS sous diazote a été étudiée entre  $465$  et  $545^\circ\text{C}$ . Des températures plus faibles que sous atmosphère oxydante ont été choisies. En effet, l'atmosphère neutre est représentative de ce que subit l'éprouvette à cœur, dont la température est moins élevée que celle de la face exposée, soumise à une atmosphère oxydante. Pour toutes les températures d'essai sauf une ( $530^\circ\text{C}$ ), les pertes de masses sont au moins égales, voire supérieures à celles observées lors des décompositions anisothermes (Figure 2.6a). À  $465^\circ\text{C}$  par exemple, alors que seulement 2% de la masse de polymère dans le C/PPS sont gazéifiés dans des conditions anisothermes, la perte de masse atteint 12% (28% de de la matrice) au bout de 30 minutes d'exposition et 29% (69% de la matrice) à la fin de l'essai (Figure 2.6a).

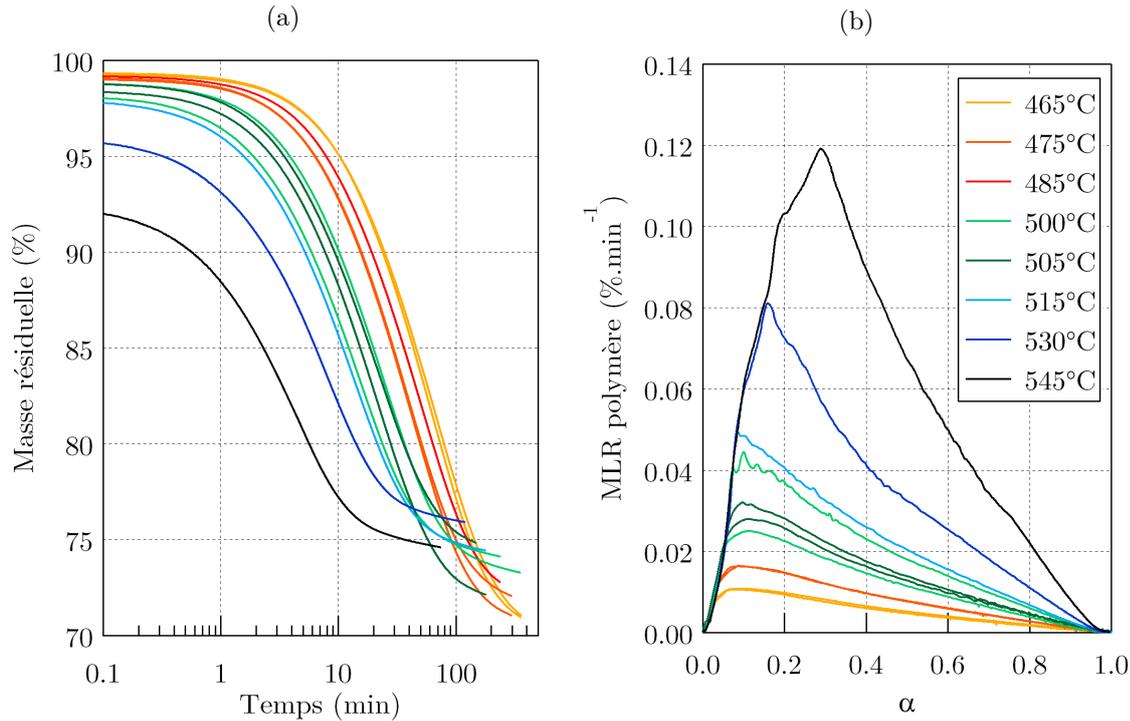


FIGURE 2.6. – Décomposition isotherme du C/PPS sous atmosphère neutre (a) Évolution de la masse résiduelle au cours du temps (b) Vitesse de décomposition en fonction du degré de pyrolyse

Plus la température d'essai est basse, plus la perte de masse est élevée (Figure 2.6b). En effet, alors que pour des températures élevées (530 et 545°C), la perte de masse semble atteindre un plateau, ce qui n'est pas le cas pour les températures plus basses (du moins sur la plage de température étudiée).

**Atmosphère oxydante** Sous atmosphère oxydante, la décomposition isotherme a été étudiée pour quatre températures : 520, 550, 580 et 610°C. La deuxième et la quatrième ont été choisies car ce sont les températures maximales mesurées en face avant pour des éprouvettes de C/PPS exposées à des densités de flux de 40 et 50 kW/m<sup>2</sup> (voir Section 3.2). Une des difficultés de l'analyse réside dans le fait que le matériau peut être assez fortement décomposé durant la phase de montée en température jusqu'à la température d'essai. Néanmoins, cette rampe de température est (partiellement) représentative de ce que subit le matériau lors d'une exposition au feu et participe donc à la compréhension du comportement au feu.

Comme sous atmosphère neutre, les mêmes mécanismes de décomposition qu'en conditions anisothermes semblent mis en jeu. Les durées nécessaires à la décomposition sont néanmoins plus courtes que sous N<sub>2</sub> (Figure 2.7). La distribution des pics de vitesse de décomposition, et donc les mécanismes, évoluent avec la température. Sous air par exemple, plus la température est élevée, plus la pyrolyse est caractérisée par une faible perte de masse (Figure 2.8). Les mécanismes de réticulation sous air mis en lumière par Ma *et al.*

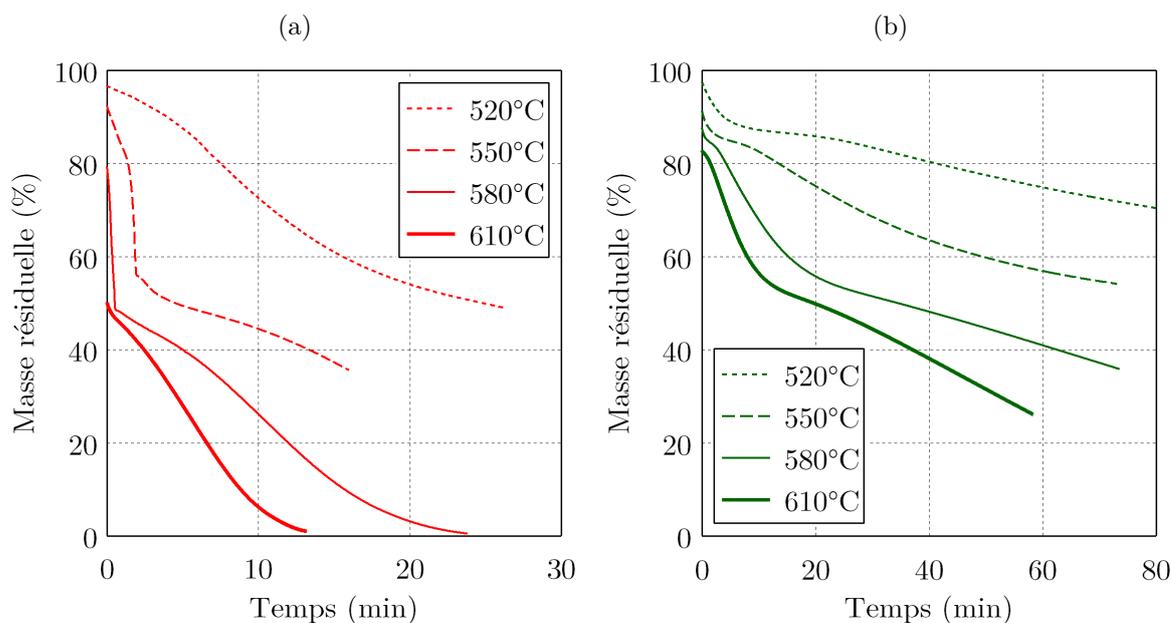


FIGURE 2.7. – Évolution de la masse résiduelle au cours du temps (a) Sous O<sub>2</sub> (b) Sous air

pourraient en partie expliquer ce phénomène. Pour une température plus faible, comme la décomposition de la matrice est lente, une réticulation partielle de la matrice s’opérant en parallèle pourrait se traduire par une pyrolyse moins étendue et donc une oxydation plus précoce.

Les vitesses de décomposition diffèrent sous les deux atmosphères. Sous air, elles sont approximativement 4 fois inférieures à celle observée sous O<sub>2</sub>, ce qui peut être lié au pourcentage de dioxygène dans l’air. Les mécanismes les plus rapides sont aussi différents sous les deux atmosphères. Sous air, c’est la pyrolyse qui s’opère le plus rapidement, alors que sous dioxygène, c’est l’oxydation du charbon.

### 2.1.2. Influence de la vitesse de chauffe

En plus de l’atmosphère, il est pertinent d’étudier l’influence de la vitesse de chauffe sur la décomposition thermique.

Historiquement, cette problématique a d’abord été étudiée dans le cadre des méthodes isoconversionnelles (voir Paragraphe 2.1.3), qui se basent sur des courbes TGA obtenues à plusieurs vitesses de chauffe afin de modéliser la décomposition du matériau. C’est dans ce but qu’a initialement été lancée cette campagne expérimentale.

Néanmoins, dans le cadre de l’étude du comportement au feu, la question de la vitesse de chauffe peut revêtir un intérêt particulier. La représentativité de la TGA a en effet plusieurs fois été soulevée dans la littérature [153], notamment en ce qui concerne la taille des échantillons et la vitesse de chauffe. Si la première est inhérente à la technique de

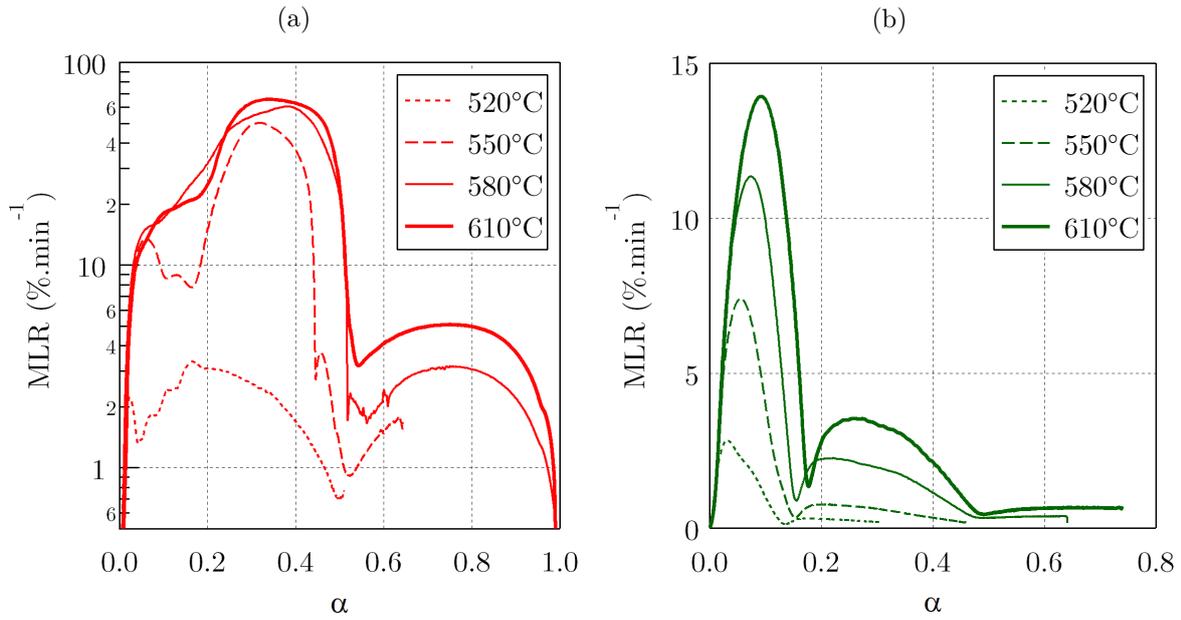


FIGURE 2.8. – Évolution de la vitesse de décomposition en fonction du degré de pyrolyse  
(a) Sous O<sub>2</sub> (b) Sous air

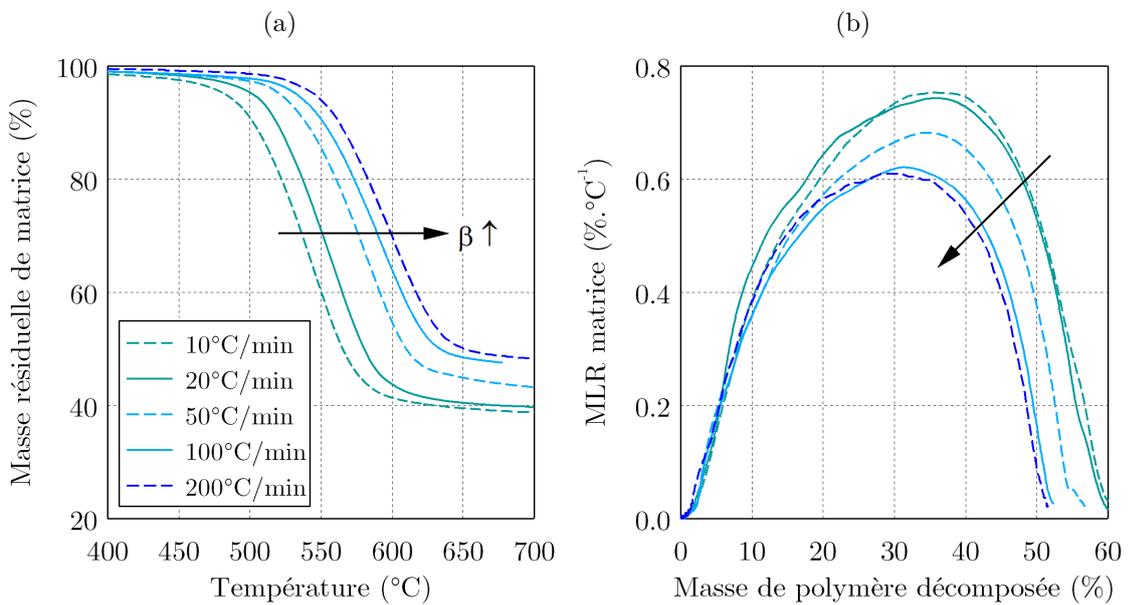


FIGURE 2.9. – Influence de la vitesse de chauffe sur la décomposition du C/PPS sous N<sub>2</sub>  
(a) Masse résiduelle de matrice en fonction de la température (b) Vitesse de décomposition de la matrice en fonction de sa masse décomposée

caractérisation, la seconde peut être adaptée afin de reproduire au mieux les conditions subies par le matériau lors d'une exposition au feu (augmentation de plusieurs centaines de degrés par minute).

Dans ce contexte, l'évolution de la décomposition thermique de la matrice dans le C/PPS a été étudiée entre 10 et 500°C/min. De nombreuses études (généralement limitées à des vitesses inférieures à 50°C/min) font état de courbes décalées vers les plus hautes températures lorsque la vitesse de chauffe  $\beta$  augmente. Ce phénomène a depuis longtemps été identifié comme provenant du caractère isolant de la matrice.

Le même comportement est observé pour le C/PPS entre 10 et 200°C/min (Figure 2.9a). À température croissante, la température caractéristique  $T_{d,o}$ <sup>5</sup> passe de 506°C à 564°C (Figure 2.10) tandis que la vitesse de décomposition maximale diminue de 0,77 à 0,61 %·°C<sup>-1</sup> (Figure 2.9b). Ces résultats sont cohérents avec ceux de Day et Budgell qui ont étudié la décomposition du PPS entre 0,03 et 5°C/min, et observé une vitesse de décomposition maximale passant de 1,6 à 0,8 %·°C<sup>-1</sup> [49]. Cette diminution constante de la vitesse de décomposition peut résulter de problèmes de diffusion thermique et gazeuse lorsque  $\beta$  augmente, pouvant entraîner des phénomènes locaux de surpression et déplacer l'équilibre thermodynamique chimique [17].

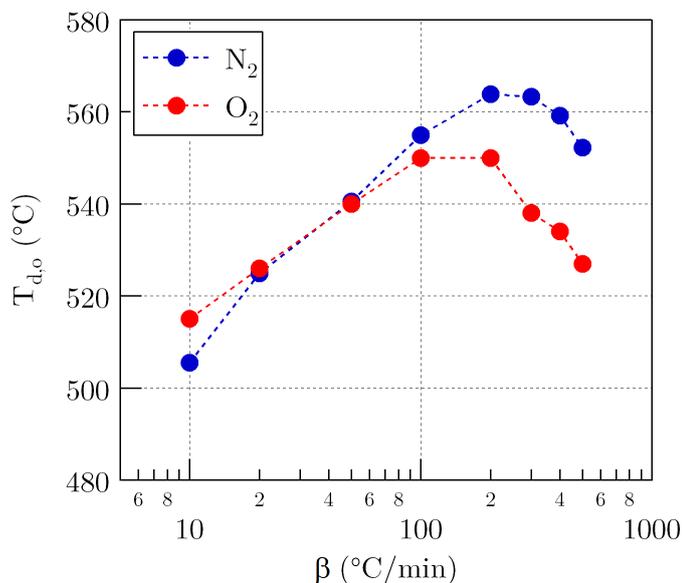


FIGURE 2.10. – Évolution de  $T_{d,o}$  sous N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>

Un comportement différent est toutefois observé pour des vitesses supérieures à 200°C/min (Figure 2.11a). Les courbes TGA sont alors décalées vers les températures inférieures, avec  $T_{d,o}$  qui diminue de 564 à 552°C entre 200 et 500°C/min. À l'inverse, les vitesses maximales de décomposition continuent de diminuer avec l'augmentation de la vitesse de chauffe (Figure 2.11b), comme pour  $\beta < 200$ °C/min.

Cette évolution est contraire à ce qui est classiquement observé. Ces expériences ont été répétées puis réalisées sous une atmosphère oxydante (Figure 2.10). La même tendance a

5. Rappel :  $T_{d,o}$  est la température pour laquelle 5% de la masse initiale de matériau a été décomposée

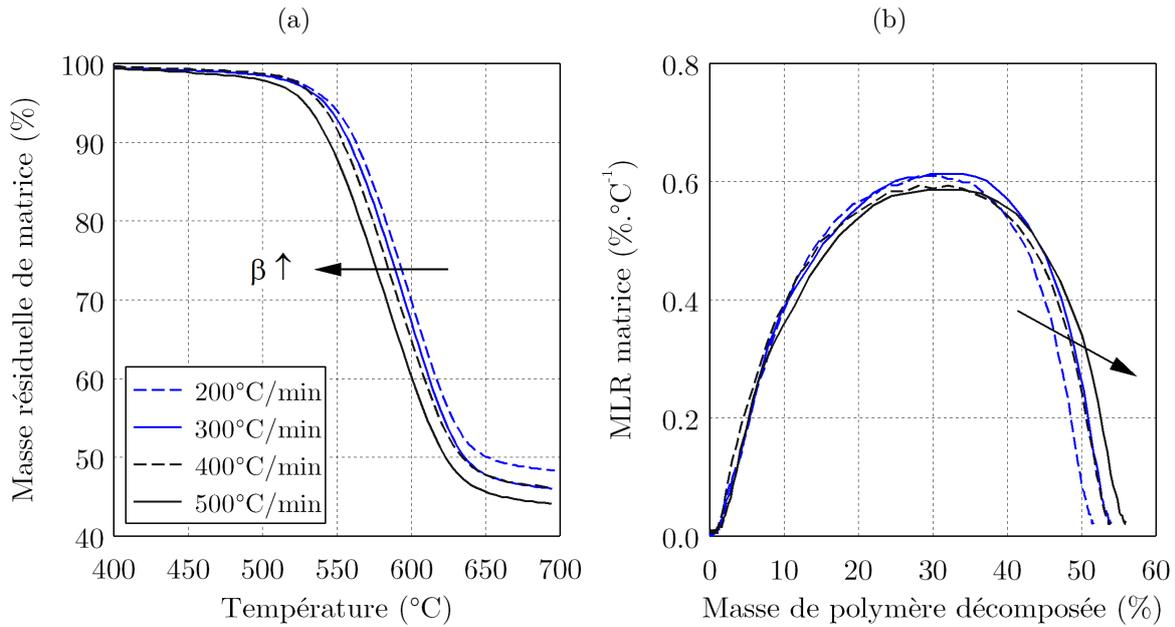


FIGURE 2.11. – Influence de la vitesse de chauffe sur la vitesse de décomposition (sous  $N_2$ )

été observée à chaque fois, ce qui écarte la possibilité d'une erreur ponctuelle.

Afin d'essayer de comprendre ce phénomène, l'évolution des gaz de décomposition a été étudiée par couplage avec un spectromètre infrarouge. L'objectif est de suivre les principaux gaz issus des sous-réactions de la pyrolyse (benzenethiol pour la dépolymérisation, benzène et sulfure d'hydrogène pour la rupture aléatoire de chaîne principale [72]) et d'identifier une éventuelle modification dans leur chronologie ou étendue. Les résultats obtenus, relativement difficiles à comparer, semblent montrer que le benzène est le produit majoritaire pendant une grande partie de la réaction à haute vitesse tandis qu'il est plus rapidement consommé à faible vitesse. On peut alors émettre l'hypothèse selon laquelle la quantité d'énergie plus importante fournie à haute vitesse pourrait favoriser un mécanisme de rupture aléatoire de chaîne principale par rapport à la dépolymérisation. Cette hypothèse, si elle est avérée, pourrait expliquer l'augmentation de la masse résiduelle après pyrolyse avec la vitesse de chauffe jusqu'à  $200^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure 2.9b), puis la baisse pour des vitesses plus élevées (Figure 2.11b). Cette hypothèse doit être confirmée par de nouvelles analyses.

### 2.1.3. Modélisation de la cinétique de décomposition du C/PPS sous atmosphère neutre

L'exposition d'une face d'une plaque de matériau à un flux thermique induit des élévations de température variables (ainsi que des températures d'équilibre différentes) dans l'espace. Cela conduit à une répartition tridimensionnelle de la décomposition thermique très complexe à caractériser expérimentalement. Afin de simuler complètement le comportement d'un matériau exposé au feu, il est donc nécessaire de développer des modèles capables de reproduire l'évolution du degré de pyrolyse  $\alpha$ , aussi bien lors de la phase transitoire que lors

de la phase stationnaire de la réponse thermique. Par manque de données expérimentales sur la décomposition du C/PPS sous atmosphère oxydante, on se limite ici à la modélisation de cinétique de la décomposition sous atmosphère neutre. À la connaissance de l'auteur, il n'existe qu'un seul article sur la modélisation de la décomposition isotherme du PPS (entre 366 et 416°C) [49] et quelques articles sur la modélisation de la décomposition anisotherme, qui se cantonnent au calcul de l'énergie d'activation [76, 77, 189, 190].

Le taux d'avancement de la pyrolyse est généralement décrit dans la littérature comme le produit de deux fonctions (*cf.* Chapitre 1) : la constante de vitesse  $k(T)$  dépendante de la température et la fonction de conversion  $f(\alpha)$  dépendante du degré de pyrolyse  $\alpha$  :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.2)$$

Dans le cas d'une augmentation de température à vitesse constante  $\beta$ , cette équation devient :

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (2.3)$$

avec  $k(T)$  la constante de vitesse, supposée suivre une loi d'Arrhenius :

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (2.4)$$

où  $E$  est l'énergie d'activation de la réaction. La modélisation de la cinétique de pyrolyse nécessite de déterminer les paramètres  $A$ ,  $E$  et  $f(\alpha)$ . Comme décrit au Paragraphe 1.2.1.2, deux approches sont généralement adoptées dans la littérature : modélistique ou isoconversionnelle.

Les deux approches s'appliquent aussi bien à la décomposition isotherme qu'à la décomposition anisotherme. Pour être développées, elles s'appuient sur des courbes expérimentales. Pour la décomposition anisotherme, des courbes TGA obtenues à 5, 10, 20, 35, 50 et 100°C sont utilisées. Pour la décomposition isotherme, les données de la Figure 2.6a sont utilisées.

### 2.1.3.1. Approche modélistique

L'approche consiste à calculer  $E$  et  $A$  en choisissant *a priori* une fonction de conversion. Les fonctions considérées dans cette étude (et leur forme intégrale  $g(\alpha)$ ) sont présentées dans le Tableau 2.1.

**Anisotherme** La combinaison des équations (2.3) et (2.4) permet d'obtenir :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (2.5)$$

L'intégrale contenue dans l'équation (2.5) (dite "intégrale température" et notée  $I(T, E_\alpha)$  dans la littérature) n'a pas de solution exacte, mais elle peut être approximée ainsi [191] :

$$I(T, E_\alpha) = \int_0^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{RT^2}{E} e^{-E/RT} Q(x) \quad (2.6)$$

TABLE 2.1. – Fonctions de conversion  $f(\alpha)$  étudiées et leur formes intégrales  $g(\alpha)$  correspondantes

Fonction	Nom	$f(\alpha)$	$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$
$F_1$	1 <sup>er</sup> ordre	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
$F_2$	2 <sup>nd</sup> ordre	$(1 - \alpha)^2$	$1/(1 - \alpha) - 1$
$F_3$	Loi puissance ( $P = 1/4$ )	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
$F_4$	Loi puissance ( $P = 1/3$ )	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
$F_5$	Loi puissance ( $P = 1/2$ )	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
$F_6$	Loi puissance ( $P = 3/2$ )	$\frac{2}{3}\alpha^{2/3}$	$\alpha^{3/2}$
$F_7$	Cylindre contractant	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
$F_8$	Sphère contractante	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
$F_9$	Diffusion 1D	$1/2\alpha$	$\alpha^2$
$F_{10}$	Diffusion 2D	$1/\ln(1 - \alpha)$	$\alpha + \ln(1 - \alpha)(1 - \alpha)$
$F_{11}$	Diffusion 3D	$2(1 - \alpha)^{2/3} \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^{-1}$	$\left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2$
$F_{12}$	Avrami-Erofeev (m=2)	$2(1 - \alpha) (\ln(1 - \alpha))^{1/2}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$
$F_{13}$	Avrami-Erofeev (m=3)	$3(1 - \alpha) (\ln(1 - \alpha))^{2/3}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/3}$
$F_{14}$	Avrami-Erofeev (m=4)	$4(1 - \alpha) (\ln(1 - \alpha))^{3/4}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/4}$

où  $x = E/RT$  et  $Q(x)$  une fonction restant à définir. Ainsi l'équation (2.5) peut être écrite sous la forme :

$$g(\alpha) = \frac{AR}{\beta E} T^2 e^{-E/RT} Q(x) \quad (2.7)$$

L'approximation de Coats-Redfern [192] consiste à poser :

$$Q(x) = \frac{x - 2}{x} = 1 - 2\frac{RT}{E} \quad (2.8)$$

En intégrant cette expression dans le logarithme de l'équation (2.5), on obtient :

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E} \left(1 - 2\frac{RT}{E}\right)\right) - \frac{E}{RT} \quad (2.9)$$

En négligeant le terme  $2RT/E$  (car beaucoup plus faible que 1), l'équation de Coats-Redfern est obtenue :

$$\ln\left(\frac{g_j(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A_j R}{\beta E_j}\right) - \frac{E_j}{RT} \quad (2.10)$$

Pour chaque modèle cinétique  $g_j$  présenté dans le Tableau 2.1, les courbes  $\ln(g_j)/T^2$  en fonction de  $1/T$  sont tracées, permettant ainsi d'identifier les paramètres  $A_j$  et  $E_j$  associés

à chaque modèle (Figure 2.12). Cette méthode est appliquée pour  $0.05 < \alpha < 0.95$ . En effet, la prise en compte du début et de la fin de la décomposition, qui peuvent intervenir sur de larges plages de température par rapport au reste de la décomposition, a tendance à fausser les résultats.

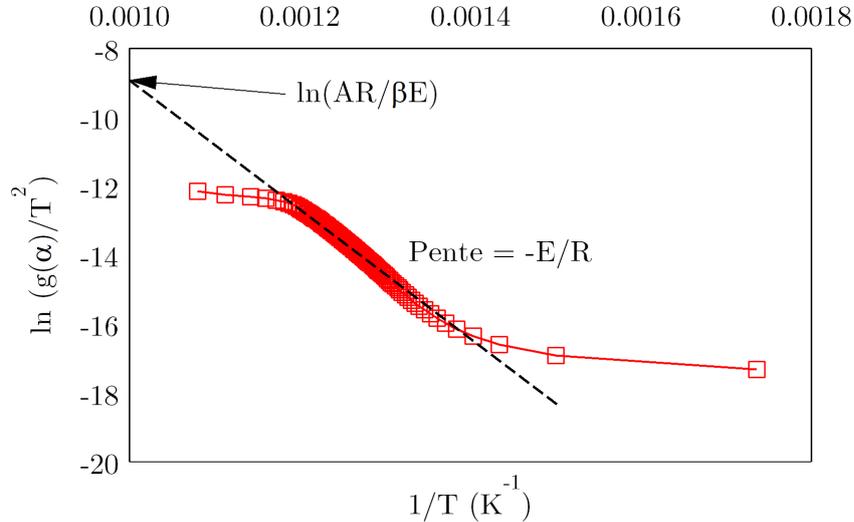


FIGURE 2.12. – Méthode de Coats-Redfern (détermination de  $E$  et  $A$ ) appliquée à la fonction  $f(\alpha) = (1 - \alpha)$

Les paramètres obtenus sont présentés dans le Tableau 2.2 et un exemple de courbes modélisées à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  est montré dans la Figure 2.13. Pour un même modèle,  $E$  et  $A$  augmentent lorsque  $\beta$  augmente, ce qui traduit l'effet isolant de la matrice dont la décomposition débute d'autant plus tard que la montée en température est rapide. La comparaison des couples  $(E, A)$  révèle une grande dispersion d'un modèle à l'autre, avec une énergie d'activation moyenne qui varie de  $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour une loi puissance ( $P = 1/4$ ) à  $351 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour un modèle d'Avrami-Erofeev ( $m = 2$ ).

Pour choisir le modèle le plus adapté, Coats propose de sélectionner celui qui permet d'obtenir le coefficient de corrélation  $r$  de Pearson entre  $\alpha_{exp}$  et  $\alpha_{modélisé}$  le plus élevé [192]. Cette approche n'est pas retenue ici, car  $r$  présente une incertitude qui serait alors omise. Pour comparer les différents modèles, un test F est utilisé [50]. Celui-ci consiste à calculer une valeur  $r_0$  au-dessus de laquelle les modèles sont considérés comme les meilleurs (et statistiquement équivalents).

Tout d'abord,  $r$  ne suivant pas une distribution normale, une transformation de Fisher lui est appliquée afin d'obtenir une variable  $z$  distribuée normalement :

$$z = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1+r}{1-r} \right) \quad (2.11)$$

Cette variable est calculée pour les 14 modèles référencés précédemment pour chaque vitesse de chauffe  $\beta$ . On calcule ensuite la plus petite valeur de  $r$  pour laquelle l'hypothèse  $z_0 =$

$z_{max}$  est vérifiée. Pour cela, on utilise une variable statistique  $U$  qui suit la loi normale centrée réduite :

$$U = \frac{z_{max} - z_0}{1/\sqrt{n - 3}} \quad (2.12)$$

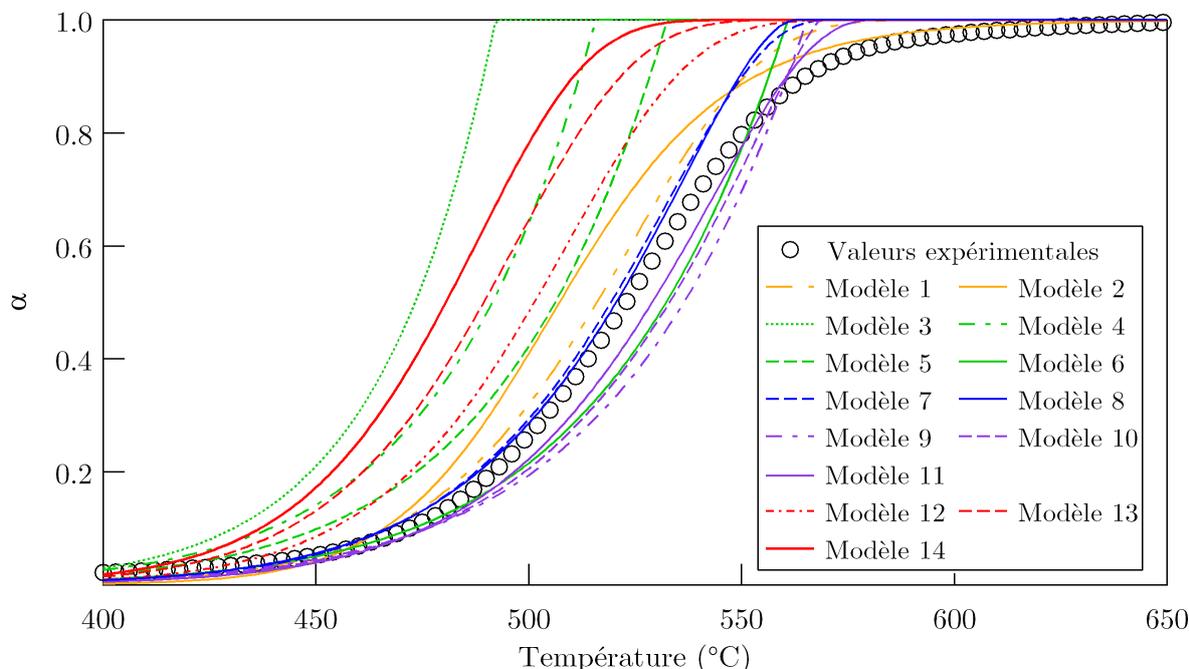


FIGURE 2.13. – Comparaison des courbes  $\alpha = f(T)$  obtenues à l'aide des fonctions de conversions décrites dans le Tableau 2.1 et identifiées sur la base d'une TGA réalisée à 5°C/min

Cette variable permet de fixer le niveau de confiance pour lequel on souhaite vérifier l'hypothèse  $z_0 = z_{max}$ . Pour un niveau de confiance de 95% par exemple,  $U$  vaut 1,645. En remplaçant cette valeur dans l'équation (2.12), on peut alors calculer  $z_0$ . En appliquant la transformation inverse de Fisher, on détermine  $r_0$ . Pour chaque vitesse de chauffe, les modèles les plus proches des valeurs expérimentales sont alors identifiés (en vert dans le Tableau 2.2).

Ainsi, les deux meilleurs modèles (statistiquement équivalents) sont la fonction polynomiale de second ordre et la diffusion 3D. Viennent ensuite, la loi de 1<sup>er</sup> ordre, puis le modèle de sphère contractante et les diffusions 1D et 2D.

Ces résultats doivent être relativisés. En effet, différentes études [50, 53] ont montré qu'il était facile de trouver des modèles permettant de reproduire correctement les données anisothermes par l'approche modélistique (voir Chapitre 1). Ces mêmes études soulignent aussi que le nombre de modèles capables de reproduire les données isothermes est généralement plus faible, permettant une discrimination plus poussée des "meilleurs" modèles.

TABLE 2.2. – Paramètres issus de la méthode de Coats-Redfern. Les fonctions  $F_1$  à  $F_{14}$  sont décrites dans le Tableau 2.1. Les cases vertes illustrent les meilleurs modèles pour chaque vitesse de chauffe  $\beta$ .

	$\beta$ (°C/min)	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$	$F_6$	$F_7$	$F_8$	$F_9$	$F_{10}$	$F_{11}$	$F_{12}$	$F_{13}$	$F_{14}$
E	5	173	242	21	31	54	189	154	145	257	285	321	80	48	33
	10	178	253	21	32	55	191	158	148	259	290	328	82	50	34
	20	178	255	20	31	54	191	158	148	259	290	329	82	50	34
	35	202	288	24	37	63	216	179	168	293	328	372	94	57	40
	50	202	288	24	36	62	215	178	167	292	327	371	94	57	40
	100	209	298	25	38	65	224	185	174	303	339	385	98	60	42
	5	10.5	15.6	-0.2	0.6	2.3	11.1	8.7	8.2	15.4	17.1	19.1	4.3	2.0	0.9
	10	10.8	16.0	-0.2	0.7	2.4	11.4	8.9	8.4	15.7	17.5	19.5	4.4	2.1	1.0
	20	10.5	15.7	-0.3	0.6	2.2	11.0	8.6	8.1	15.2	17.0	19.0	4.2	2.0	0.9
	35	11.8	17.5	0.0	0.9	2.7	12.4	9.8	9.3	17.1	19.1	21.3	4.9	2.5	1.3
50	11.8	17.5	0.0	0.9	2.7	12.3	9.8	9.2	17.0	19.0	21.2	4.9	2.4	1.2	
100	12.1	17.9	0.1	1.0	2.8	12.7	10.1	9.5	17.5	19.5	21.8	5.1	2.6	1.3	
-r	5	0.993	0.998	0.742	0.853	0.920	0.989	0.990	0.987	0.994	0.995	0.998	0.965	0.926	0.923
	10	1.000	1.000	0.993	0.976	0.990	0.997	0.999	0.999	0.997	0.998	0.999	0.998	0.992	0.982
	20	0.940	0.964	0.706	0.667	0.756	0.935	0.927	0.931	0.951	0.957	0.963	0.853	0.749	0.666
	35	0.938	0.974	0.670	0.749	0.767	0.936	0.919	0.960	0.961	0.970	0.977	0.799	0.705	0.661
	50	0.907	0.958	0.679	0.759	0.777	0.905	0.880	0.955	0.942	0.955	0.966	0.749	0.678	0.663
100	0.844	0.918	0.728	0.792	0.807	0.840	0.819	0.901	0.898	0.918	0.938	0.729	0.712	0.695	

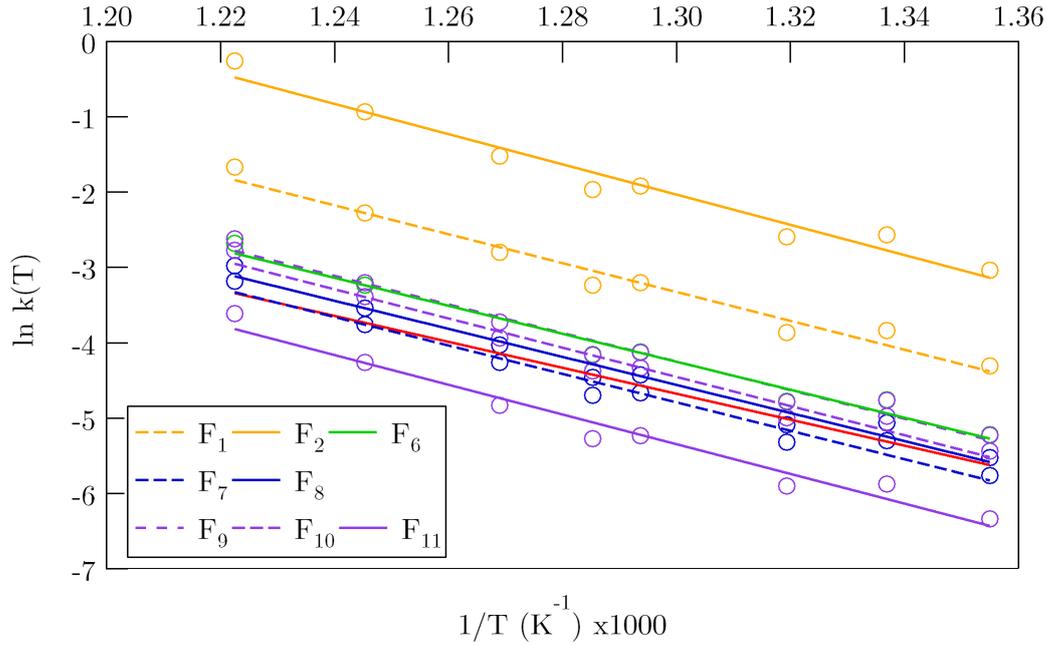


FIGURE 2.14. – Calcul des paramètres cinétiques par l'approche modélistique en conditions isothermes

**Isotherme** Dans les conditions isothermes, le calcul des paramètres  $A$  et  $E$  est plus simple et ne nécessite aucune approximation mathématique. L'intégration de l'équation (2.2) donne :

$$g(\alpha) = k(T_i)t \quad (2.13)$$

Ainsi la connaissance de l'évolution de la décomposition en fonction du temps à une température  $T_i$  permet de tracer des courbes  $g_j(\alpha, T_i) = f(t)$  qui sont des droites de pentes  $k_j(T_i)$ . Le logarithme de l'équation (2.4) donne :

$$\ln(k_j(T_i)) = \ln A_j - \frac{E_j}{RT_i} \quad (2.14)$$

Ainsi, pour chaque modèle, la courbe  $\ln(k_j(T_i)) = f(1/T_i)$  est une droite de pente  $E_j/R$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln A_j$  (Figure 2.14). Cette méthode présente l'avantage de ne fournir qu'un couple  $(E, A)$  valable pour toutes les températures, à l'inverse de ce qui était présenté en anisotherme (un couple différent pour chaque valeur de  $\beta$ ).

Les couples  $(E, A)$  ainsi obtenus sont présentés dans le Tableau 2.3, ainsi qu'un exemple de modélisation à 485°C dans la Figure 2.15. Ces derniers présentent beaucoup moins d'écart d'un modèle à l'autre que dans le cas anisotherme. On peut souligner que la valeur moyenne pour  $E$  (154 kJ.mol<sup>-1</sup>) est assez proche des énergies d'activation mesurées sur le C/PPS en TGA modulée (Figure 2.2b).

TABLE 2.3. – Paramètres issus de l’approche modélistique en condition isotherme sur la base des résultats expérimentaux présentés dans la Figure 2.6a

Modèle	$E_{iso}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log $A_{iso}$ (min <sup>-1</sup> )	$S^2$	$F$
$F_1$	160	9,4	0,065	1,70
$F_2$	167	10,5	0,196	5,12
$F_3$	139	7,2	2,629	68,49
$F_4$	140	7,4	2,193	57,14
$F_5$	143	7,7	1,562	40,70
$F_6$	155	8,6	0,290	7,56
$F_7$	157	8,6	0,196	5,12
$F_8$	155	8,5	0,288	7,51
$F_9$	158	8,9	0,145	3,79
$F_{10}$	161	9,0	0,062	1,62
$F_{11}$	164	8,8	0,038	1,00
$F_{12}$	153	8,7	0,646	16,84
$F_{13}$	150	8,3	1,251	32,60
$F_{14}$	148	8,1	1,735	45,20

À l’instar de la modélisation de la décomposition anisotherme, se pose la question du modèle cinétique le plus adapté, puisqu’il peut varier en fonction de la température. Néanmoins, utiliser la même technique reviendrait à comparer température par température, alors que les paramètres ne sont propres qu’à un modèle et non pas à une température. Pour comparer les modèles, Vyazovkin propose d’utiliser la méthode des moindres carrés [50]. Pour cela, toutes les courbes sont normalisées par rapport à  $t(\alpha = 0,9)$ . La somme des moindres carrés est alors calculée ainsi :

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left( \frac{t_i}{t(\alpha = 0,9)} - \frac{g_j(\alpha_i)}{g_j(0,9)} \right)^2 \quad (2.15)$$

Pour chaque modèle, la statistique de Fisher  $F_j$  est ensuite calculée et reportée dans le Tableau 2.3 :

$$F_j = \frac{S_j^2}{S_{min}^2} \quad (2.16)$$

D’après le test de Fisher, seuls les modèles cinétiques pour lesquels  $F_j > F_{1-p,1-n,1-n}$  peuvent être considérés comme produisant un écart-type  $S_j^2$  significativement différent de  $S_{min}^2$ . Au niveau de confiance de 95% ( $F = 1,35$ ), le modèle 11 (diffusion 3D) est seul à pouvoir être considéré comme le meilleur du point de vue statistique.

De cette étude sur la modélisation de la décomposition isotherme et anisotherme, il ressort que le modèle de diffusion 3D est le plus adapté pour modéliser l’évolution de la décomposition thermique avec le temps ou la température. Ces résultats sont en accord avec ceux

de Day *et al.* qui avaient étudié la décomposition du PPS entre 365 et 415°C [49]. On peut toutefois remarquer que les couples  $(E, A)$  obtenus en isotherme et en anisotherme sont très différents, posant la question de leur pertinence (même si les résultats de TGA modulée semblent valider les paramètres issus du cas isotherme).

Ce phénomène illustre le fait que les paramètres  $E$  et  $A$  sont déterminés en considérant *a priori* une fonction de conversion dont ils dépendent. Afin d'apporter un sens plus physique à un modèle cinétique, il peut être intéressant de déterminer  $E$  de façon totalement distincte via l'approche isoconversionnelle.

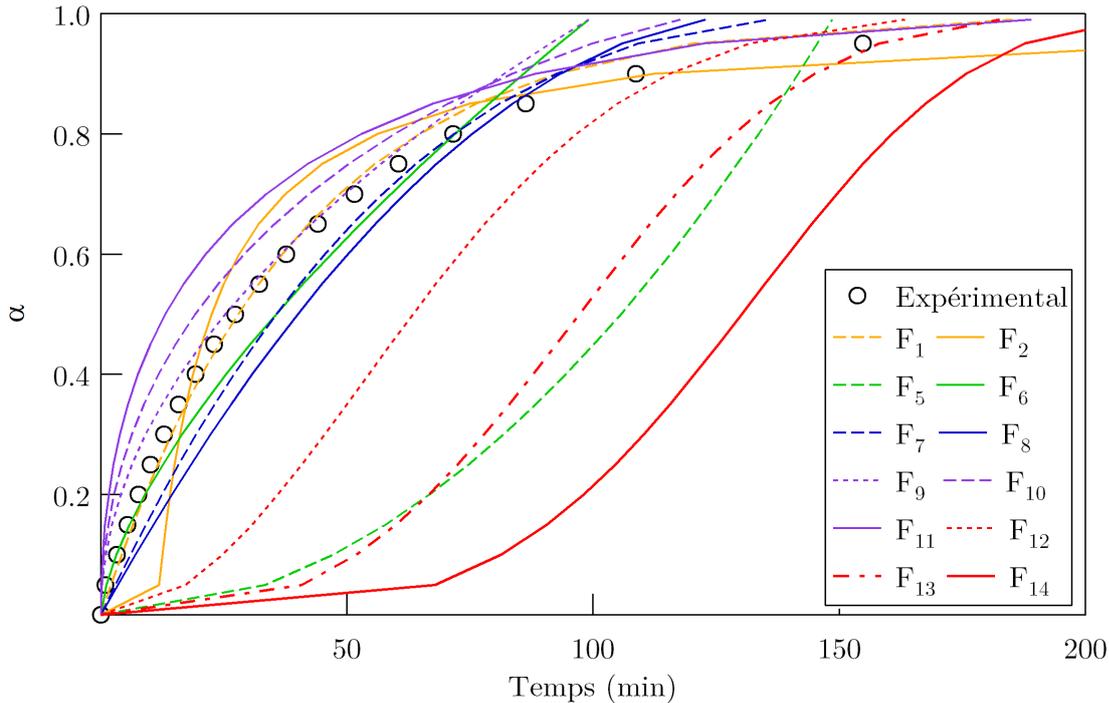


FIGURE 2.15. – Évolution du degré de pyrolyse à 485°C

### 2.1.3.2. Approche isoconversionnelle

Les méthodes isoconversionnelles se basent sur la détermination des températures caractéristiques  $T_{\alpha,i}$  (ou des temps caractéristiques  $t_{\alpha,i}$ ) correspondant à un degré de pyrolyse  $\alpha$  lors d'un essai réalisé à une vitesse de chauffe  $\beta_i$  (ou une température  $T_i$ ). Elles permettent d'obtenir des énergies d'activation qui varient en fonction de l'avancement de la décomposition. Elles sont alors notées  $E_\alpha$  pour être distinguées de celles issues de l'approche modélistique (qui sont constantes).

**Calcul de l'énergie d'activation** L'intégration par séparation de variables de l'équation (2.3) donne :

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_{x_\alpha}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x_\alpha) \quad (2.17)$$

Avec  $x = E/RT$  et  $x_\alpha = E/RT_\alpha$ .  $p(x)$  n'a pas de solution exacte, mais il peut être proposé de l'approximer ainsi [56] :

$$p(x) \approx \frac{\exp(-1,0008x - 0,312)}{x^{1,92}} \quad (2.18)$$

Cette approximation proposée par Starink s'est avérée plus précise (moins de 0,2% d'erreur pour  $20 < x < 60$ ) que celle proposée par Doyle [62], pourtant largement reprise dans la littérature grâce à son utilisation dans la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall [63, 64]. Réintroduite dans l'équation (2.17), elle aboutit finalement à l'équation :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^{1,92}}\right) = -1,0008 \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} + C \quad (2.19)$$

Pour  $\alpha$  donné,  $E_\alpha$  est calculée à partir de la pente de la courbe  $\ln(\beta/T_\alpha^{1,92}) = f(1/T_\alpha)$ . Cette méthode est comparée à une méthode proposée par Vyazovkin [193]. Cette dernière fut initialement développée suite à la démonstration que la connaissance précise de  $E_\alpha$  pouvait suffire à déterminer l'évolution de  $\alpha(t)$ . Il faut alors s'affranchir au maximum des sources d'erreurs qui peuvent entacher le calcul de  $E_\alpha$  telles que les approximations sur l'intégrale température ou des non-linéarités dans les courbes  $\ln(\beta/T_\alpha^n) = f(1/T_\alpha)$ . On peut raisonner à partir de l'équation suivante :

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad (2.20)$$

Pour  $\alpha$  donné,  $g(\alpha)$ ,  $E_\alpha$  et  $A_\alpha$  sont des constantes. Dès lors, puisque  $g(\alpha)$  est indépendant de la vitesse de chauffe, le rapport  $I(E_\alpha, T_{\alpha i})/\beta_i$  est une constante quelle que soit la vitesse  $\beta_i$  parmi  $n$  expériences. Ainsi, la valeur de  $E_\alpha$  peut être calculée en minimisant la fonction :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha i})\beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha j})\beta_i} \quad (2.21)$$

Cette minimisation a été effectuée grâce à la fonction *fminsearch* de Scilab. Étant donné que les courbes de TGA modulée (base expérimentale pour la comparaison), ont été réalisées à une vitesse de moyenne de 5°C/min, les méthodes isoconversionnelles sont ici appliquées sur les essais de TGA réalisés aux plus basses vitesses (soit entre 5°C et 35°C/min).

Les énergies d'activation calculées par ces deux méthodes sont présentées dans la Figure 2.16. Ces modèles indiquent que l'énergie d'activation augmente légèrement tout au long de la pyrolyse, alors que les énergies d'activation déterminées expérimentalement varient plus fortement, notamment pour le début de la pyrolyse. À partir de  $\alpha > 0,35$ , les valeurs calculées et expérimentales sont très proches.

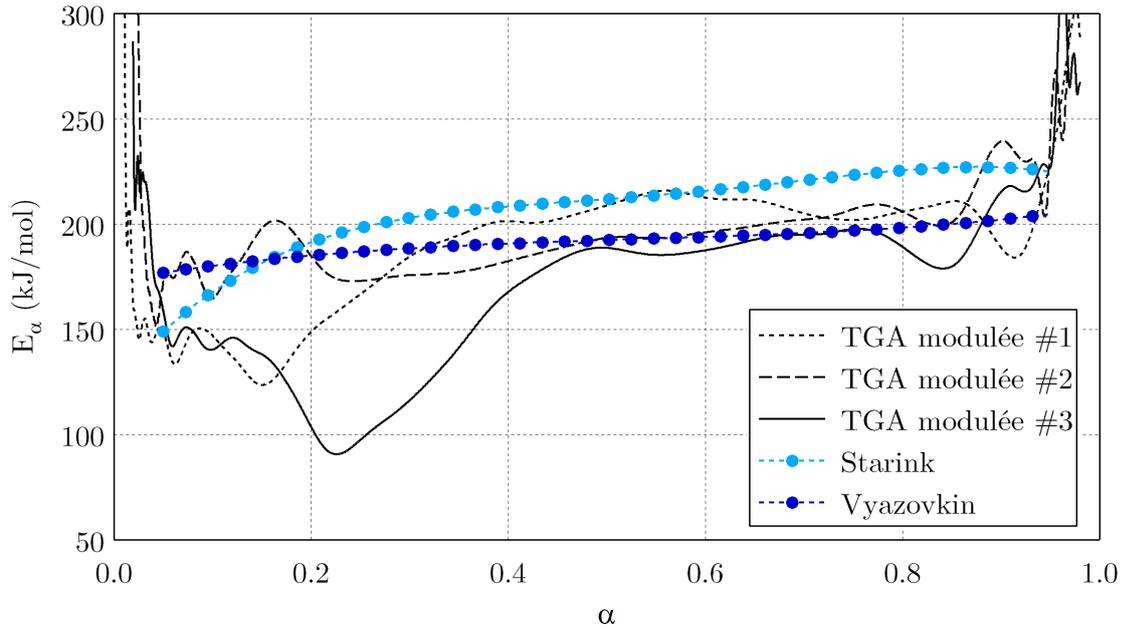


FIGURE 2.16. – Évolution de l'énergie d'activation mesurée par TGA modulée et modélisée par méthodes isoconversionnelles

**Calcul de  $A_\alpha$  et modélisation de la décomposition** Les méthodes isoconversionnelles permettent uniquement de calculer  $E_\alpha$ . Il est ensuite nécessaire de choisir un modèle cinétique pour pouvoir modéliser l'évolution de  $\alpha$  avec la température dans des conditions anisothermes. Le choix peut se faire avant ou après le calcul de  $A_\alpha$ .

Pour calculer  $A_\alpha$  sans pré-supposer d'une fonction de conversion, on peut utiliser l'effet dit de compensation. Ce dernier stipule que les différents couples  $(E, A)$  issus de l'approche modélistique sont liés par une relation :

$$\ln A_j = a E_j + b \quad (2.22)$$

Où  $j$  peut faire référence à différents modèles cinétiques ou différentes vitesses de chauffe. Appliquée aux données issues de l'approche modélistique, cette relation est vérifiée pour :  $a = 0.1449$  et  $b = -2.6226$ .

L'équation (2.22) est appliquée aux énergies d'activation  $E_\alpha$  issues des méthodes isoconversionnelles, ce qui permet d'obtenir les  $A_\alpha$  associés. Ces valeurs sont insérées dans l'équation (2.5) pour calculer l'évolution de  $\alpha$  avec la méthode isoconversionnelle. Ces résultats sont comparés avec ceux issus de l'approche modélistique pour les trois modèles<sup>6</sup> (Figure 2.17).

Les courbes issues de la méthode isoconversionnelle sont beaucoup moins proches des valeurs expérimentales que celles issues de l'approche modélistique. Le calcul de  $A_\alpha$  basé

6. Seules les courbes modélisées avec les énergies d'activation de Vyazovkin sont présentées ici, celles issues de la méthode de Starink en étant très proches.

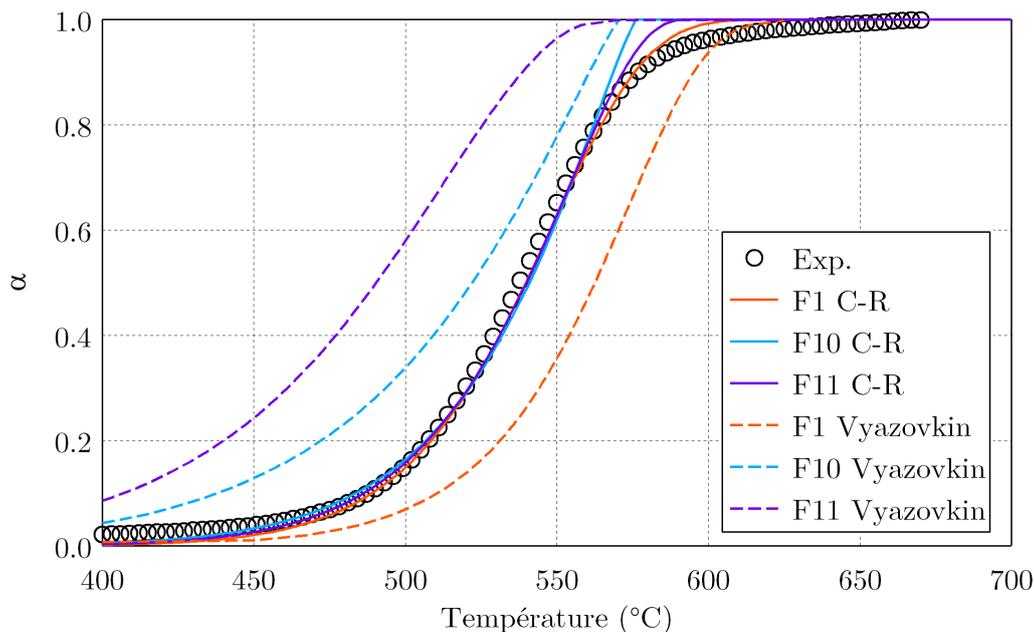


FIGURE 2.17. – Comparaison méthode modélistique et isoconversionnelle pour  $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  (C-R : Coats-Redfern)

sur l'effet de compensation présente l'inconvénient de se baser sur la pente d'une courbe  $\ln A_j = f(E_j)$  qui n'est pas exactement linéaire, et dont l'erreur qui en découle sur  $\ln A_\alpha$  a des répercussions très importantes sur la valeur de  $A_\alpha$ , et donc sur le calcul de  $\alpha$  [55].

Une autre méthode consiste à calculer d'autres valeurs de  $A_\alpha$  en se basant cette fois sur l'ordonnée à l'origine des courbes  $\ln(\beta/T_\alpha^{1,92}) = f(1/T_\alpha)$  de la méthode de Starink<sup>7</sup>. Ce calcul nécessite la connaissance *a priori* de la fonction de conversion (les facteurs pré-exponentiels peuvent alors être notés  $A_{\alpha j}$ ). Cependant, les sources d'incertitudes sont également importantes avec cette méthode (ordonnée à l'origine d'une courbe imparfaitement linéaire dans une exponentielle), et les courbes issues de cette méthode ne sont pas plus en accord avec les courbes expérimentales.

Ces résultats illustrent les difficultés à modéliser la décomposition anisotherme au moyen des méthodes isoconversionnelles, bien que celles-ci permettent d'apporter plus de sens physique au modèle. Les valeurs de  $E_\alpha$  peuvent néanmoins être utilisées pour modéliser la décomposition isotherme.

Il est en effet possible, à partir des données issues d'un essai réalisé à une vitesse  $\beta$  et de la connaissance de  $E_\alpha$ , de modéliser la décomposition isotherme sans considérer un quelconque modèle cinétique. Le temps  $t_\alpha$  nécessaire pour atteindre un degré de pyrolyse  $\alpha$  à une température  $T_i$  peut être calculé à partir de l'expression [193] :

7. On peut montrer que  $A_\alpha = \left[ g(\alpha) \left( \frac{E_\alpha}{R} \right)^{0,92} \right] e^{C+0.312}$  avec  $C$  l'ordonnée à l'origine des courbes

$$t_\alpha = \frac{\int_0^{T_\alpha} \exp(-E_\alpha/RT) dT}{\beta \exp(-E_\alpha/RT_i)} \quad (2.23)$$

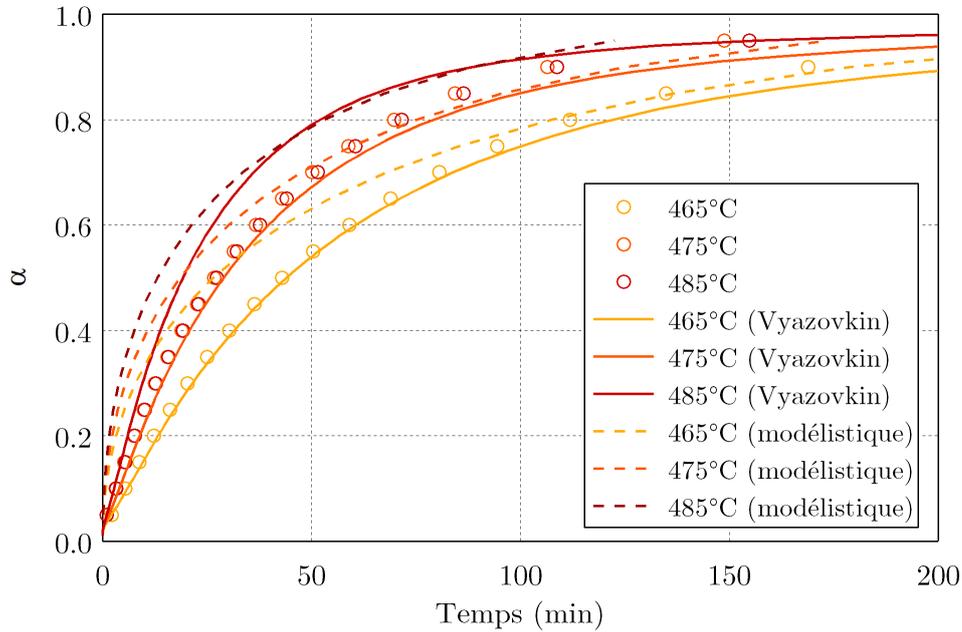


FIGURE 2.18. – Comparaison approche *model-free* (Vyazovkin) et modélistique (465-485°C)

Cette approche est généralement qualifiée de *model-free* dans la littérature. Les temps ainsi calculés sont comparés à ceux issus de la méthode modélistique en isotherme (Figures 2.18 et 2.19). L'équation (2.23) permet dans l'ensemble d'obtenir des temps  $t_\alpha$  plus proches des valeurs expérimentales. Un test de Fisher (analogue à celui présenté pour discriminer les meilleurs modèles en anisotherme) est utilisé pour comparer les approches modélistique et *model-free*.

TABLE 2.4. – Comparaison statistique des approches *model-free* et modélistique

	$S^2$ <i>Model-free</i>	$S^2$ Modélistique
$\alpha < 0.90$	1,00	1,50
$\alpha < 0.99$	1,60	1,00

Si l'on considère uniquement la décomposition jusqu'à  $\alpha = 0,90$ , l'approche *model-free* est significativement meilleure (Tableau 2.4). A l'inverse, si l'on prend en compte la décomposition complète, c'est l'approche modélistique qui est statistiquement la meilleure. Cela signifie que la méthode isoconversionnelle peut induire des erreurs significatives dans la prédiction de la fin de la décomposition.

Cela peut s'expliquer par le fait qu'expérimentalement, les températures  $T_\alpha$  présentent une forte dispersion à la fin de la décomposition, ce qui rend imprécis le calcul de  $E_\alpha$

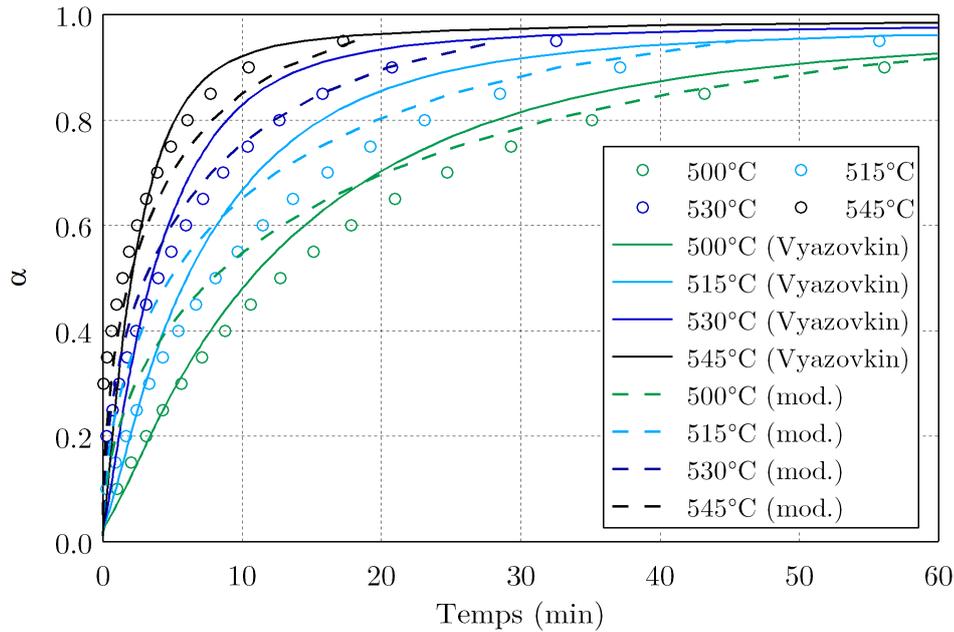


FIGURE 2.19. – Comparaison approche *model-free* (Vyazovkin) et modélistique (500-545°C)

avec la méthode isoconversionnelle. Il a alors été choisi d'extrapoler les valeurs de  $E_\alpha$  pour  $\alpha > 0.95$  par une fonction polynomiale. Or, les résultats expérimentaux de TGA modulée montrent une forte augmentation de  $E_\alpha$  pour  $\alpha > 0.95$  (Figure 2.2b), qui n'est pas prédite lors de l'extrapolation de  $E_a$ . Cela pourrait expliquer la difficulté à modéliser la fin de la décomposition grâce à l'équation (2.23). À l'inverse, avec une seule valeur pour  $E$  dans l'approche modélistique, calculée de façon à maximiser la linéarité de la pente des courbes  $\ln(k(t)) = f(1/T)$  sur toute la plage de température étudiée (Figure 2.14), il n'est pas étonnant d'obtenir des résultats plus proches des valeurs expérimentales en fin de décomposition.

Pour autant, faut-il en conclure que l'approche modélistique est forcément la meilleure ? Tout dépend de l'application faite du modèle, ainsi que du compromis entre facilité de mise en œuvre et précision des résultats. L'approche modélistique est plus simple à implémenter dans un code de calculs, et si l'on cherche à reproduire la pyrolyse complète, elle peut être considérée comme meilleure. À l'inverse, si l'objectif est de simuler un comportement thermo-mécanique, on peut considérer que le matériau a perdu la quasi-intégralité de ses propriétés mécaniques avant d'atteindre un degré de pyrolyse de 90% et l'approche *model-free* peut alors être considérée comme la plus adéquate.

Les approches isoconversionnelles décrites dans ce paragraphe ont aussi été développées pour calculer  $E_\alpha$  à partir d'expériences isothermes. Le choix des températures d'essai (caractéristiques des températures mesurées en face avant lors des essais d'exposition au flux rayonnant) a conduit à la situation suivante : pour la majorité des essais, la décomposition avait commencé avant d'atteindre la température d'essai, faussant ainsi le calcul de  $E_\alpha$ . Les difficultés pour calculer  $A_\alpha$  générant de nouvelles sources d'erreur, cette approche n'a

pas permis de reproduire correctement l'évolution de la décomposition. Elle ne sera donc pas présentée ici.

## 2.2. Dégradation thermique

### 2.2.1. Modification des propriétés thermiques

#### 2.2.1.1. Propriétés thermodynamiques

Les capacités thermiques massiques de la matrice PPS et du C/PPS ont été mesurées par DSC, respectivement jusqu'à 300 et 250°C. Néanmoins, pour être utilisée comme paramètre d'entrée pour des simulations, la valeur de la capacité thermique des constituants doit être évaluée sur la plus grande plage de température possible<sup>8</sup>. Pour les calculer jusqu'à la température de décomposition de la matrice, le protocole suivant est appliqué :

- (1) Pour  $T \leq 250^\circ\text{C}$  :  $c_{pf} = (c_{pc} - M_m c_{pm})/M_f$ .
- (2) Pour  $T \geq 250^\circ\text{C}$  : Puisqu'elle ne subit pas de transformation,  $c_{pf}$  est extrapolée suivant la même pente que pour  $T \leq 250^\circ\text{C}$ .
- (3) Pour  $T > T_f$  :  $c_{pm}$  est extrapolée suivant la même pente qu'avant la fusion.
- (4) Connaissant  $c_{pf}(T)$  et  $c_{pm}(T)$ , les capacités thermiques apparentes du toron et du composite sont calculées à l'aide une loi des mélanges.

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités thermiques sont présentées dans la Figure 2.20. Il est important de noter que ces valeurs englobent la chaleur sensible (nécessaire à élever la température du matériau) ainsi que l'enthalpie de fusion, et qu'elles ne sont donc que des valeurs "apparentes" pour la matrice, le toron et le matériau composite (seule la fibre ne subit pas de transformation sur la plage de température considérée). L'enthalpie de fusion de la matrice vaut  $42 \text{ J.g}^{-1}$ .

Ces résultats peuvent être comparés à ceux de Stoliarov *et al.*, qui ont mesuré la capacité thermique de nombreux polymères à température ambiante (Paragraphe 1.2.2.1) [101]. D'après ces résultats, la capacité thermique vaut  $1020 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à température ambiante, ce qui corrobore la valeur mesurée ici ( $950 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Pour l'évolution de  $c_p$  avec la température, Stoliarov *et al.* supposent qu'elle est à peu près la même pour tous les polymères jusqu'à  $T_{d,o}$ , soit  $4,4 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-2}$ . Ce résultat n'est pas confirmé ici, la valeur de  $dc_p/dT$  mesurée ici valant  $2,6 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-2}$ . De tels écarts peuvent notamment provenir du fait que la valeur de  $dc_p/dT$  proposée par Stoliarov résulte d'essais réalisés sur un panel de 10 polymères n'incluant pas le PPS [97]. De plus, les courbes d'évolution sur lesquelles se basent leur estimation sont, pour certaines, relativement éloignées d'autres courbes de la littérature.

---

8. Le calorimètre utilisé ne permettant pas d'aller jusqu'à la température de décomposition du matériau, à partir de laquelle les propriétés thermodynamiques sont significativement modifiées, les capacités thermiques n'ont été calculées que jusqu'à  $T_{d,o}$ .

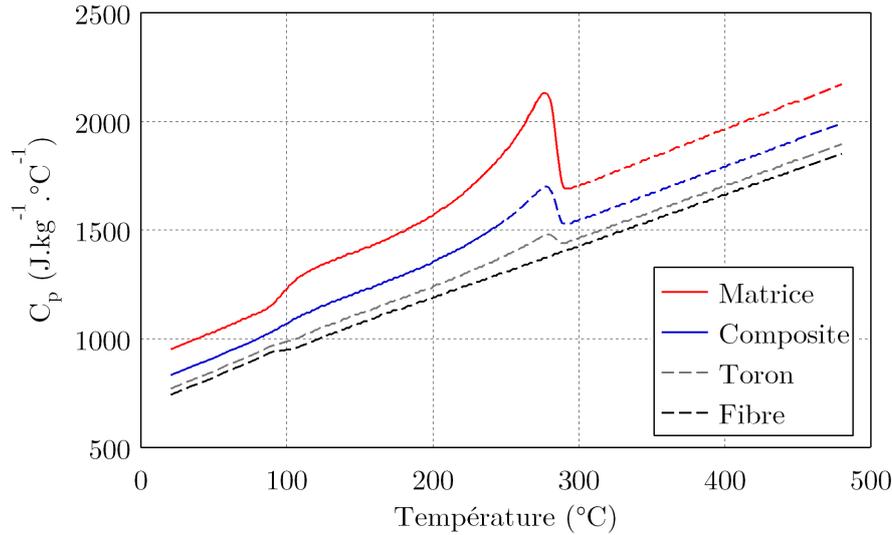


FIGURE 2.20. – Évolution de la capacité thermique du C/PPS et de ses constituants (trait continu : valeurs expérimentales, trait discontinu : valeurs calculées)

### 2.2.1.2. Conductivité thermique

Les coefficients de conductivité thermique du PPS et du C/PPS ont été mesurés à l'aide de la méthode de la plaque chaude gardée. Cette dernière fait partie des méthodes en régime permanent, c'est-à-dire qu'elle se base sur un système à l'équilibre thermique afin de s'affranchir de la composante temporelle de l'équation de la chaleur (Equation (1.2)).

Le principe consiste à reproduire dans un système de taille finie, le transfert de chaleur dans une plaque infinie entre deux plans isothermes, l'un chaud et l'autre froid. Pour cela, un flux de chaleur  $\phi$ , produit par effet Joule au niveau de la plaque chaude, se diffuse à parts égales dans les échantillons d'épaisseur  $e$  à caractériser, qui sont en contact avec la plaque froide (Figure 2.21). Afin d'éviter tout effet de bord lié à la dimension finie des échantillons, la zone centrale de la plaque chaude (appelée zone de mesure) est séparée de sa zone périphérique (appelée zone de garde) grâce à un anneau de garde (isolant). La zone de garde est réglée de façon à assurer la même température que dans de la zone de mesure, limitant ainsi tout flux thermique dirigé dans le plan des échantillons.

En faisant l'hypothèse d'un transfert thermique unidirectionnel dans la direction normale aux plaques (hypothèse de plaque infinie), la conductivité thermique de l'échantillon est calculée avec la formule suivante :

$$\lambda = \frac{\phi e}{2S\Delta T} \quad (2.24)$$

où  $S$  est la surface de la zone de mesure et  $\Delta T$ , le gradient de température entre la zone de mesure et la plaque froide. Étant donné le montage expérimental utilisé, les mesures n'ont pu être effectuées qu'entre 20 et 40°C dans la direction de l'épaisseur des plaques.

La conductivité thermique moyenne est mesurée à  $0,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le PPS et  $0,50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le C/PPS (Tableau 2.5). On peut noter que la conductivité thermique

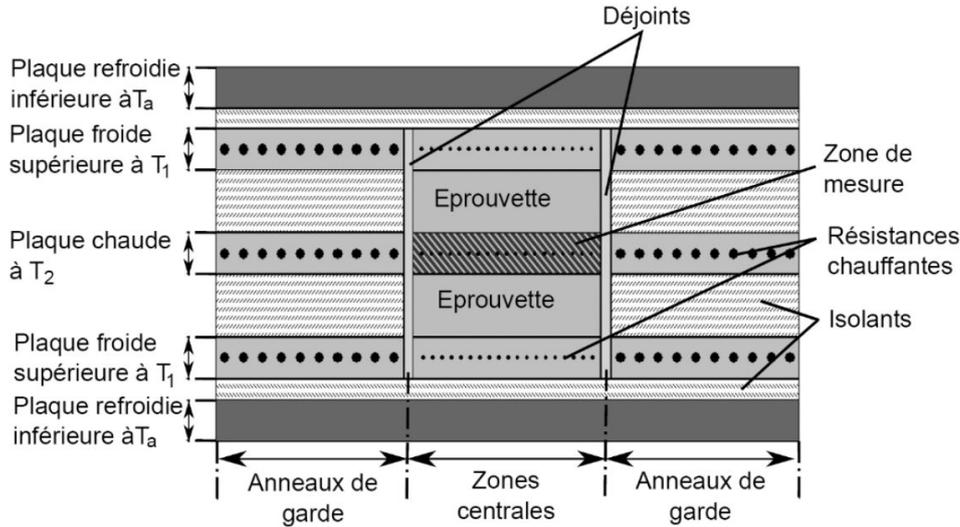


FIGURE 2.21. – Plaque chaude gardée [194]

du C/PPS est le double de celle de la matrice (sachant que  $V_f = 50\%$ ), suggérant que  $\lambda_z$  dépend principalement de la matrice, la conductivité des torons étant sensiblement plus élevée grâce à la haute conductivité thermique des fibres de carbone.

TABLE 2.5. – Coefficients de conductivité thermique mesurés à température ambiante par la méthode de la plaque chaude gardée

Mesure	1	2	3	4	Moyenne ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
C/PPS	0,487	0,497	0,496	0,486	<b>0,492 ± 0,006</b>
PPS	0,237	0,248	0,238	0,240	<b>0,241 ± 0,005</b>

## 2.2.2. Dégradation des propriétés mécaniques

La caractérisation du comportement mécanique à haute température est conduite à l'aide d'une machine uniaxiale servo-hydraulique MTS, équipée de mors hydrauliques et d'une cellule de force d'une capacité de 100 kN. La mise en température des éprouvettes est réalisée au moyen d'un four à lampes composé de 3 zones, qui se positionne entre les mors de la machine. Les dimensions du four rendent nécessaires l'utilisation d'éprouvettes avec une zone utile supérieure à 20 centimètres de long (Figure 2.22).

### 2.2.2.1. Essais de traction monotone

**Mesure de rigidité** L'évolution de la rigidité avec la température a été mesurée sur 6 éprouvettes. Étant donné le faible nombre d'éprouvettes disponibles et la nécessité de vérifier la répétabilité des valeurs, chaque éprouvette est testée à plusieurs températures. Le protocole expérimental suivant est utilisé :

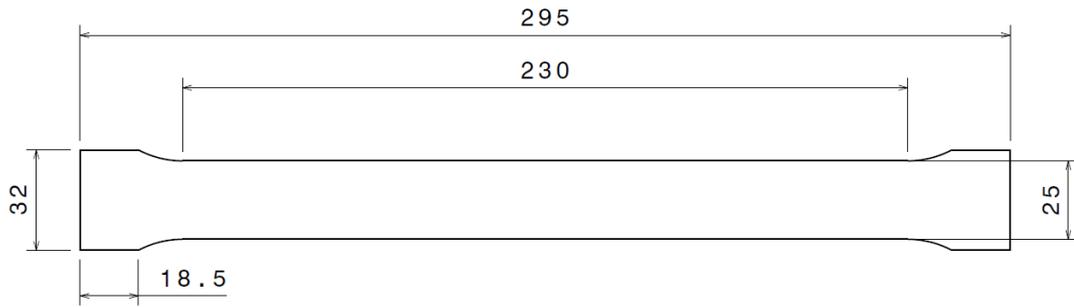


FIGURE 2.22. – Éprouvettes utilisées pour la caractérisation mécanique du C/PPS à haute température dans un four à lampes

- (1) Chauffage à une température  $T_1$  à 50°C/min
- (2) Palier isotherme de 2 minutes (afin d'assurer l'homogénéité de la température dans l'épaisseur)
- (3) Chargement mécanique (50 MPa) puis déchargement à 0 MPa.
- (4) Mesure de la rigidité lors du déchargement (la faible viscosité de la matrice pouvant entraîner un glissement de l'extensomètre lors de la charge)
- (5) Chauffage à une température  $T_2$  à 50°C/min
- (6) Répétition des étapes (2) à (4).

L'évolution de la rigidité longitudinale en traction avec la température est présentée Figure 2.23. Le matériau subit dans un premier temps une perte de 14% de sa rigidité lors de la transition vitreuse de la matrice. Cette diminution est liée à la chute du module de cisaillement des plis à  $\pm 45^\circ$  lors du ramollissement de la matrice (-67% à la  $T_g$  [7]).

Au-delà de la température de transition vitreuse, la rigidité en traction du stratifié diminue de façon graduelle jusqu'à 220°C. Ce phénomène est lié à la baisse de la résistance au cisaillement de la matrice et de l'interface fibre-matrice au fur et à mesure que la viscosité de la matrice augmente.

On observe une chute significative de la rigidité longitudinale pour une température comprise entre 220 et 270°C. Celle-ci peut être liée à la fusion de la matrice et la forte dégradation de l'interface fibre-matrice. En effet, d'après les résultats de DSC (Figure 2.20), la fusion s'opère entre 220 et 295°C (même si la forme du pic de fusion laisse supposer que la majeure partie des zones cristallines sont détruites aux alentours de 280°C). Suite à la fusion, les plis à  $\pm 45^\circ$  n'assurent plus aucun rôle mécanique (une hypothèse qui peut être corroborée par les résultats de DMA présentés Figure 1.10) car leur comportement est piloté par la matrice. Au-delà, le matériau présente une rigidité résiduelle égale à 58% qui provient uniquement de la contribution des plis à 0/90°. Ces derniers portant initialement 73% de la charge (d'après la théorie des stratifiés), la diminution de leur rigidité après fusion peut être estimée à 19%. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par Mahieux *el al.* sur un stratifié C/PPS. Ainsi, les chutes de rigidité des constituants ne permettent pas à elles seules d'expliquer la chute de la rigidité du matériau composite [113]. Le PPS présente en effet une rigidité 100 fois moins importante que celle des

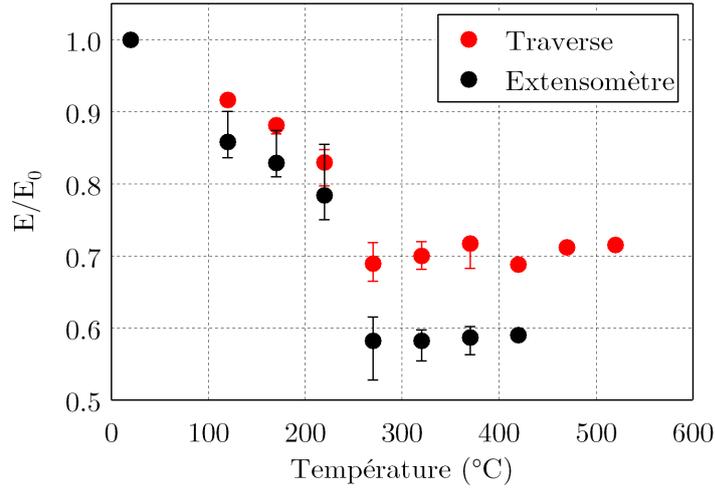


FIGURE 2.23. – Évolution de la rigidité longitudinale en traction du stratifié quasi-isotrope C/PPS

fibres de carbone qui, elles, conservent leur rigidité intacte à ce niveau de température (voir Paragraphe 1.2.2.2). La diminution de la rigidité des plis à  $0/90^\circ$  peut être liée à d'autres mécanismes comme l'apparition de fissures transverses à l'interface entre torons et matrice au niveau des zones de chevauchement des torons longitudinaux et transversaux, résultant de la concentration de contraintes induite par les torons longitudinaux (chargés mécaniquement) sur les torons transversaux (Figure 2.24), ainsi que du méta-délaminage .

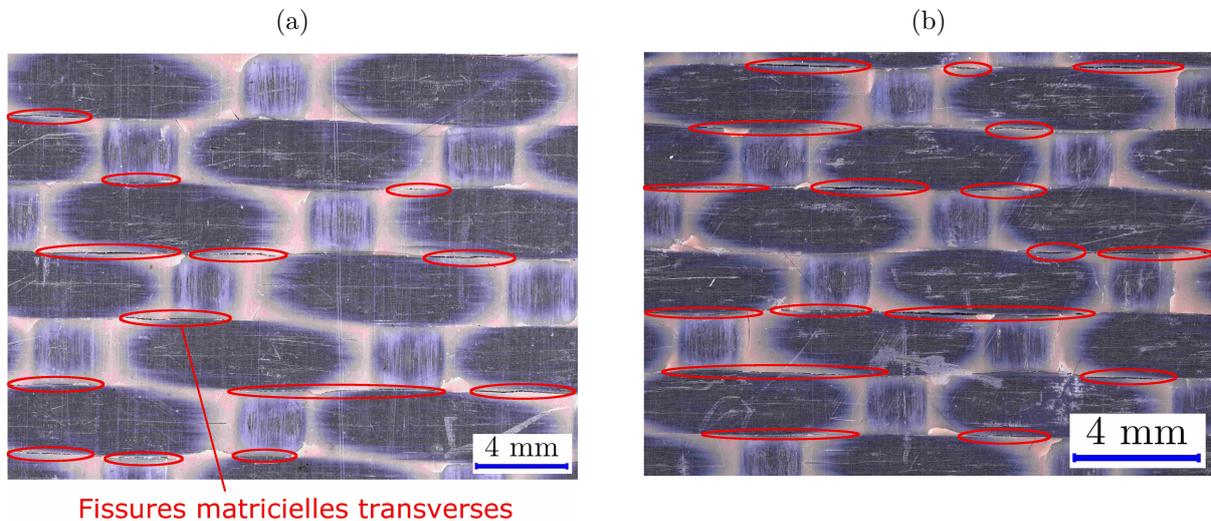


FIGURE 2.24. – Vue de face, avant rupture (a) 220°C (b) 270°C

Au-delà de la température de fusion, la rigidité en traction n'évolue plus, au moins jusqu'à 520°C (température maximale étudiée). Quand les plis à  $\pm 45^\circ$  ont perdu toute rigidité après fusion du PPS, la rigidité longitudinale du matériau résulte principalement de la rigidité des fibres de carbone parallèles à l'axe de sollicitation, laquelle n'évolue pratiquement pas

jusqu'à 1000-1400°C (selon les fibres) sous atmosphère inerte [102]. On peut alors supposer que la rigidité longitudinale du composite est quasi-inchangée jusqu'à ces niveaux de température, à moins que les fibres ne subissent une oxydation. Ces hypothèses ne peuvent toutefois pas être confirmées ici car le comportement du C/PPS n'a pas pu être caractérisé pour des températures supérieures à 520°C en raison de l'ignition des éprouvettes favorisée par l'atmosphère confinée et la lente évacuation des gaz de pyrolyse dans le four à lampes.

**Traction à rupture** Outre la rigidité, le comportement en traction à rupture a été étudié pour les températures représentatives de 4 états du matériau différents (Figure 2.25) :

- 220°C : entre  $T_g$  et  $T_f$  (état caoutchoutique de la matrice),
- 270°C : matériau légèrement fondu,
- 320°C : matériau complètement fondu,
- 470°C : matériau légèrement décomposé.

De la même façon que pour les mesures de rigidité, les éprouvettes sont chauffées à 50°C/min puis maintenues à la température d'essai pendant 2 minutes de façon à assurer l'homogénéité de la température dans l'épaisseur. L'essai mécanique est ensuite piloté en déplacement à la vitesse de 2 mm.min<sup>-1</sup>.

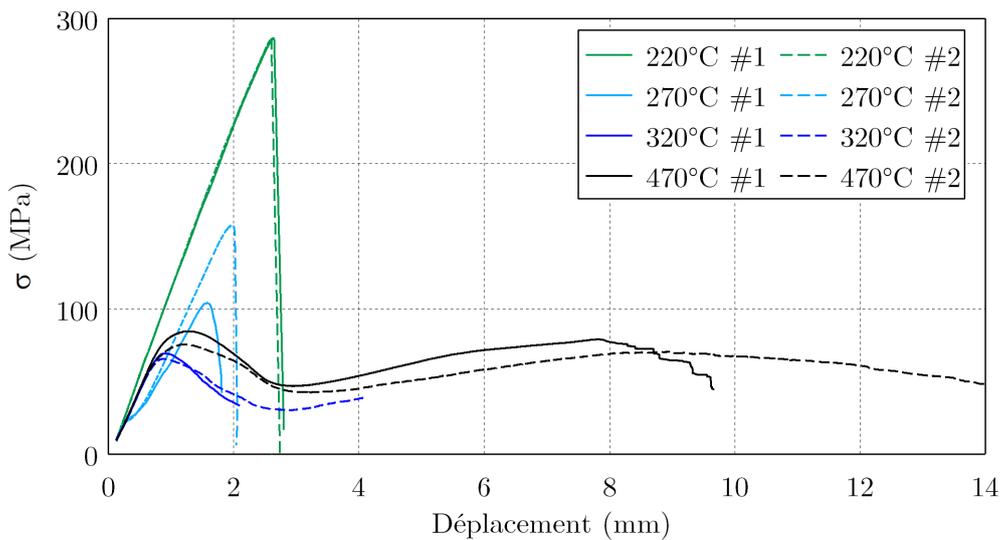


FIGURE 2.25. – Courbes de traction à rupture du C/PPS

À 220°C, le matériau présente un comportement quasi-linéaire avec un infléchissement aux alentours de 180 MPa (qualifié de *knee point* dans la littérature [195]) caractéristique de la fissuration matricielle qui apparaît de façon privilégiée dans les zones de chevauchement des torons (Figure 2.24a). La rupture brutale de l'éprouvette est pilotée par les fibres à 0° dont l'allongement à rupture est beaucoup plus faible que celui de la matrice. Le faciès *post-mortem* des éprouvettes montre une propagation de la rupture en "peigne" caractéristique d'une faible adhésion à l'interface fibre-matrice, que l'on retrouve souvent dans les

composites à matrices thermoplastiques. Cette faible adhésion est de surcroît favorisée par les hautes températures et la faible viscosité de la matrice (Figure 2.26).

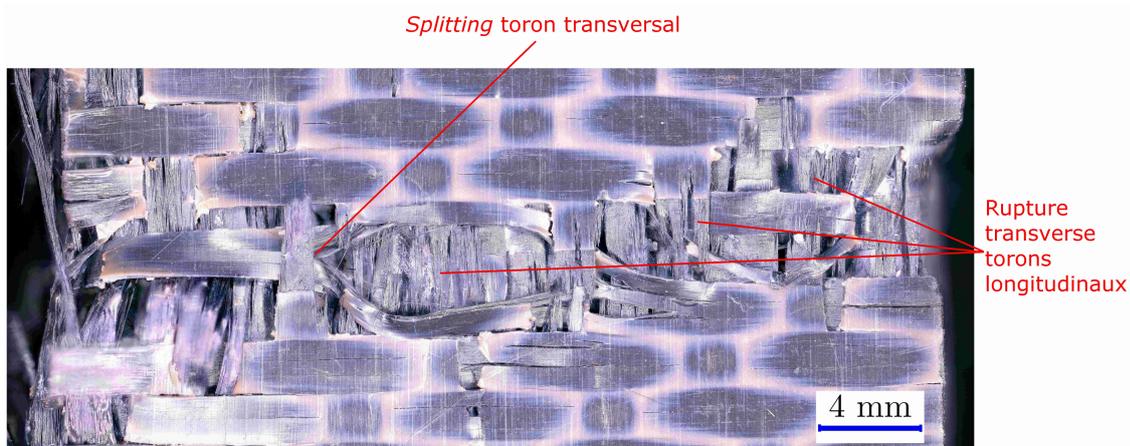


FIGURE 2.26. – Faciès de rupture en traction - 220°C

À 270°C, le comportement reste globalement élastique-fragile, avec une inflexion observable aux alentours de 25 MPa pour les deux éprouvettes testées. Cette non-linéarité est liée à l'écrasement localisé des torons dans la zone de chevauchement qui se traduit d'abord par des déformations locales dans les zones riches en résine et ensuite seulement par de la fissuration matricielle. Sur les faces avant et arrière des éprouvettes, la densité de fissures transverses est plus importante qu'à 220°C (Figure 2.24). La contrainte à rupture est entre 2 et 3 fois moins élevée qu'à 220°C et l'allongement à rupture environ 20% plus faible, ce qui peut également s'expliquer par la plus forte densité de fissures inter- et intra-laminaires qu'à 220°C (Figure 2.27a et 2.27b).

Pour des températures supérieures à  $T_f$ , une modification significative de la réponse mécanique est observée. Avant la fusion, les fibres d'un même toron sont maintenues par la matrice et s'allongent de façon homogène au sein du toron. Après la fusion, la cohésion du toron n'est plus assurée par la matrice, permettant une contraction transverse importante des fibres ainsi qu'un allongement beaucoup plus important. Ainsi, au-delà d'une certaine contrainte (70 MPa), l'allongement des torons longitudinaux s'accompagne d'une striction marquée qui se généralise le long des torons à 0°. Cette striction des torons s'accompagne d'une striction généralisée des plis à 0/90°, qui augmente fortement l'effort de flexion dans les zones de chevauchement et entraîne dans un premier temps le désalignement des torons transverses (Figure 2.28a). Au-delà d'un certain allongement, la striction est telle que sur les bords de l'éprouvette, les torons transversaux sont fortement écrasés par les torons longitudinaux. Le déplacement hors-plan qui en résulte se traduit par un délaminage extensif et un effet d'incurvation en surface (Figure 2.29).

Dans les plis à  $[\pm 45^\circ]$ , la fusion de la matrice s'accompagne d'une réorientation des torons dans la direction de sollicitation. Ils subissent alors un effort de cisaillement au niveau de leurs zones de chevauchement. L'espace entre les torons diminue jusqu'à ce qu'ils entrent en contact, entraînant le blocage de la rotation et le début de leur contraction transverse [196]. La transition entre les deux phénomènes (réorientation et compaction) est ainsi caracté-

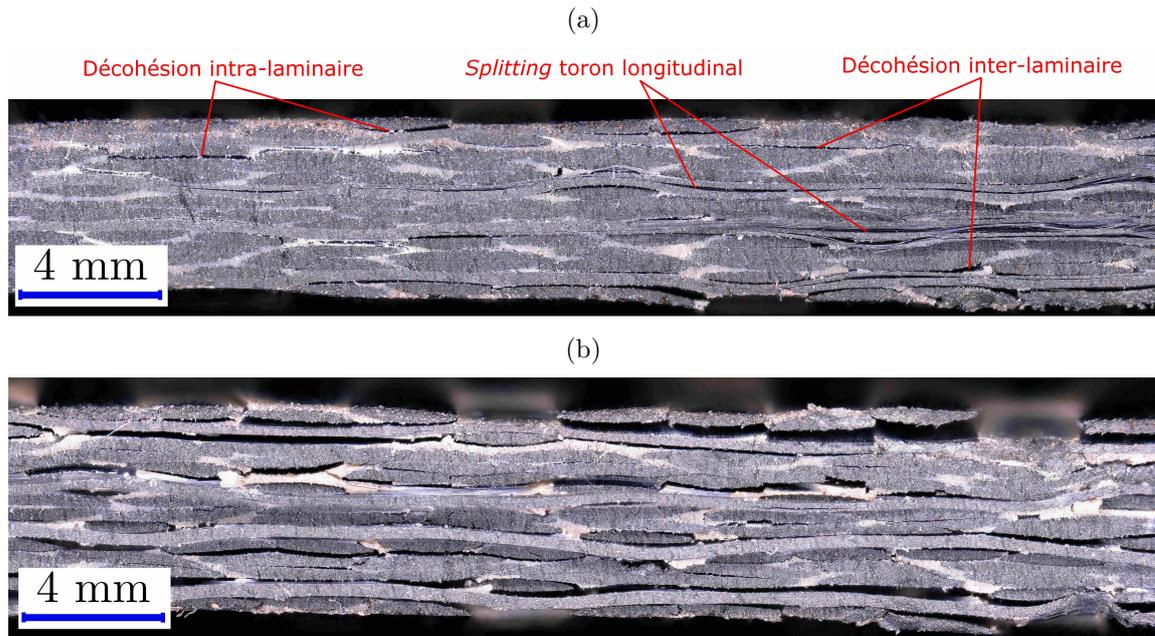


FIGURE 2.27. – Tranche des éprouvettes après sollicitation en traction (en dehors de la zone de rupture) (a) 220°C (b) 270°C (en dehors de la zone de rupture)

risée par un angle de "blocage en cisaillement"<sup>9</sup>. Lors de l'allongement de l'éprouvette, la compaction augmente et se traduit par la rigidification de ces plis et donc du stratifié.

Pour des températures supérieures à la fusion, la rupture à proprement parler des éprouvettes n'a pas pu être observée. En effet, la striction des torons orientés parallèlement à l'axe de sollicitation se généralise le long des torons à 0° jusqu'à atteindre les limites en déplacement des mors de la machine, soit un allongement d'environ 40%, s'accompagnant d'une forte réduction (environ 25%) de leur diamètre initial (Figure 2.28b).

Les essais réalisés dans cette section révèlent que les mécanismes de déformation et d'endommagement évoluent significativement au sein des composites à matrice thermoplastique soumis à une sollicitation monotone à rupture au-delà de la température de fusion de la matrice. Or, comme indiqué dans le Paragraphe 1.4.2, l'étude du comportement mécanique au feu est généralement menée via des essais de fluage. En effet, ces derniers sont plus représentatifs de ce que peut subir une pièce chargée mécaniquement lors d'un départ d'incendie. Sur la base du comportement à rupture en traction, on peut supposer une modification du comportement au-delà de la température de fusion de la matrice. Or, puisque les stratifiés quasi-isotropes de C/PPS ne fluent pratiquement pas en dessous de la température de fusion (les fibres à 0° pilotant alors la réponse thermo-mécanique [8]), on s'intéresse maintenant au comportement en fluage de ces stratifiés au-delà de  $T_f$ .

9. Ces phénomènes ont initialement été observés sur des tissus secs dans le cadre d'études sur la mise en forme de pré-formes textiles de matériaux composites. Néanmoins, la viscosité de la matrice est telle après fusion qu'un parallèle avec ces études peut être dressé ici.

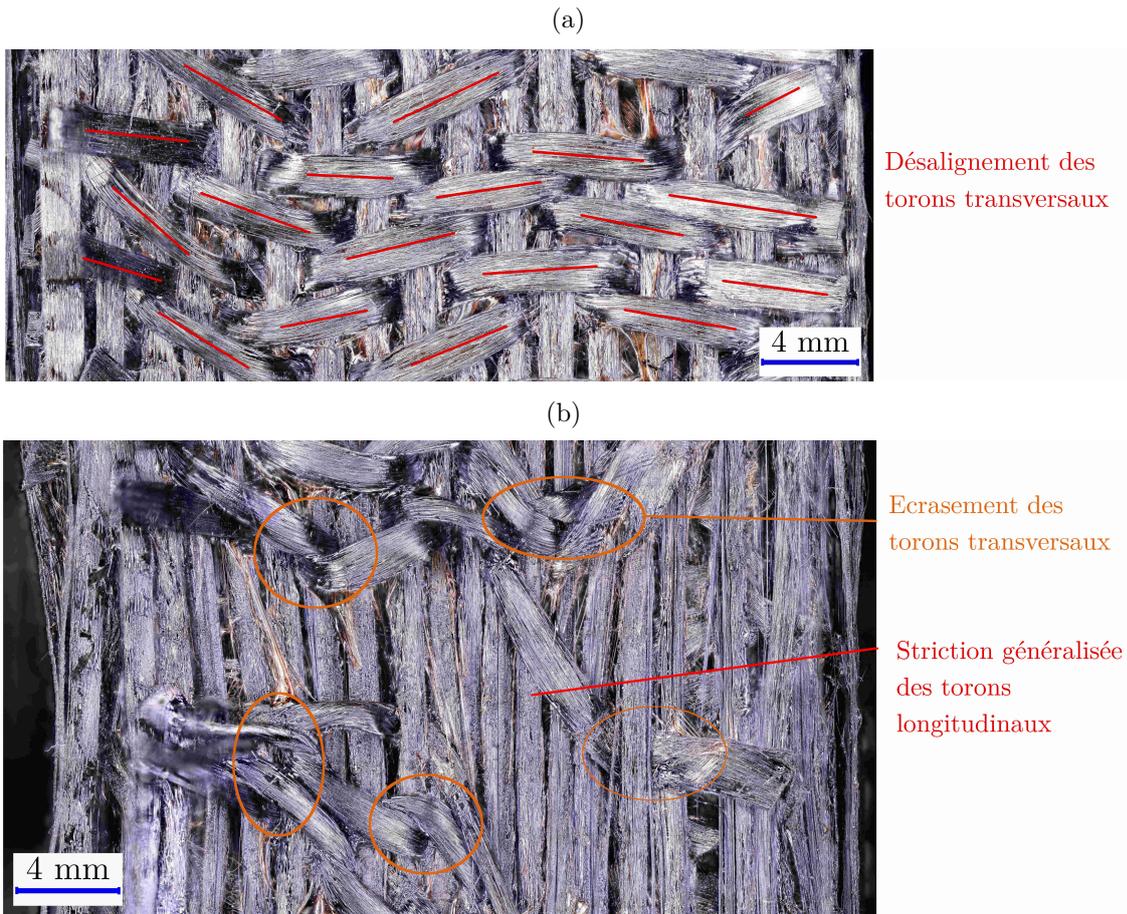


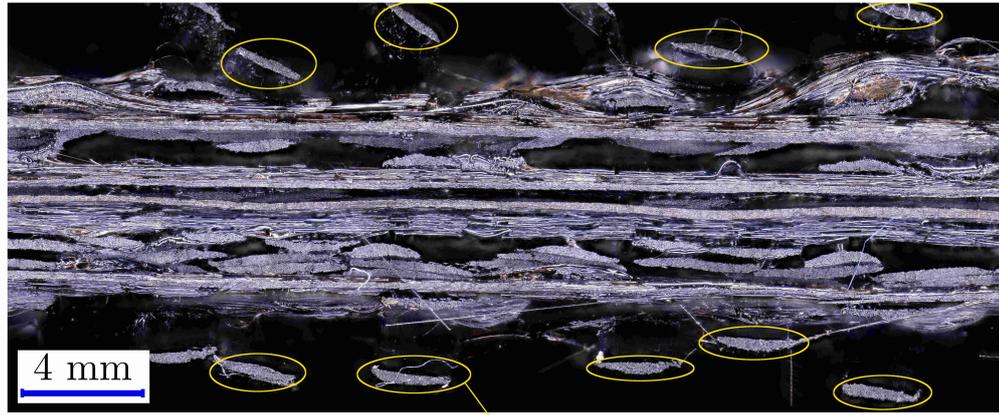
FIGURE 2.28. – (a) Désalignement des torons transversaux lors de l'initiation de la striction (b) Faciès de "rupture" (pour  $T > T_f$ )

### 2.2.2.2. Fluage

Les essais de fluage ont été réalisés sur des éprouvettes C/PPS quasi-isotrope (Figure 2.22) selon le protocole expérimental suivant :

- Chargement mécanique en traction (temps de mise sous charge = 10 secondes)
- Montée en température à  $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $320^{\circ}\text{C}$ . Cette température est choisie car le comportement à cette température a été caractérisé en traction à rupture.
- Maintien de la force et de la température

Le choix d'imposer l'effort mécanique avant l'élévation de température est lié à la volonté d'être le plus représentatif possible du comportement d'une pièce chargée mécaniquement et subitement soumise au flux thermique d'un incendie. Les niveaux de fluage testés varient entre 8 et 31% de la contrainte à rupture à température ambiante ( $\sigma_r = 532 \text{ MPa}$  [7]). Ces niveaux de contrainte sont choisis de façon à observer le comportement pour des contraintes



Délaminage + incurvation des torons transversaux des plis externes

FIGURE 2.29. – Tranche d'une éprouvette soumise à traction à 470°C

supérieures et inférieures à la contrainte d'initiation de la striction mesurée en traction à rupture (Figure 2.25).

L'évolution des temps à rupture en fonction de la contrainte de fluage en traction est présentée dans la Figure 2.30. Ces temps à rupture correspondent au temps qui s'est écoulé depuis l'application du chargement mécanique.

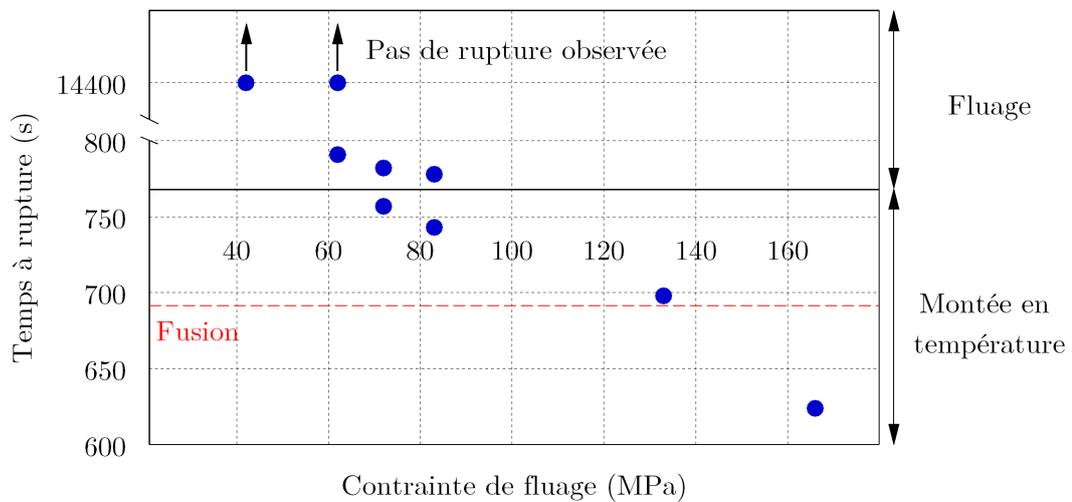


FIGURE 2.30. – Temps à rupture en fluage à 320°C en fonction de la contrainte de fluage

On peut distinguer trois comportements. Pour une contrainte de fluage supérieure à  $0.25 \sigma_r$ , la rupture intervient avant même que le matériau n'atteigne sa température de fusion. La rupture résulte donc d'une part de la diminution de la résistance mécanique des plis orientés à  $\pm 45^\circ$  (liée au ramollissement de la matrice et à la dégradation de l'interface toron/matrice), et d'autre part de l'apparition des fissures transverses et du méta-délaminage dans les plis à  $0/90^\circ$  (Figures 2.24a et 2.27a). Le mécanisme de ruine du stratifié est analogue à celui observé Figure 2.26, à savoir une rupture transverse des fibres à  $0^\circ$ .

Pour des contraintes de fluage intermédiaires ( $0.15 \sigma_r \geq \sigma_f \geq 0.11 \sigma_r$ ), la rupture intervient dès le début de l'essai de fluage ou dans certains cas peu de temps avant que le matériau ait atteint 320°C. Ainsi, on peut associer la rupture à la fusion de la matrice et un mécanisme d'endommagement similaire à celui observé lors des essais de traction à 320°C peut être considéré. La contrainte de fluage est alors à peu près équivalente à celle pour laquelle la striction du matériau débute à 320°C (Figure 2.25). La contrainte de fluage étant supérieure aux niveaux de contrainte observés après la striction lors des essais de traction monotone, les mécanismes de déformation qui s'opèrent alors (allongement des torons longitudinaux et écrasement des torons transversaux dans les plis à 0/90°, réorientation des torons à  $\pm 45^\circ$ ) vont s'initier et se développer en quelques secondes, se traduisant par une déformation significative de l'éprouvette sans atteindre la rupture, en accord avec le mécanisme observé lors de la traction monotone (Figure 2.28b).

Pour une contrainte inférieure à 60 MPa, on observe une augmentation de l'allongement du stratifié au cours de l'augmentation de la température, mais une fois que la température de 320°C est atteinte, la déformation n'évolue plus. En effet, malgré la fusion de la matrice, la contrainte appliquée est trop faible pour initier la striction des torons orientés à 0°.

## 2.3. Conclusion

L'objectif de ce chapitre est double. D'une part, caractériser et modéliser la décomposition thermique et d'autre part, caractériser l'évolution de ses propriétés thermo-physiques et mécaniques.

La caractérisation de la décomposition thermique a été réalisée au moyen d'essais de TGA sous différentes atmosphères. Pour rendre pleinement compte de ce que subit un matériau soumis au feu, ces essais ont été réalisés aussi bien dans des conditions isothermes qu'anisothermes. Si l'étude de l'influence de l'atmosphère a montré un comportement similaire à ce qui est classiquement observé sur d'autres matériaux et corroboré d'autres études sur le PPS [49, 72], des questions ont été soulevées quant à l'influence de la vitesse de chauffe en conditions anisothermes. Cette influence est généralement étudiée pour modéliser la décomposition thermique via des approches modélistiques. Ces dernières se basent sur le constat que, grâce au caractère isolant de la matrice polymère, plus le matériau est chauffé rapidement et plus sa décomposition débute à une température élevée. Or, pour des vitesses de chauffe très élevées (représentatives de l'exposition à un feu), le contraire est observé, laissant supposer une modification des mécanismes de décomposition. Ces observations, si elles sont avérées, pourraient remettre en cause l'utilisation de la TGA à basse vitesse de chauffe pour modéliser les cinétiques de décomposition d'un matériau soumis au feu.

La décomposition thermique du C/PPS a été modélisée grâce aux approches modélistiques et isoconversionnelles. Si les premières permettent de reproduire facilement la cinétique de décomposition, les paramètres qu'elles utilisent ne reflètent pas nécessairement les phénomènes physiques mis en jeu. C'est le cas en revanche des méthodes isoconversionnelles, qui s'appuient sur des paramètres qui varient au cours de la décomposition. Leur mise en place s'est toutefois heurtée à la difficulté de déterminer précisément le facteur pré-exponentiel. Finalement, cette étude a montré que la connaissance de l'évolution de l'énergie d'activation au cours de la décomposition pouvait permettre de modéliser avec une bonne précision

la décomposition du C/PPS dans des conditions isothermes sous atmosphère neutre.

La deuxième partie porte sur l'évolution des propriétés thermo-physiques et mécaniques du C/PPS. Les propriétés thermo-physiques (conductivité thermique et capacité thermique) n'ont été étudiées que brièvement en raison de l'absence d'équipements permettant une caractérisation plus fine. L'étude s'est donc majoritairement focalisée sur l'évolution en fonction de la température du comportement en traction, de l'ambiante jusqu'à la température de début de décomposition. Dans la littérature, les études qui s'intéressent au comportement mécanique des matériaux composites à matrice thermoplastique au-delà de la température de fusion  $T_f$  sont quasi-inexistantes. Or, comme le mettent en lumière les résultats présentés dans ce chapitre, la fusion est un phénomène crucial pour le comportement en traction. Entre la température ambiante et  $T_f$ , la rigidité longitudinale en traction du stratifié diminue à température croissante, principalement en raison de la perte de rigidité des plis à  $\pm 45^\circ$  et de la dégradation de l'interface fibre-matrice. Au-delà de  $T_f$ , la rigidité en traction n'évolue plus, tant que des phénomènes d'oxydation n'interviennent pas. À l'inverse, la fusion de la matrice va significativement influencer les mécanismes d'endommagement du stratifié. La cohésion des fibres au sein des torons n'étant plus assurée, ces derniers peuvent subir une striction et s'allonger de façon beaucoup plus importante qu'avant la fusion. Cet allongement s'accompagne d'autres phénomènes qui ne sont pas observés avant la fusion, notamment la réorientation des torons à  $\pm 45^\circ$ .

# CHAPITRE 3

## COMPORTEMENT DE STRATIFIÉS C/PPS SOUS CHARGEMENT COMBINÉ

*Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement d'un stratifié quasi-isotrope C/PPS soumis à des chargements combinés (mécanique et flux rayonnant). Un banc expérimental spécifiquement conçu à cet effet est utilisé. L'hypothèse d'un couplage thermo-mécanique faible (influence de la thermique sur les propriétés mécaniques) est retenue pour la description des phénomènes. Ainsi, une caractérisation fine du flux thermique imposé sur une des faces des éprouvettes est réalisée et les températures induites en face avant et en face arrière sont mesurées. Ces observations permettent d'estimer l'état de dégradation et de décomposition du matériau pendant les essais combinés. La seconde partie du chapitre se focalise sur le comportement mécanique du matériau exposé au flux rayonnant. Des chargements en traction et en compression sont considérés. En plus des sollicitations de type fluage généralement appliquées lors des études sur ce sujet, des essais de traction et compression monotone à rupture sous flux thermique sont réalisés afin d'identifier les principaux mécanismes d'endommagement menant à la ruine du stratifié.*

<b>3.1. Méthodes expérimentales</b>	<b>117</b>
3.1.1. Dispositif expérimental et géométrie des éprouvettes	117
3.1.2. Calibration de la résistance	119
3.1.3. Cartographie de la densité de flux thermique	119
<b>3.2. Mesures de température</b>	<b>122</b>
3.2.1. Méthodes de mesure	122
3.2.2. Résultats	123
<b>3.3. Traction sous flux thermique</b>	<b>126</b>
3.3.1. Traction monotone	126
3.3.2. Fluage en traction	128
<b>3.4. Compression sous flux thermique</b>	<b>134</b>
3.4.1. Compression monotone	134

3.4.2. Fluage en compression . . . . .	137
3.4.2.1. Réponse macroscopique générale . . . . .	137
3.4.2.2. Déformations thermiques et facteur d'endommagement	139
3.4.2.3. Analyse des différentes phases de la réponse mécanique	141
Phase transitoire . . . . .	141
Phase stationnaire . . . . .	142
Rupture . . . . .	145
<b>3.5. Conclusion . . . . .</b>	<b>145</b>

---

### 3.1. Méthodes expérimentales

#### 3.1.1. Dispositif expérimental et géométrie des éprouvettes

Le banc expérimental utilisé pour réaliser des essais combinant exposition à un flux thermique et chargement mécanique (qui seront qualifiés d'**essais combinés** par la suite) a été conçu et mis en œuvre dans le cadre du projet Carnot DECOLLE (2015-2016).

Une des contraintes techniques inhérente à la machine d'essais hydraulique réside dans la présence d'huile ne pouvant excéder 177°C dans les mors de la machine. Pour des questions de sécurité et de préservation du matériel, le choix de la source de chaleur s'est donc porté vers la résistance d'un calorimètre à cône (voir Figure 1.1) plutôt qu'un brûleur à gaz.

La résistance est connectée à un boîtier de régulation qui fournit une puissance électrique permettant d'obtenir une densité de flux thermique variable (Figure 3.1). Afin de piloter la densité de flux rayonné, deux thermocouples sont placés en contact avec la résistance afin d'en mesurer la température. Le boîtier d'alimentation augmente la puissance électrique fournie à la résistance jusqu'à ce que sa température de consigne soit égale à la moyenne des températures mesurées par les thermocouples.

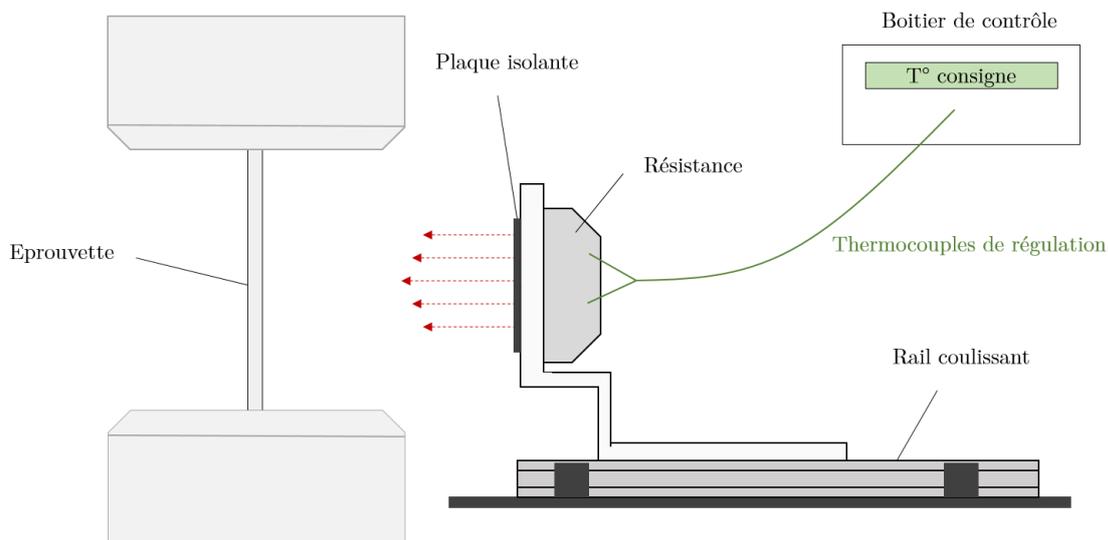


FIGURE 3.1. – Dispositif expérimental

La résistance est placée sur un banc coulissant permettant de régler sa distance par rapport à l'éprouvette (dont dépend la densité de flux thermique à la surface de l'échantillon). Une plaque isolante peut être placée à l'avant du support de la résistance afin de la mettre en position avant le début de l'essai sans que l'éprouvette ne soit soumise au rayonnement.

Le chargement mécanique est appliqué au moyen d'une machine uniaxiale servo-hydraulique MTS 810. Celle-ci est composée de mors hydrauliques et d'une cellule de force d'une capacité de 100 kN. Le pilotage des essais peut être effectué en mode force ou déplacement. Puisque le mode de pilotage peut varier selon le type d'essai, il sera précisé avec ses vitesses d'application dans les parties correspondantes.

Ce dispositif expérimental a été utilisé pour caractériser le comportement en traction et en compression sous un chargement thermique, en utilisant 2 types d'éprouvettes (Figure 3.2). Pour la traction, des éprouvettes en forme d'haltère ont été utilisées [8].

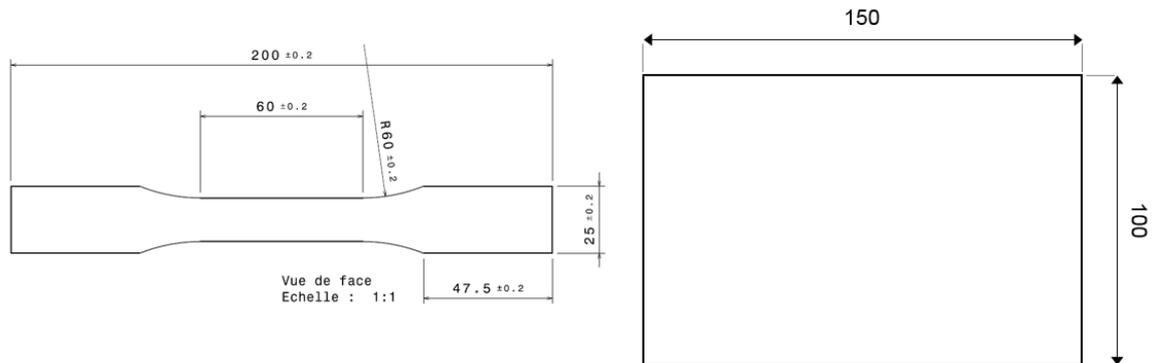


FIGURE 3.2. – Éprouvettes de traction (à g.) et compression (à d.)

Pour caractériser le comportement en compression, il est nécessaire d'éviter le flambement des éprouvettes. Pour cela, on utilise généralement un montage anti-flambement dans lequel sont placées des éprouvettes présentant une zone utile très courte (typiquement 5 mm), ce qui permet d'assurer un chargement en compression pure (Figure 3.3a). Ce type de montage et d'éprouvettes est cependant incompatible avec l'exposition à un flux thermique issu d'une résistance. Afin d'obtenir une zone exposée au flux suffisamment grande, des éprouvettes de  $100 \times 150 \text{ mm}^2$  ont été utilisées. Ces dimensions favorisant le flambement, les éprouvettes sont associées à un dispositif anti-flambement, initialement conçu par Boeing pour les essais de compression après impact (Figure 3.3b). Ce montage a également été utilisé par Gibson *et al.* afin de caractériser le comportement en compression de plaques soumises au rayonnement d'une résistance [126].

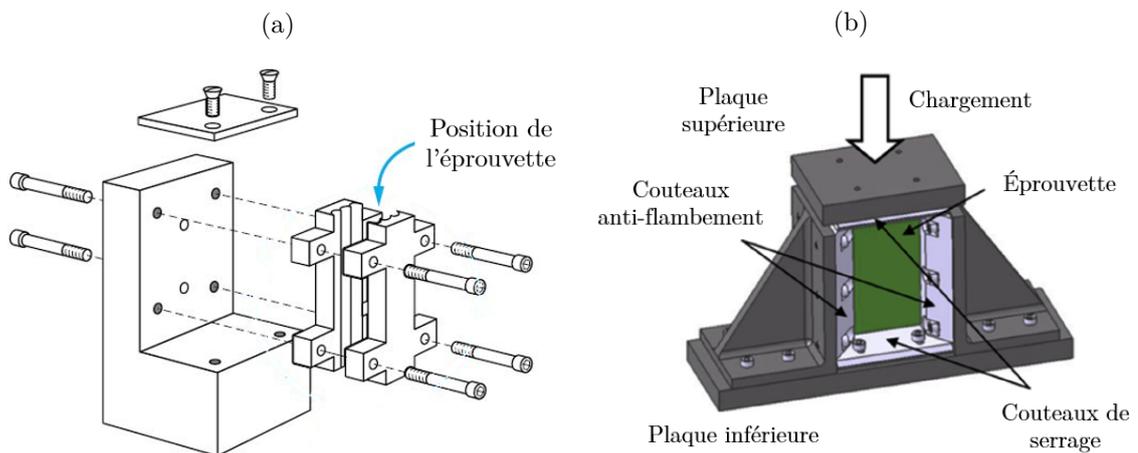


FIGURE 3.3. – Dispositifs anti-flambement (a) en accord avec la norme PR EN 2850 (d'après [197]) (b) adapté aux plaques (à partir de [198])

Afin de caractériser le comportement thermo-mécanique des éprouvettes, il est nécessaire dans un premier temps de caractériser la densité de flux thermique à la surface de l'échantillon. On procède en deux étapes. Dans un premier temps, l'évolution de la densité de flux thermique est mesurée en un point en fonction de la température de la résistance (étape de calibration). Ensuite, la répartition de la densité de flux sur la surface des échantillons est mesurée.

### 3.1.2. Calibration de la résistance

Afin de caractériser la densité de flux thermique  $q_r''$  à la surface des éprouvettes, un fluxmètre de Gardon est utilisé. Ce dernier fait partie des fluxmètres à gradient tangentiel, dans lesquels la mesure d'un gradient de température dans le plan (induite par un rayonnement dans le cas du fluxmètre de Gardon) permet de remonter à  $q_r''$  [199].

Puisque  $q_r''$  dépend de la distance au centre de la résistance, des éprouvettes spécifiques (présentant les mêmes dimensions que les éprouvettes testées mécaniquement) ont été utilisées, de façon à positionner le fluxmètre à différentes positions (Figure 3.4).

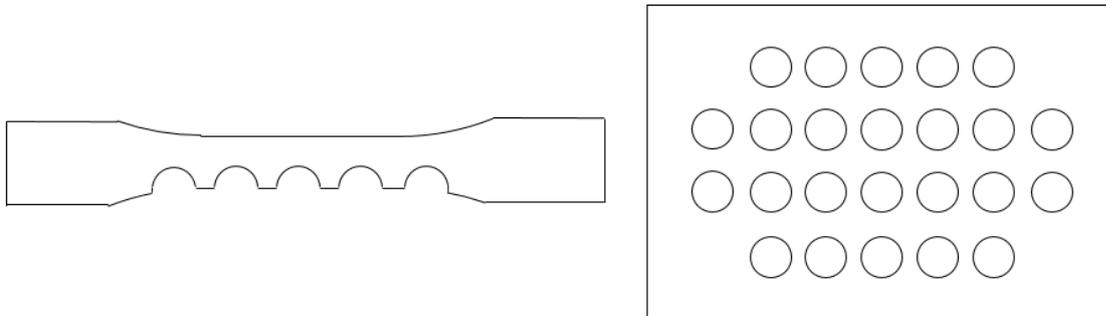


FIGURE 3.4. – Éprouvettes utilisées pour la mesure de la densité de flux thermique

Dans un premier temps, le fluxmètre est positionné au centre de l'éprouvette, et  $q_r''$  est mesurée en fonction de la température consigne. (Figure 3.5). Les lois du rayonnement étant des fonctions de  $T^4$ , une fonction polynomiale du 4ème degré est tracée entre les points expérimentaux afin de déterminer la température consigne pour imposer une densité de flux donnée.

Les écarts observés entre le flux reçu par les éprouvettes de traction et celles de compression sont dus au fait qu'elles ne sont pas placées à la même distance de la résistance. Tandis que la résistance est à 30 mm des éprouvettes de traction, la distance avec les plaques de compression est de 54 mm (distance fixée par l'arrivée en butée du support de la résistance contre les bords du montage anti-flambement).

### 3.1.3. Cartographie de la densité de flux thermique

La seconde étape consiste à déterminer la répartition de  $q_r''$  sur la surface des éprouvettes pour une température de consigne donnée. L'objectif de cette caractérisation est à la fois de

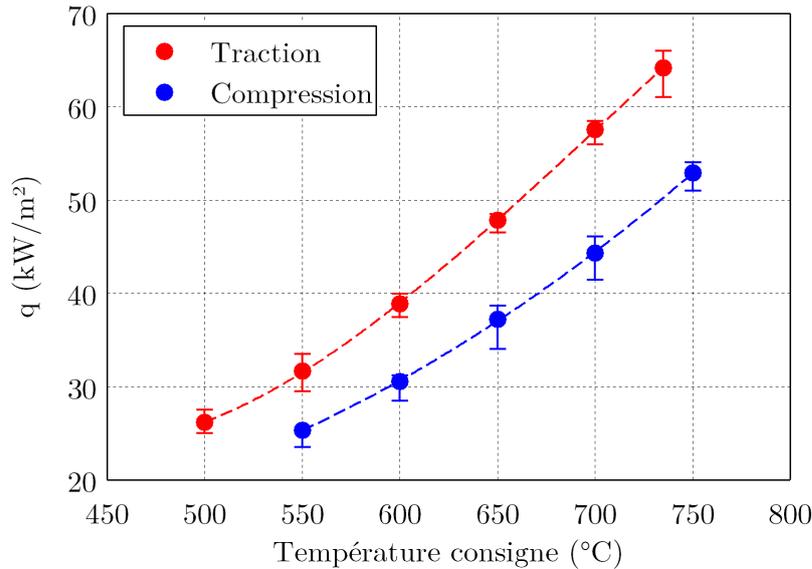


FIGURE 3.5. – Calibration de la densité de flux thermique émise par la résistance

mieux pouvoir comprendre les dégradations observées à la surface des éprouvettes soumises au rayonnement de la résistance, mais surtout d'obtenir des données d'entrée pour des simulations numériques.

Pour réaliser ces mesures, les températures consignées présentées dans la Figure 3.5 sont appliquées et le fluxmètre est placé à différentes positions sur l'éprouvette (Figure 3.4). Pour chaque température consigne, les densités de flux ainsi mesurées sont normalisées par rapport à la valeur au centre de l'éprouvette. L'opération est répétée 3 fois.

Pour les éprouvettes de traction, la densité varie entre 85 et 100% de sa valeur centrale sur la longueur de la zone utile (Figure 3.6). Bien que la répétabilité de la mesure ne soit pas représentée ici, les mesures effectuées montrent qu'elle diminue avec l'augmentation de la distance par rapport au centre. Une asymétrie de  $q_r''$  est aussi observée, avec une valeur légèrement plus élevée en haut de l'éprouvette. Les fluxmètres de Gardon prenant à la fois en compte le rayonnement et la convection, ce phénomène peut être lié à un flux convectif chaud dirigé vers le haut.

Pour les éprouvettes de compression, la surface considérée est beaucoup plus grande et les écarts de densité de flux plus élevés (Figure 3.7). Cette dernière varie en effet entre 60 et 105% de la valeur de  $q_r''$  au centre de la plaque<sup>1</sup>. Le flux maximal est mesuré en  $y = 85$  mm, soit légèrement au dessus du centre de l'éprouvette, probablement en raison du flux convectif chaud dirigé vers le haut. Ce phénomène est accentué par rapport aux éprouvettes de traction car le montage anti-flambement induit un confinement.

Un des objectifs de cette étude est de caractériser l'influence du flux thermique sur la réponse mécanique. Il est nécessaire pour cela d'avoir la densité de flux la plus homogène possible sur la zone exposée, ce qui aura pour conséquence une température et un état

1. En raison de la largeur de la surface prise dans les couteaux anti-flambement, il n'a pas été possible de percer un trou supplémentaire pour mesure  $q_r''$  en dessous de  $y = 22$  mm et au dessus de  $y = 135$  mm.

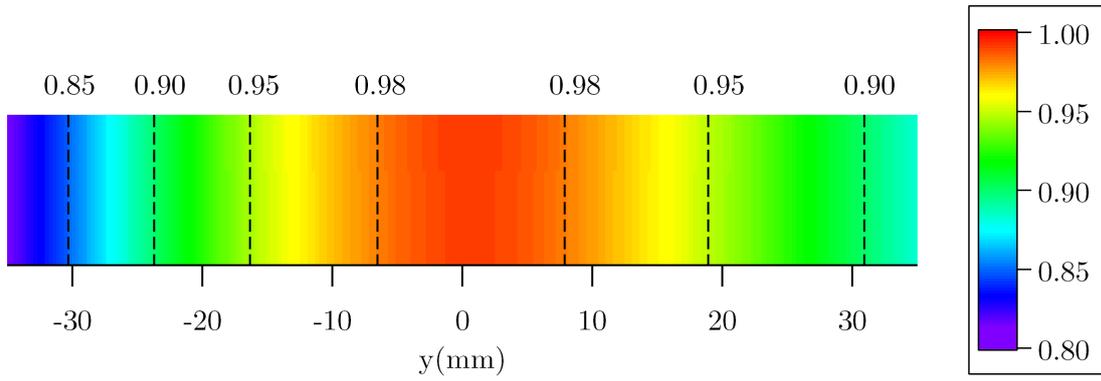


FIGURE 3.6. – Répartition de la densité de flux sur les éprouvettes de traction. Le haut de l'éprouvette est à droite

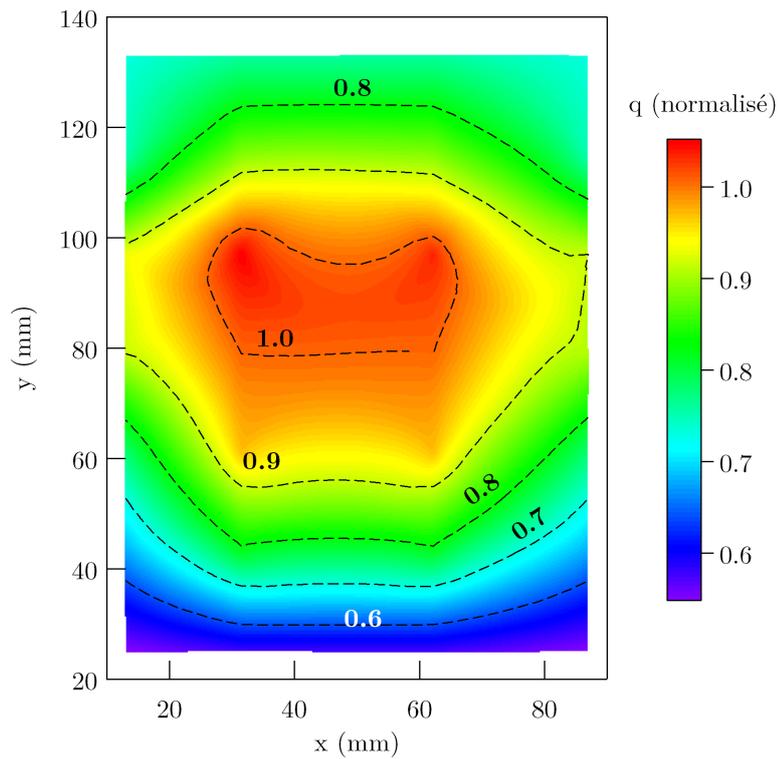


FIGURE 3.7. – Répartition de la densité de flux sur les éprouvettes de compression

relativement homogènes du matériau en surface. Avec les mesures présentées précédemment, il est possible de définir une telle zone. En protégeant du flux thermique le reste de l'éprouvette à l'aide d'un cadre isolant, on favorise une zone dégradée/décomposée dont la surface est similaire quelle que soit  $q_r''$ , facilitant ainsi la comparaison entre les différentes conditions expérimentales (flux thermique et temps d'exposition). Les dimensions des zones exposées au flux durant les essais sont (Figure 3.8) :

- **40 mm de long sur toute la largeur** pour les éprouvettes de traction ( $q_r''$  compris entre 93 et 100% de la valeur centrale).
- **75 x 65 mm<sup>2</sup>** pour les plaques de compression. Cette surface, sur laquelle  $q_r''$  est moins homogène qu'en traction ( $80\% < q_r'' < 100\%$ ), a été choisie de façon à réaliser un compromis entre homogénéité du flux et surface de la zone exposée suffisamment grande pour assurer une réponse mécanique variant significativement lorsque  $q_r''$  varie.

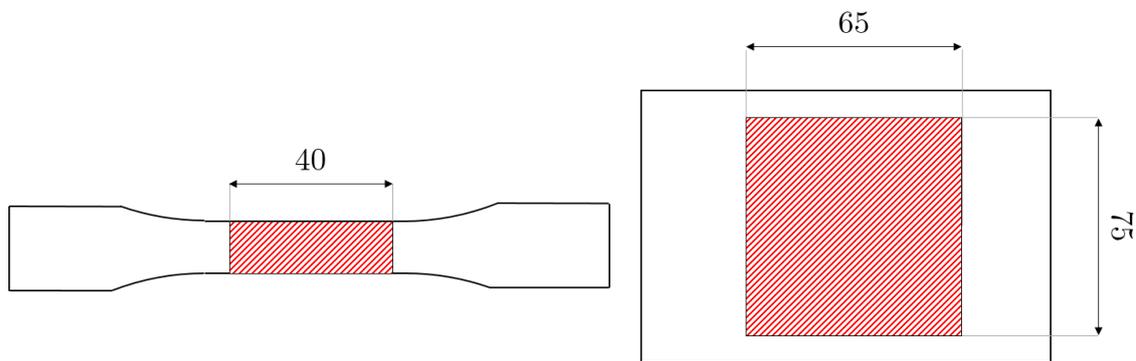


FIGURE 3.8. – Zones exposées au flux thermique

## 3.2. Mesures de température

De la même manière que pour la densité de flux thermique, la température du matériau doit être caractérisée afin d'appréhender les différents phénomènes d'origine thermique. Elle est d'autant plus importante qu'elle est un paramètre fondamental associé à l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux. Les mesures sont réalisées sur la face exposée et la face arrière des éprouvettes. Si ces données ne suffisent pas à comprendre les mécanismes de dégradation et d'endommagement qui se déroulent dans l'épaisseur, elles constituent une base de données utile à la validation d'un modèle numérique qui sera présenté dans le Chapitre 4. Ce modèle permettra de prédire les champs de température dans l'épaisseur du stratifié.

### 3.2.1. Méthodes de mesure

Deux méthodes sont utilisées pour mesurer la température du matériau : par thermographie infrarouge ou à l'aide de thermocouples. La première est la plus complète car elle permet d'obtenir la cartographie de la température sur toute la surface. Elle est néanmoins difficile à mettre en œuvre sur la face exposée des échantillons car elle nécessite de mesurer la

température en observant l'éprouvette à travers la résistance. Or, une telle mesure présente de nombreuses sources d'erreurs : atmosphère chaude, gaz de pyrolyse, réflexion d'une partie du rayonnement sur la surface de l'échantillon, *etc.* (voir Paragraphe 1.3.1.2). Ainsi, pour mesurer la température de la face exposée, des thermocouples de type K sont utilisés.

La mesure par thermographie infrarouge a été réalisée grâce à une caméra Thermacam PM 575 fabriquée par FLIR Systems. Pour calculer la température, la caméra nécessite la connaissance de l'émissivité du matériau. N'ayant pas de moyen de la caractériser expérimentalement, elle a d'abord été fixée à 0,90 (valeur fréquemment choisie dans la littérature pour les matériaux composites avec des fibres de carbone). Cette valeur sera discutée lors de l'analyse des courbes de température.

### 3.2.2. Résultats

L'évolution de la température sur la face exposée et la face arrière des éprouvettes de traction est présentée Figure 3.9. Les valeurs relevées sont celles au centre de l'éprouvette, mais elles sont représentatives de l'évolution de la température à la surface de la zone exposée ( $\pm 20$  mm par rapport au centre de l'éprouvette), le gradient de température étant relativement faible (Figure 3.10).

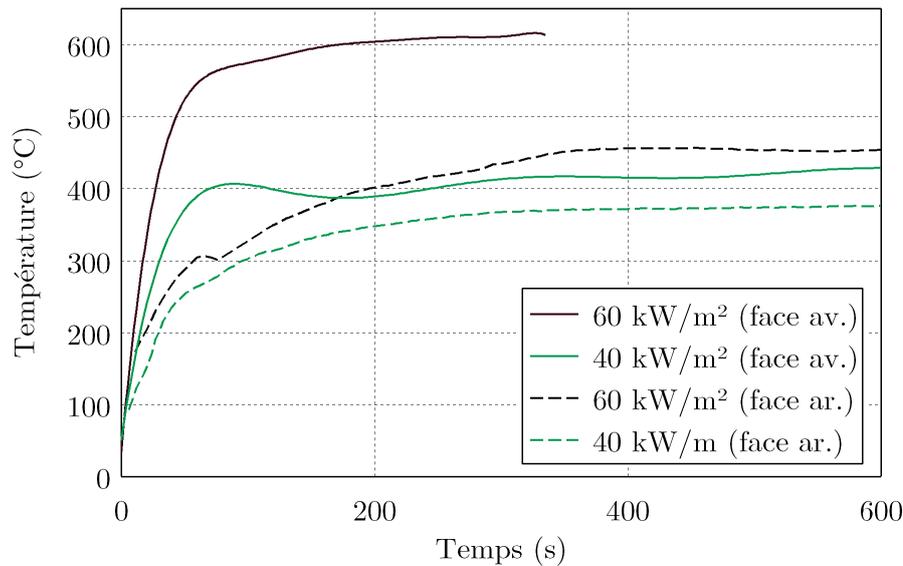


FIGURE 3.9. – Températures mesurées en face avant et arrière par thermocouple (cas de la traction)

La réponse thermique démarre par une phase transitoire au cours de laquelle la température augmente rapidement (respectivement  $320^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$  à 40 et 60  $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$  en face avant). La température de fusion est atteinte en 30 s en face avant sous 40  $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ , et 15 s sous 60  $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ . En raison de la faible conductivité de la matrice polymère, ce phénomène intervient plus tard sur la face arrière. La température de décomposition est quant à elle atteinte après 50s à 60  $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ .

La température finit par atteindre un régime permanent lorsque l'équilibre est atteint entre les sources de chaleur (rayonnement de la source de chaleur) et les pertes (rayonnement du matériau, convection et décomposition thermique). Plus la densité de flux thermique est importante, plus le temps nécessaire à atteindre ce régime permanent est long. Durant cette phase permanente, la température ne reste pas forcément constante. Pour un flux intermédiaire ( $40 \text{ kW.m}^{-2}$ ), la température augmente légèrement avec le temps sur les deux faces de l'éprouvette, tandis qu'elle diminue sous un flux élevé ( $60 \text{ kW.m}^{-2}$ ). Dans le cas du flux intermédiaire, l'augmentation de la température ambiante peut diminuer légèrement le flux convectif et ainsi augmenter la température d'équilibre. Pour un flux élevé, c'est l'énergie consommée par la décomposition thermique qui peut expliquer la diminution de la température d'équilibre au cours du temps.

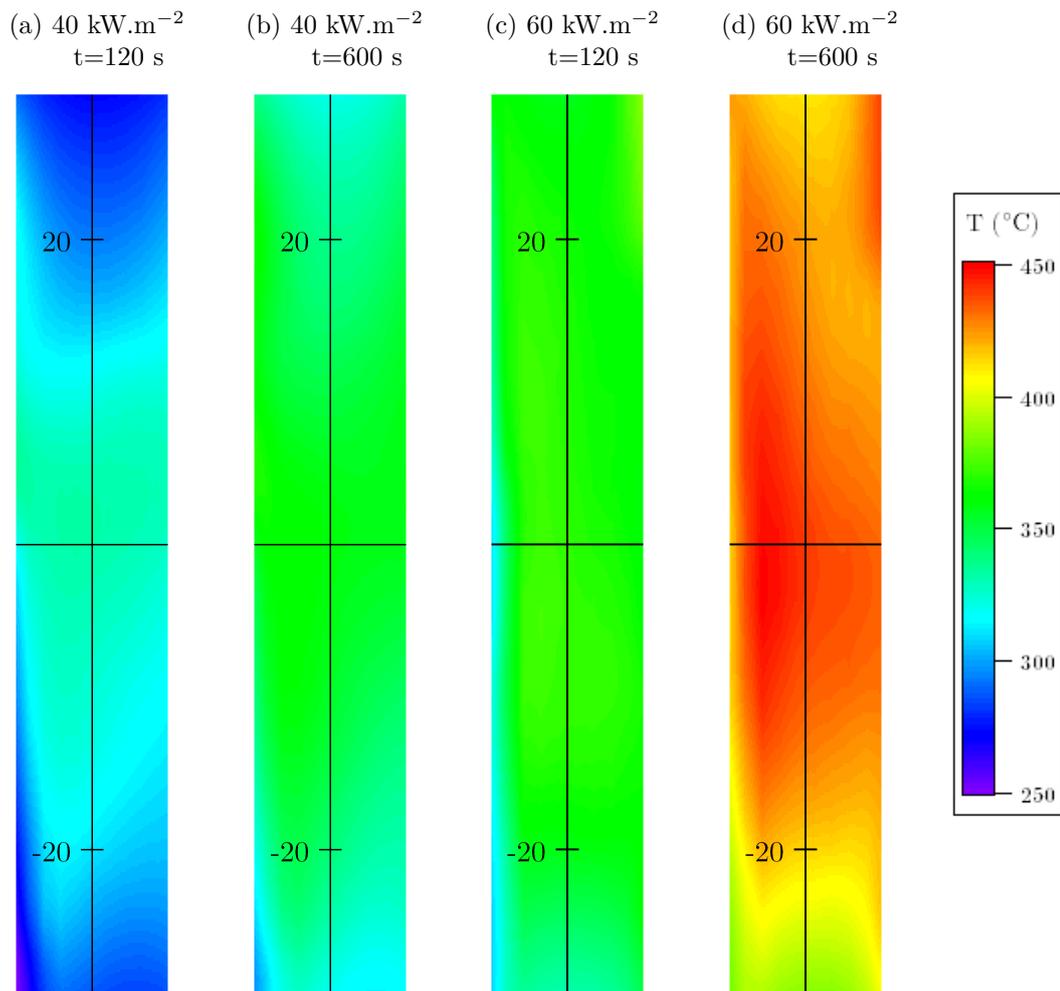


FIGURE 3.10. – Champs de température dans la zone utile en face arrière (traction)

La réponse thermique des plaques de compression présentée Figures 3.11 et 3.12a est similaire à celle observée en traction. Néanmoins, quelques différences sont à souligner. Quelle que soit la densité de flux thermique, le temps nécessaire pour atteindre la température d'équilibre est plus court pour les éprouvettes de compression. Pour un même flux ther-

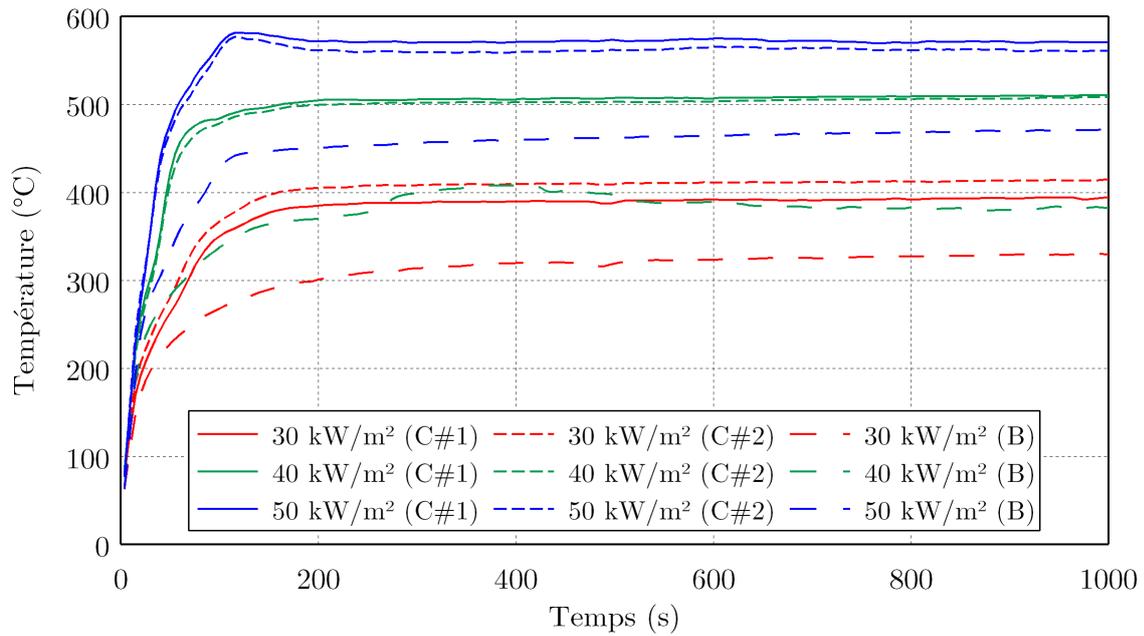


FIGURE 3.11. – Températures mesurées en face avant par thermocouple (compression) [C : centre de la zone exposée ; B : bas]

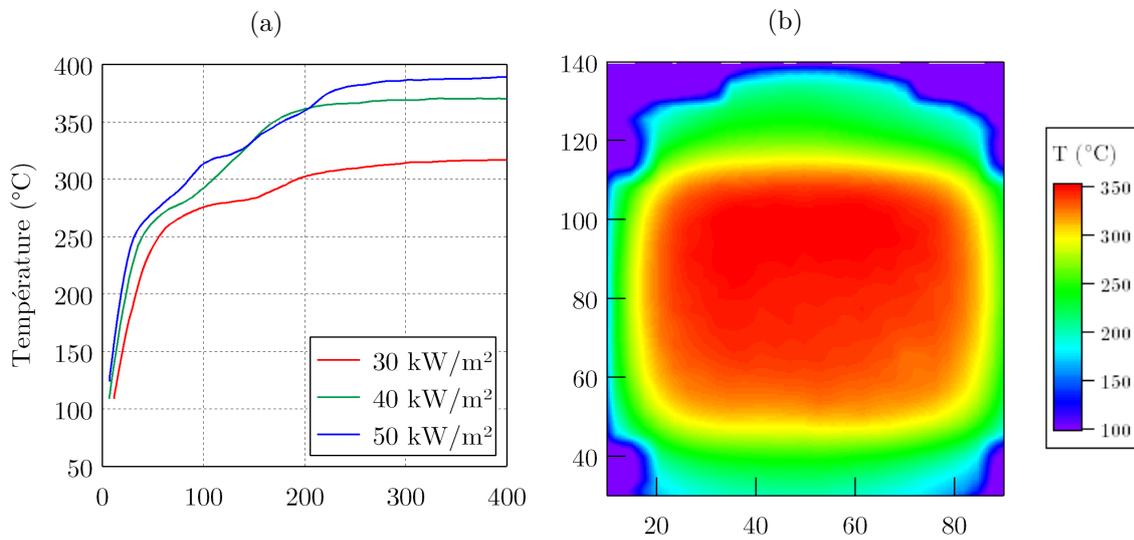


FIGURE 3.12. – Températures en face arrière mesurées par thermographie infrarouge (compression) (a) Influence du flux (centre de l'éprouvette) (b) Cartographie 50 kW/m² (t=180s)

mique, la température d'équilibre est plus élevée lorsque les éprouvettes sont dans le montage anti-flambement, ce qui est probablement dû au confinement qui permet un réchauffement de l'atmosphère à proximité et réduit les flux convectifs. En outre, le fait que la zone exposée soit plus grande en compression induit des gradients thermiques plus importants sur la surface (Figure 3.12b). Des thermocouples placés au centre et aux bords de la zone exposée montrent ainsi un écart de température qui varie entre 90 et 120°C dans la zone exposée.

Comme l'ont montré d'Atreya *et al.*, la fusion de la matrice peut entraîner une inflexion dans l'augmentation de  $T$ , voire un palier du fait de l'énergie consommée [105]. Ce phénomène est observé sur les courbes de températures en face arrière. Le fait qu'il intervienne aux alentours de 280°C (la température de fusion de la matrice) permet de valider la valeur de 0,90 choisie pour l'émissivité du C/PPS (Figure 3.12a). Si ce palier est aussi observé lors de la mesure par thermocouple en face avant, on ne l'observe à la bonne température que pour une exposition à 30 kW.m<sup>-2</sup>. Pour des flux plus élevés, la température pour laquelle ce palier est observé est plus élevée que la température de fusion du matériau. Cela pourrait être dû au fait que le thermocouple, en plus de mesurer la température du matériau, capte une partie du rayonnement de la résistance, faussant ainsi légèrement la mesure.

### 3.3. Traction sous flux thermique

L'étude du comportement thermo-mécanique de matériaux mécanique sous un flux thermique se fait généralement pour des sollicitations de type fluage [123]. Les études sur le sujet se sont en effet majoritairement portées sur les secteurs maritimes et du bâtiment où les pièces réalisées en matériaux composites sont principalement soumises à ce type de chargement. Ici, outre le comportement en fluage, la réponse mécanique lors d'une sollicitation monotone jusqu'à rupture est étudiée. Ces essais permettent notamment d'étudier la chronologie des mécanismes d'endommagement qui mènent à la rupture, dont la propagation peut être brutale et difficile à caractériser lors d'un essai de fluage.

#### 3.3.1. Traction monotone

Afin d'étudier le comportement lors d'une traction monotone à rupture sous flux thermique, le protocole expérimental décrit Figure 3.13 a été suivi. Le pré-chargement permet d'éviter la déstructuration du tissu pendant l'exposition au flux thermique. La durée de 2 minutes a été choisie comme compromis entre le temps nécessaire pour atteindre un équilibre thermique et la volonté d'éviter l'influence de la décomposition isotherme et de l'oxydation. Ainsi, le chargement mécanique est imposé rapidement, de façon à entraîner une rupture dans la minute suivant le début du chargement mécanique. Ce protocole expérimental présente cependant l'inconvénient de rendre les résultats plus difficiles à comparer avec les essais de traction à rupture isothermes présentés dans le Paragraphe 2.2.2.1.

D'après les mesures de températures effectuées précédemment (Figure 3.9), au moment du chargement mécanique, les températures valent :

- En face avant : 401°C sous 40 kW.m<sup>-2</sup> et 582°C sous 60 kW.m<sup>-2</sup>

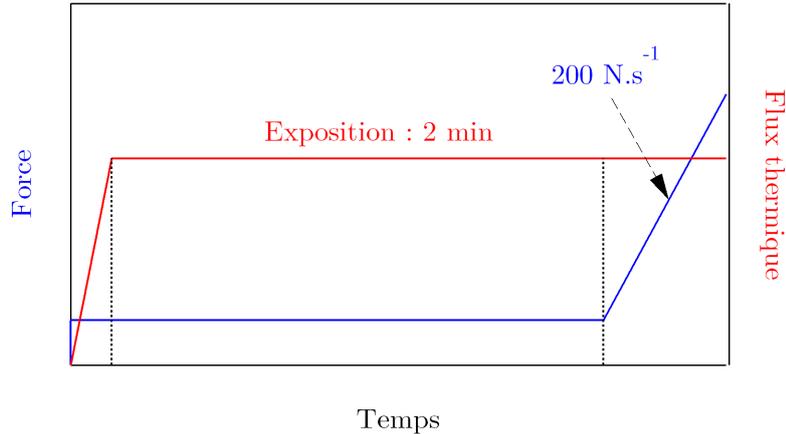


FIGURE 3.13. – Protocole expérimental des essais de traction à rupture sous flux thermique

- En face arrière :  $315^{\circ}\text{C}$  sous  $40\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$  et  $350^{\circ}\text{C}$  sous  $60\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ .

La principale différence avec les essais de traction en conditions isothermes réside donc dans les gradients thermiques dans l'épaisseur et en surface (Figure 3.10). En raison de ces gradients, les courbes de traction présentent l'évolution de la force de traction et non la contrainte (qui est hétérogène aussi bien sur la surface que dans l'épaisseur) en fonction de l'allongement de l'éprouvette (Figure 3.14).

Le comportement du matériau est élastique jusqu'à un niveau de force compris entre 2,4 et 3,1 kN, suivi d'une chute de la force supportée par le matériau. Puisque la température de fusion est dépassée, on peut supposer que durant cette phase élastique, la charge est uniquement portée par les plis à  $0^{\circ}$ . Si l'on admet que, malgré le gradient de température dans l'épaisseur, l'effort est uniformément réparti entre ces différents plis (d'après les résultats Figure 2.23, la rigidité en traction longitudinale reste constante après la fusion de la matrice alors que  $T_f$  est dépassée dans tout le matériau), on peut estimer la contrainte dans ces plis juste avant la chute de la force. Cette dernière vaut  $156 \pm 9\text{ MPa}$  sous  $40\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$  et  $136 \pm 9\text{ MPa}$  sous  $60\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ . En comparaison, la contrainte de striction calculée lors des essais isothermes avec le même raisonnement vaut entre 111 et  $143\text{ MPa}$ <sup>2</sup>. Cette chute peut donc être associée à la striction des torons longitudinaux.

Lorsque la striction s'initie, la réponse mécanique diffère de celle observée lors des essais isothermes. La chute de force est moins importante avec respectivement 23 et 35% sous  $40\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$  et  $60\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$  contre respectivement 56% et 45% à  $320^{\circ}\text{C}$  et  $420^{\circ}\text{C}$ . Cette évolution peut notamment être liée à un mode de pilotage en force, une configuration d'essai dans laquelle les mécanismes d'endommagement visqueux sont limités.

L'autre différence observée avec les essais isothermes réside dans la striction qui n'est pas aussi uniformément répartie. Elle s'initie généralement à la frontière entre la zone exposée et la zone non exposée (probablement à cause de la discontinuité des contraintes à l'interface),

2. Puisque 4 des 7 plis supportent intégralement la charge, cette contrainte est calculée en multipliant la contrainte de striction de la Figure 2.25 par  $7/4$

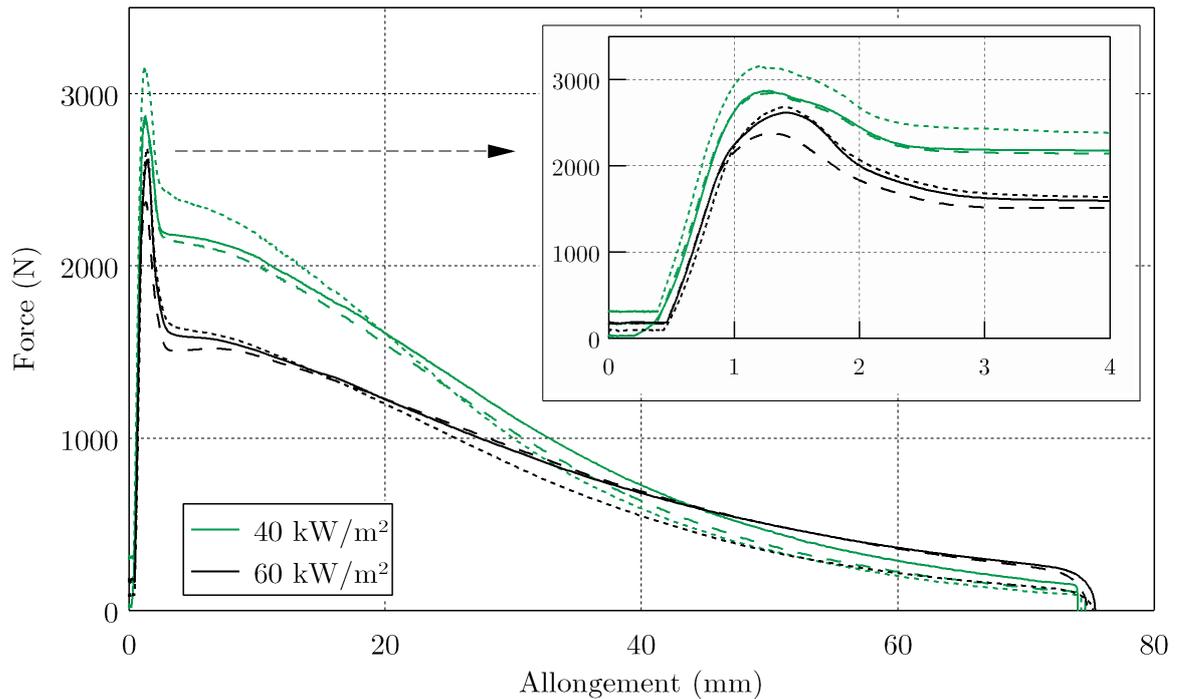


FIGURE 3.14. – Courbes de traction à rupture sous flux

d'abord sur une largeur de quelques 5-6 torons transversaux. La propagation sur plusieurs dizaines de millimètres est très localisée et s'opère uniquement entre deux torons transverses (Figure 3.15).

La principale conséquence de cette localisation est que la striction des torons est beaucoup plus importante que lors des essais isothermes : 55% contre 40% précédemment (Figure 3.16).

Les essais de traction monotone à rupture ont permis d'établir une chronologie possible des mécanismes qui aboutissent à la ruine du stratifié présentant un gradient thermique. Cependant, un tel chargement mécanique est inadéquat si on cherche à reproduire un scénario d'incendie. Il est en effet plus probable que la structure soit soumise à un effort constant (ou cyclique). Afin de se rapprocher de conditions en service, des essais de traction en fluage sous flux thermique ont été réalisés.

### 3.3.2. Fluage en traction

Les éprouvettes sont soumises à une contrainte de fluage variant entre 12,5 et 50% de la contrainte à rupture à l'ambiante (532 MPa). Ces niveaux de contrainte sont choisis de manière incrémentale de façon à observer l'évolution des mécanismes d'endommagement sur une large gamme de temps à rupture (entre quelques dizaines de secondes à plusieurs heures). Afin de reproduire le cas d'une pièce en service exposée à un incendie, le chargement mécanique est imposé avant le flux thermique. Pour faciliter la comparaison entre les différentes conditions expérimentales, les courbes de fluages sont normalisées de sorte

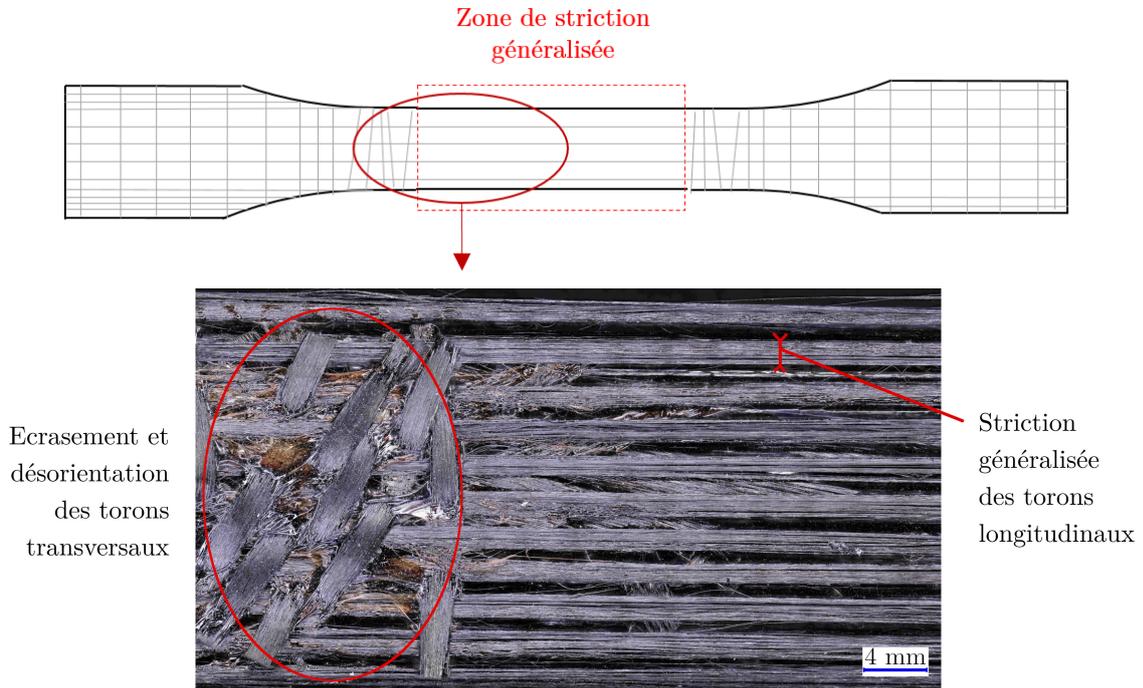


FIGURE 3.15. – Zone d’initiation de la striction dans un stratifié C/PPS QI ( $40 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ )

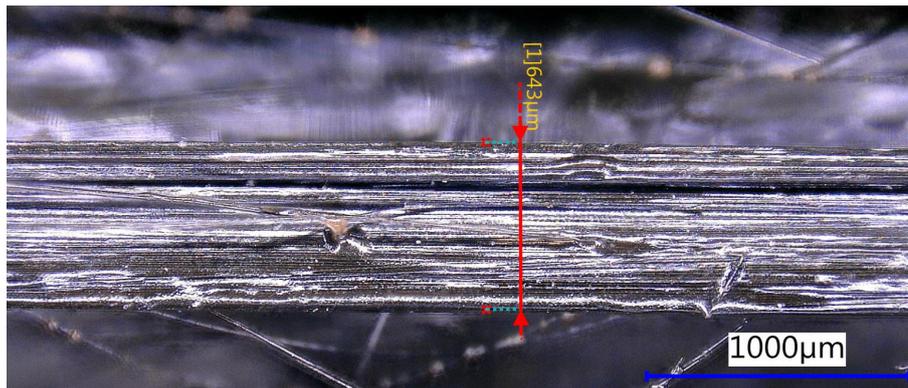


FIGURE 3.16. – Quantification du phénomène de striction au sein d’un toron

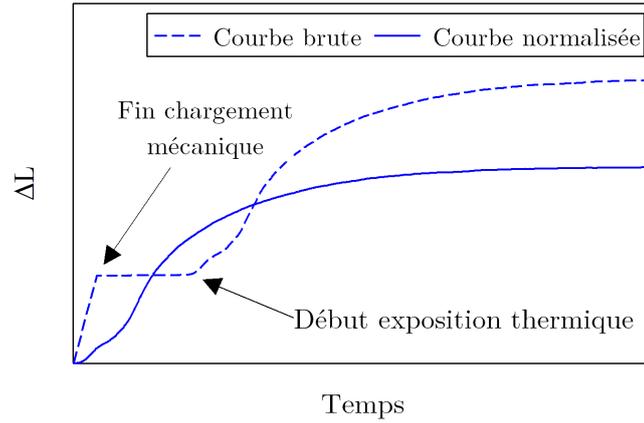
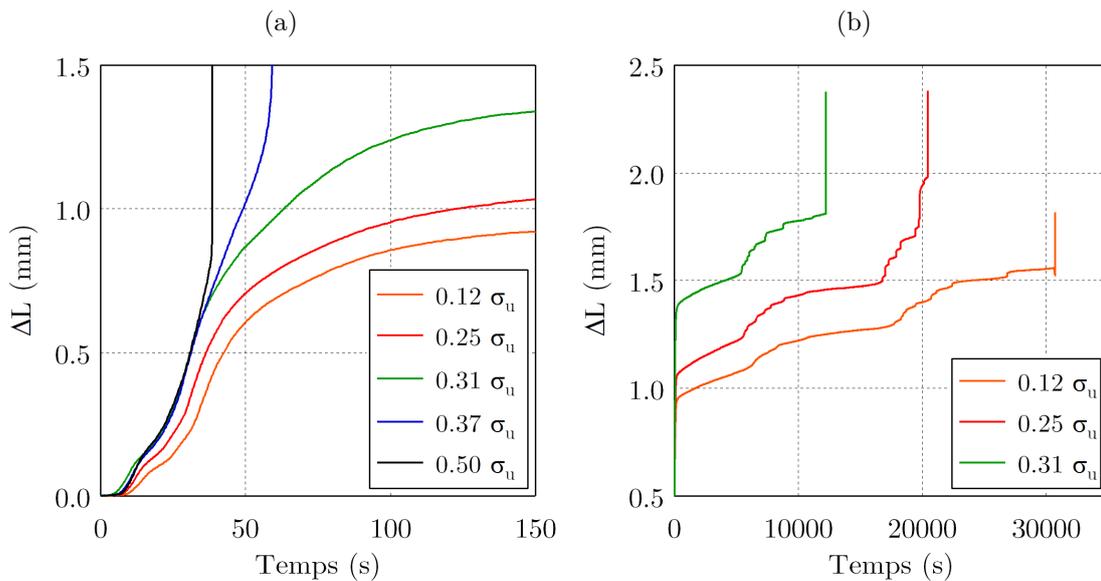


FIGURE 3.17. – Normalisation des courbes de traction fluage

que  $\Delta L = 0$  corresponde à l'allongement élastique induit par le chargement mécanique, et  $t = 0$  le début de l'exposition au flux thermique (Figure 3.17).

Les courbes de fluage pour une exposition à un flux de  $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$  sont présentées Figure 3.18. L'augmentation de la température entraîne d'abord un allongement lié à la dégradation thermique des propriétés mécaniques dans la zone exposée (Figure 3.18a).


 FIGURE 3.18. – Courbes de fluage en traction sous  $60 \text{ kW}/\text{m}^2$ 

Pour des contraintes de fluage supérieures ou égales à 37% de la contrainte à rupture à l'ambiante  $\sigma_r^0$  (soit 165 MPa), la ruine des éprouvettes intervient moins de 60 secondes après le début de l'essai, suggérant que la rupture est induite par le dépassement de l'allongement à rupture des fibres à  $0^\circ$  dans les plis n'ayant pas dépassé la température de fusion. Le mécanisme de rupture est alors analogue à celui déjà observé lors des essais isothermes

pour  $T < T_f$  (Figure 2.26). La différence réside dans le fait que, puisque la contrainte est hétérogène dans l'épaisseur, la rupture par fissuration transverse ne s'opère que dans les plis à  $0/90^\circ$  dont la température est inférieure à  $T_f$  (Figure 3.19a), tandis que les plis fondus ont une capacité à s'allonger bien plus importante (Figure 3.19b). On retrouve dans ces torons un écrasement et une réorientation des torons analogue à ce qui est observé Figure 2.28a.

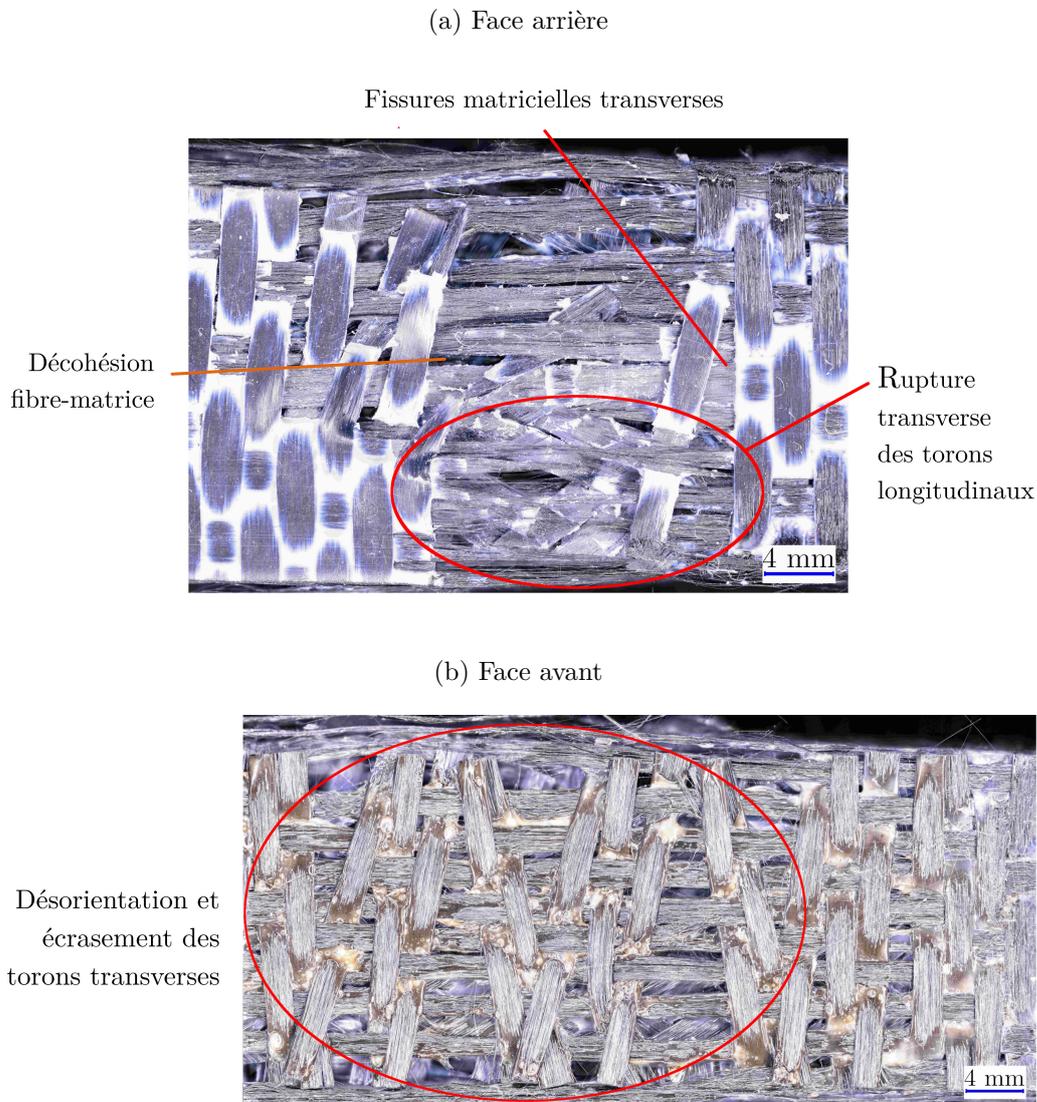


FIGURE 3.19. – Faciès de rupture d'un stratifié C/PPS quasi-isotrope en traction fluage ( $60 \text{ kW.m}^{-2}$  -  $\sigma_f = 0.50 \sigma_r^0$ )

Pour les contraintes de fluage inférieures ou égales à  $0,31 \sigma_r^0$ , la déformation augmente même lorsque  $T_f$  est dépassée dans la zone exposée. Dans un premier temps, cette évolution est liée aux transferts thermiques vers les zones non exposées et la diminution de la rigidité longitudinale correspondante. Une fois l'équilibre thermique atteint dans l'éprou-

vette, la déformation continue à augmenter, alors qu'elle restait quasi-constante durant au moins 4h quand la température d'essai était atteinte lors des essais de fluage isothermes (Figure 3.18b). Cela peut s'expliquer ici par des températures suffisamment élevées pour entraîner la pyrolyse de la matrice puis l'oxydation du charbon issu de la pyrolyse et des fibres. Comme l'ont montré les mesures de rigidité en isotherme, la pyrolyse de la matrice ne semble pas avoir une influence majeure sur la rigidité longitudinale du stratifié (Figure 2.23). Cette hypothèse nécessiterait toutefois d'être vérifiée en fluage.

L'oxydation des fibres entraîne la réduction de leur diamètre (Figure 1.13) et donc la diminution de la rigidité du pli exposé [46]. L'augmentation de la déformation se fait à vitesse décroissante pour deux raisons. Premièrement, comme pour de nombreux mécanismes de décomposition thermique, l'évolution de la vitesse d'oxydation des fibres en fonction de l'avancement de la réaction passe par un maximum avant de décroître (Figure 2.8b). Deuxièmement, comme l'ont montré Feih *et al.*, les fibres de carbone T700 (au comportement proche des fibres élémentaires T300 qui composent les torons du C/PPS étudié) présentent une structure composée d'une "peau" rigide et d'un "cœur" moins rigide [46]. Ainsi, le module de rigidité longitudinale des fibres diminue progressivement avec la réduction du diamètre de la peau, et se stabilise une fois que la peau est totalement oxydée (Figure 1.13).

À partir d'un certain avancement de l'oxydation, les torons ne peuvent plus supporter la charge mécanique, ce qui se traduit par la décohésion du réseau fibreux via la rupture individuelle des fibres élémentaires. La rupture d'un toron est caractérisée par un saut de déformation sur la courbe de fluage. Ce phénomène intervient d'abord au centre de l'éprouvette, où la température est légèrement plus élevée que sur les bords en raison des phénomènes de convection. Pour les 3 niveaux de contrainte testés, la rupture du premier toron intervient à peu près au même moment (entre 5400 et 5600 secondes), confirmant qu'elle est davantage liée à un degré d'oxydation qu'à la valeur de l'effort de fluage (Figure 3.18b). Comme l'illustrent les multiples sauts de déformations qui en résultent, la rupture d'un toron se traduit par la reprise de l'effort de traction par les torons voisins, qui subissent à leur tour une décohésion du réseau fibreux, et ainsi de suite, aboutissant finalement à une rupture en chaîne des torons du pli exposé au flux. Le faciès de rupture se présente alors sous la forme d'un paquet de touffes de fibres (Figure 3.20a).

Quand le premier pli à  $0/90^\circ$  est entièrement oxydé, la vitesse de déformation diminue car le pli à  $\pm 45^\circ$  (qui devient alors le pli exposé mais ne peut supporter qu'une infime partie de la charge mécanique) sert de barrière thermique au pli à  $0/90^\circ$  suivant (qui lui a un rôle mécanique significatif) et le protège de l'oxydation. Ensuite, selon le niveau de contrainte, la ruine du stratifié peut intervenir plus ou moins tard : dès que l'oxydation du pli à  $0/90^\circ$  débute ( $\sigma_f = 0.31 \sigma_r^0$ ) ou pendant ( $\sigma_f = 0.25 \sigma_r^0$ ), tandis que pour des contraintes plus faibles ( $\sigma_f = 0.12 \sigma_r^0$ ), la ruine intervient seulement lorsque le 3<sup>ème</sup> pli à  $0/90^\circ$  est détérioré.

Pour ces 3 niveaux de contrainte, la ruine du stratifié intervient de la même façon. Au fur et à mesure de la ruine des torons dans les plis exposés au flux thermique, l'effort est repris par les plis arrières, jusqu'à la rupture des torons longitudinaux (Figure 3.20b).

En résumé, la courbe de temps à rupture en fonction de la contrainte de fluage en traction présente deux zones principales (Figure 3.21). Pour des contraintes de fluage supérieures à 37% de  $\sigma_r^0$ , la rupture est due à la dégradation thermique des plis à  $\pm 45^\circ$  qui aboutit à la

(a) Face avant

Assèchement du  
réseau fibreux et  
décohésion par  
rupture individuelle  
des fibres sous formes  
de touffes



(b) Face arrière

Rupture  
des torons  
longitudinaux

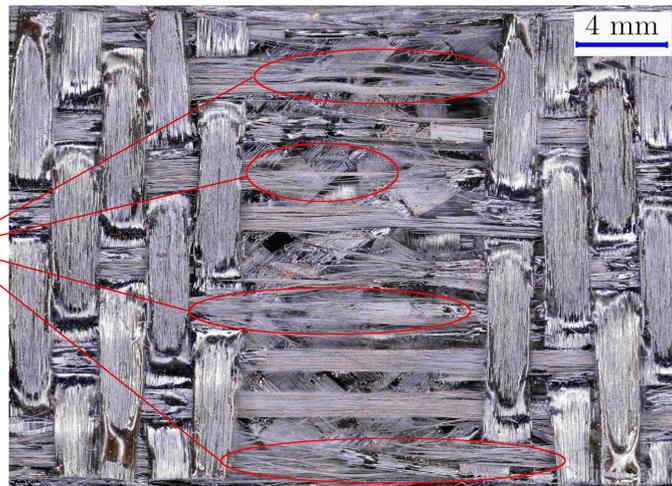


FIGURE 3.20. – Faciès de rupture d'un stratifié C/PPS QI ( $60 \text{ kW.m}^{-2}$ ) sous une faible contrainte de traction fluage ( $0.25 \sigma_r^0$ )

fissuration transverse des torons à  $0^\circ$  dans les plis n'ayant pas dépassé la température de fusion. Si la fusion des plis ne suffit pas à entrainer la rupture, alors la résistance des fibres est suffisamment élevée pour empêcher la ruine du stratifié tant que les fibres ne subissent pas d'oxydation. Si la contrainte de fluage est faible et que l'oxydation complète du premier pli ne suffit pas à entrainer la ruine, alors les plis à  $\pm 45^\circ$ , qui n'ont pas de rôle mécanique majeur à ce niveau de température, peuvent servir de barrière thermique et protéger de l'oxydation des plis à  $0/90^\circ$ . Il serait pertinent d'étudier le cas d'un flux n'entraînant pas

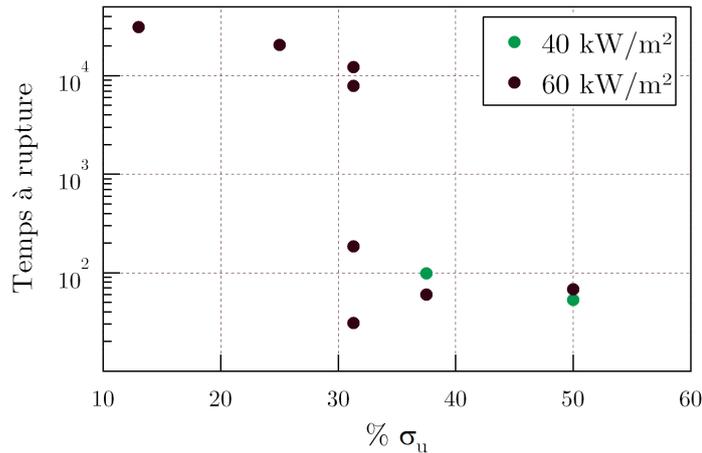


FIGURE 3.21. – Évolution des temps à rupture en fonction de la contrainte de fluage en traction

d'oxydation. En raison de problèmes techniques, seuls 2 niveaux de contraintes élevés ont pu être testés pour une exposition à 40 kW.m<sup>-2</sup>. Ils ont abouti à la rupture par fissuration transverse des plis à 0/90° n'ayant pas dépassé la température de fusion.

### 3.4. Compression sous flux thermique

Une partie des résultats présentés dans cette section a été publiée [200].

#### 3.4.1. Compression monotone

Pour étudier la réponse d'une éprouvette soumise à une compression monotone sous un flux thermique, un protocole expérimental similaire à celui utilisé pour la traction monotone a été choisi (exposition au flux thermique débutant deux minutes avant le chargement mécanique, voir Figure 3.13). Puisque la géométrie des éprouvettes et le montage anti-flambement ont été choisis en accord avec la norme Airbus AITM 1.0010, la vitesse de chargement préconisée a aussi été respectée (0,2 mm.min<sup>-1</sup>).

Comme décrit dans le Chapitre 1, le mécanisme de rupture en compression généralement observé dans les composites à matrice ductile renforcés par des fibres longues est une combinaison de micro-flambement des fibres et de cisaillement plastique de la matrice dans une zone localisée (qui aboutit à la formation de bandes de flambement plastique). Dans les composites UD, le flambement s'initie généralement dans une zone où les fibres sont légèrement désalignées par rapport à l'axe de sollicitation. Dans les composites tissés, il s'initie de façon préférentielle dans les zones de chevauchement des torons en raison de leur ondulation.

L'exposition au flux thermique durant 2 minutes entraîne la fusion de la matrice dans toute l'épaisseur de la zone exposée, tandis qu'au centre, dans les premiers plis (les plus

proches de la source de chaleur), la matrice amorce sa décomposition thermique. Cette transformation s'accompagne de la formation de porosités dans les zones riches en matrice là où se chevauchent les torons longitudinaux et transversaux. Ces zones où les fibres sont désalignées sont le siège de concentrations de contraintes qui favorisent le flambement local.

Lorsque l'effort mécanique est appliqué, la réponse de la plaque est d'abord élastique (Figure 3.22). La décomposition thermique se propageant sur toute la surface exposée, l'effort de compression induit la flexion des torons longitudinaux dans les zones de chevauchement, ce qui entraîne le report de l'effort vers les zones non exposées où la matrice n'a pas encore fondu (voire pas dépassé la  $T_g$ ). Au-delà d'une contrainte seuil, appelée contrainte d'initiation du flambement, la réponse mécanique devient légèrement non-linéaire en raison du cisaillement plastique de la matrice dans les zones non exposées, ce qui contribue à augmenter l'effort de flexion à l'origine du flambement des torons longitudinaux.

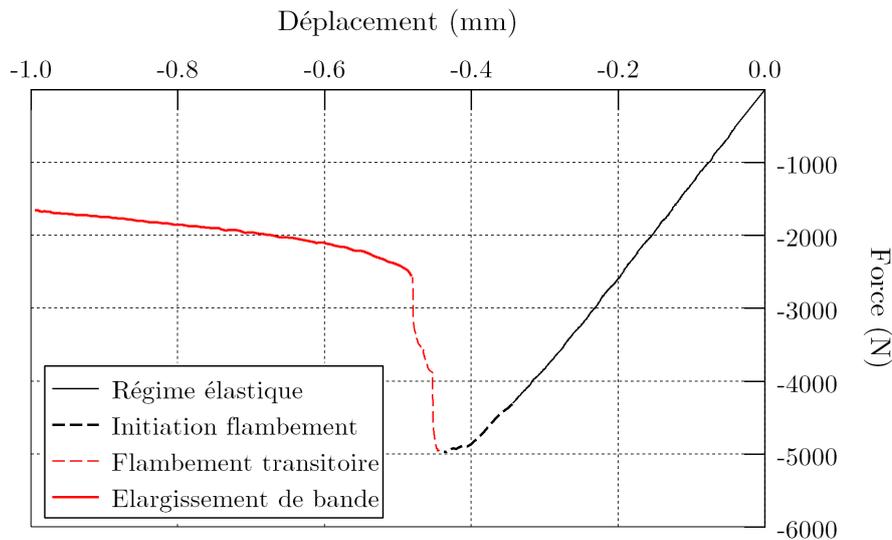


FIGURE 3.22. – Réponse mécanique d'un stratifié C/PPS QI soumis à une compression monotone sous  $50 \text{ kW.m}^{-2}$

Le flambement des torons se généralise rapidement et s'accompagne d'un cisaillement plastique important de la matrice (Figure 3.23a). Ce mécanisme de déformation en compression du stratifié se développe sur toute la largeur de l'éprouvette, de façon différente selon la position sur la surface exposée ou dans l'épaisseur (Figures 3.23b et 3.23c).

Au centre de la surface exposée, les torons longitudinaux du premier pli sont partiellement oxydés. Ils ne supportent donc plus du tout la charge et ne peuvent pas flamber. Ainsi la bande de flambement plastique ne peut se propager qu'en contournant ces zones oxydées, où les torons longitudinaux restent parallèles à la direction de la sollicitation (Figure 3.23d). À l'inverse, l'oxydation n'ayant pas débuté dans les plis inférieurs, la bande de flambement initiée dans les zones non exposées peut s'y propager perpendiculairement à la sollicitation dans l'épaisseur, entraînant un important délaminage à l'interface avec les plis partiellement oxydés qui ne flambent pas.

Lorsque le flambement des fibres n'est plus énergétiquement favorable (l'énergie nécessaire au cisaillement plastique de la matrice devient trop important), c'est la fin du flambement

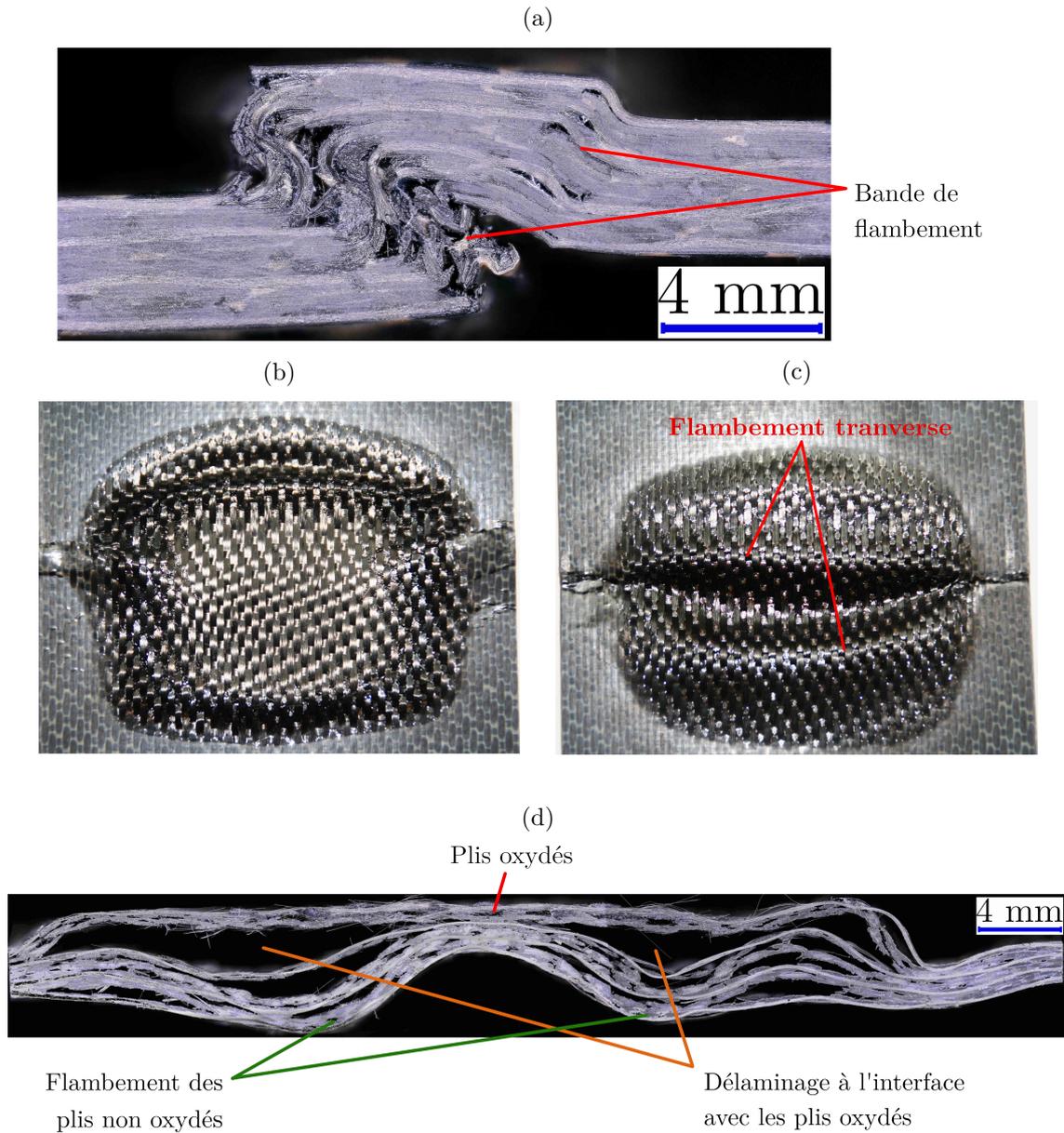


FIGURE 3.23. – Conséquences caractéristiques du flambement pour une plaque exposée à un flux de chaleur ( $50 \text{ kW.m}^{-2}$  combiné à une compression monotone (a) Bords de l'éprouvette (b) Face avant (c) Face arrière (d) Coupe transversale au milieu de de la zone exposée. La face exposée au flux est la face supérieure.

*transitoire*. Un nouveau mécanisme de déformation, appelé *élargissement de bande*, est alors activé. Puisque les fibres ne peuvent plus flamber, la bande de flambement s'élargit dans la direction de la sollicitation mécanique. Sur les bords de l'éprouvette, ce mécanisme peut s'accompagner de la formation d'une nouvelle bande de flambement plastique. Dans les

zones exposées, le mécanisme de déformation consiste principalement en la généralisation du délaminage et du plissement initiés lors de la formation de la bande de flambement sur les bords de l'éprouvette. D'après les observations de Moran *et al.* à température ambiante, l'élargissement de bande s'opère à contrainte constante [201]. L'endommagement lié à la généralisation du délaminage peut ici expliquer la diminution graduelle de la charge durant l'élargissement de la bande.

En adoptant le raisonnement proposé pour la traction, les essais sous sollicitation monotone à rupture en compression servent à faciliter la compréhension des mécanismes de rupture qui peuvent s'opérer brutalement lors du fluage, mais leur intérêt n'est pas de reproduire une sollicitation réelle. Néanmoins, la force initiant l'apparition d'une bande de flambement, notée  $F_{flambement}$ , est retenue comme référence pour les essais de fluage en compression.

### 3.4.2. Fluage en compression

Les essais de compression combinés sont réalisés en respectant un protocole similaire à celui utilisé pour les essais de traction combinés. Les éprouvettes sont chargées mécaniquement puis exposées au rayonnement. Trois efforts de fluage sont retenus (25, 50 et 75% de  $F_{flambement}$ ) ainsi que 3 densités de flux thermique (30, 40 et 50 kW.m<sup>-2</sup>). De la même façon que pour la traction (Figure 3.17), les courbes de fluage sont normalisées pour faciliter leur comparaison.

#### 3.4.2.1. Réponse macroscopique générale

La réponse mécanique générale du C/PPS lors d'un essai de compression en fluage sous flux thermique est présentée dans la Figure 3.24. Elle peut être divisée en trois parties, qui seront qualifiées ici de phase transitoire, permanente et de rupture. Ces phases proviennent de l'interaction entre des mécanismes thermiques et mécaniques.

La première phase est pilotée par la température. Bien qu'un effort de compression soit appliqué, l'éprouvette subit dans un premier temps un allongement liée à la dilatation thermique de la matrice. En effet, les fibres de carbone présentent à ces niveaux de température ( $T < 300^{\circ}\text{C}$ ) un coefficient de dilatation longitudinale nul, voire négatif (voir Paragraphe 1.2.2.1). Néanmoins, le matériau perd en même temps une partie de sa rigidité avec l'augmentation de la température, ce qui se traduit par l'entrée en compression du matériau. La déformation évolue alors à une vitesse relativement rapide et finit par se stabiliser au moment où l'équilibre thermique est atteint dans le matériau.

Dès lors, les mécanismes de déformation pilotés par la température (dilatation et dégradation thermique) n'influencent plus la réponse mécanique qui entre dans une phase qu'on qualifiera de stationnaire, pilotée par des mécanismes dépendant du temps. Du point de vue mécanique, c'est le fluage du matériau qui intervient. Bien qu'il soit généralement découpé en trois phases (primaire, secondaire, et tertiaire), il semble ici que le fluage primaire soit de faible amplitude car la déformation atteint un palier rapidement après la fin de l'augmentation de la température. Si la densité de flux thermique est suffisamment élevée, on peut supposer que la décomposition thermique joue un rôle sur l'évolution de la déformation. Cette influence de la décomposition reste néanmoins indéterminée car la déformation

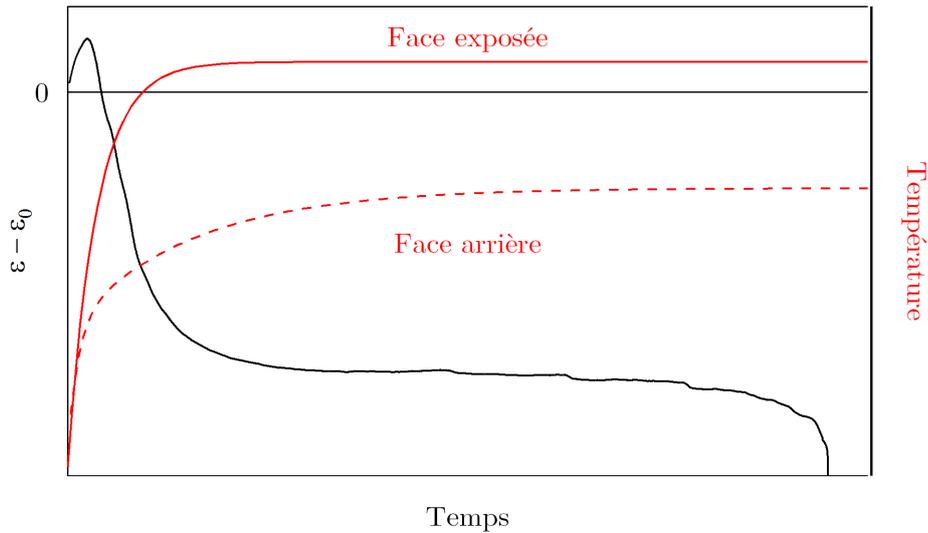


FIGURE 3.24. – Réponse mécanique macroscopique stratifié C/PPS QI soumis à un essai de compression combiné

thermo-chimique issue de la pyrolyse peut être aussi une dilatation ou une contraction, selon le matériau [111].

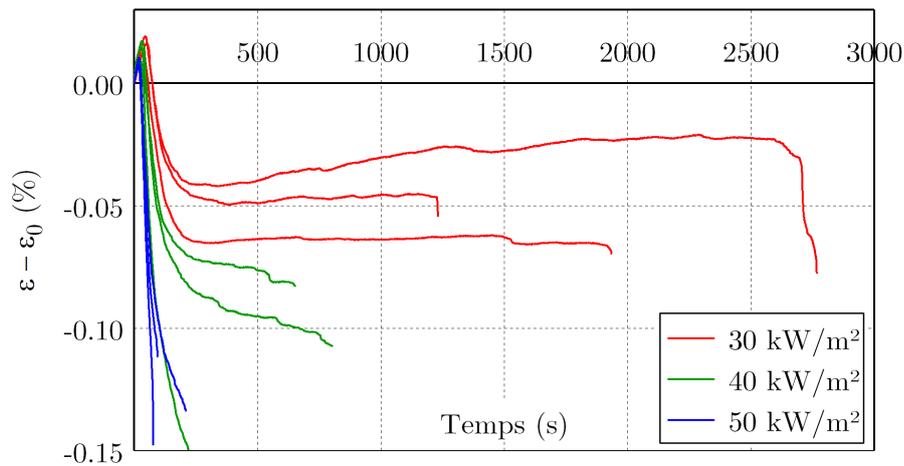


FIGURE 3.25. – Influence de la densité de flux thermique sur la réponse en fluage ( $F_{\text{fluage}} = 0.75 F_{\text{flambement}}$ )

L'évolution de la déformation au cours de cette phase va dépendre de l'interaction entre ces différents mécanismes et donc des conditions expérimentales (effort de fluage et densité de flux thermique). Dans tous les cas, la dégradation et la décomposition thermique se propagent dans l'épaisseur, ce qui se traduit par la formation de porosités, du micro-flambement, de l'endommagement, et une diminution de la section capable de supporter l'effort. Lorsque celle-ci est trop petite, le flambement des fibres s'initie sur les bords de la zone exposée et se propage sur toute la largeur de la plaque sous la forme d'une (ou

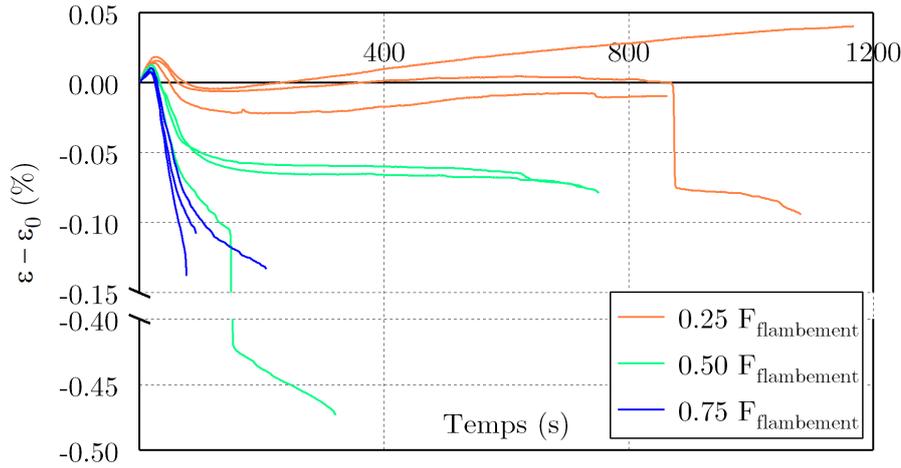


FIGURE 3.26. – Influence de l'effort de fluage sur la réponse en fluage ( $q_r'' = 50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ )

plusieurs) bande(s) de flambement plastique.

Les Figures 3.25 et 3.26 suggèrent que la compétition entre les mécanismes thermiques (dilatation et décomposition) et mécaniques (dégradation thermique, fluage, micro-flambement) entraîne des réponses mécaniques différentes. Afin de mieux appréhender le comportement du C/PPS, on peut tenter de séparer les effets thermiques et mécaniques en mesurant uniquement la déformation d'origine thermique lors d'une exposition à un flux thermique sans chargement mécanique.

### 3.4.2.2. Déformations thermiques et facteur d'endommagement

Afin de mesurer les déformations thermiques  $\varepsilon_{th}$  du stratifié, des essais de fluage sous une force de compression très faible (2% de la force de flambement mesurée à la Figure 3.22) sont réalisés. Pour un tel niveau d'effort, les déformations d'origine mécanique sont supposées négligeables par rapport aux déformations thermiques. Les mesures ont été effectuées deux fois pour chaque flux, puis moyennées (Figure 3.27).

Une fois la déformation thermique  $\varepsilon_{th}$  connue pour les différents flux étudiés, la déformation mécanique  $\varepsilon_{mec}$  peut être estimée pour un essai de fluage en compression à partir de la déformation totale  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon_{mec} = \varepsilon - \varepsilon_{th} \quad (3.1)$$

Cette déformation mécanique permet d'évaluer l'endommagement mécanique du matériau. Différentes approches peuvent être envisagées. Ladeveze *et al.* ont proposé un facteur d'endommagement  $d$  basé sur l'évolution de la rigidité [202] :

$$d = 1 - \frac{E}{E_0} \quad (3.2)$$

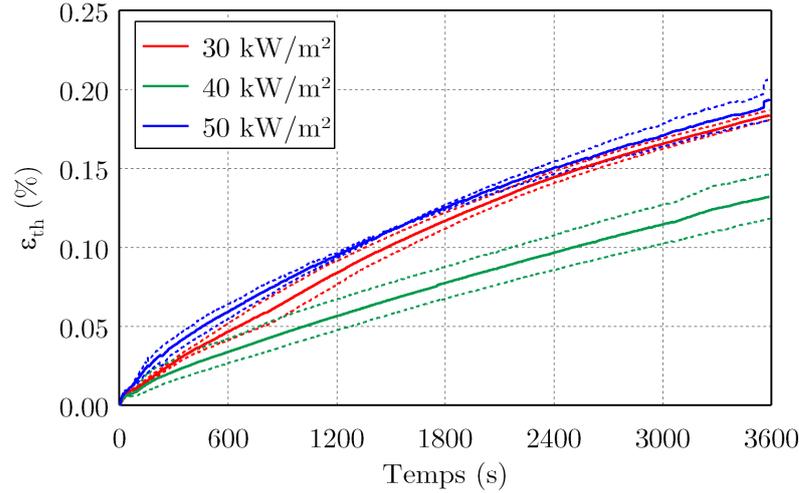


FIGURE 3.27. – Évolution de la déformation thermique au cours du temps lors d'un essai de fluage sous un très faible chargement mécanique

Où  $E_0$  et  $E$  sont respectivement les modules de rigidité du matériau non endommagé et endommagé. Pour évaluer  $E$ , des essais de charge/décharge sont réalisés. Cette méthode n'est cependant pas applicable dans le cas d'un essai de fluage, à moins d'utiliser un grand nombre d'éprouvettes. Comme alternative, on propose d'utiliser le module sécant  $E_{sec}$  pour calculer le facteur d'endommagement :

$$E_{sec}(t) = \frac{\sigma_{fluage}}{\varepsilon_{mec}(t)} \quad (3.3)$$

Finalement, l'équation (3.2) appliquée à un essai combiné devient :

$$d(t) = 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{mec}(t)} \quad (3.4)$$

Avec  $\varepsilon_0$ , la déformation élastique induite par le chargement mécanique avant l'exposition thermique. Initialement développé pour quantifier les quatre principaux mécanismes d'endommagement (fissuration matricielle, décohésion intra et inter-laminaire, rupture de fibres), le facteur d'endommagement est ici étendu pour prendre en compte la dégradation thermique.

L'évolution de  $d(t)$  au cours des essais de fluage est présentée Figure 3.28. Le passage entre la phase transitoire (où la déformation mécanique est pilotée par la dégradation thermique) et la phase permanente (où le fluage est le mécanisme prépondérant) est identifiable par la rupture de pente observée entre 100 et 150 secondes (durée qui varie en fonction des conditions expérimentales). On peut aussi observer différentes évolutions de  $d(t)$  durant la phase permanente (fortement non linéaire ou quasi-linéaire), ce qui suggère différents mécanismes pilotant la déformation mécanique.

Ainsi, le facteur d'endommagement calculé avec l'Équation (3.4) semble être un bon indicateur pour étudier la réponse d'un matériau soumis à un chargement combiné. Il est donc

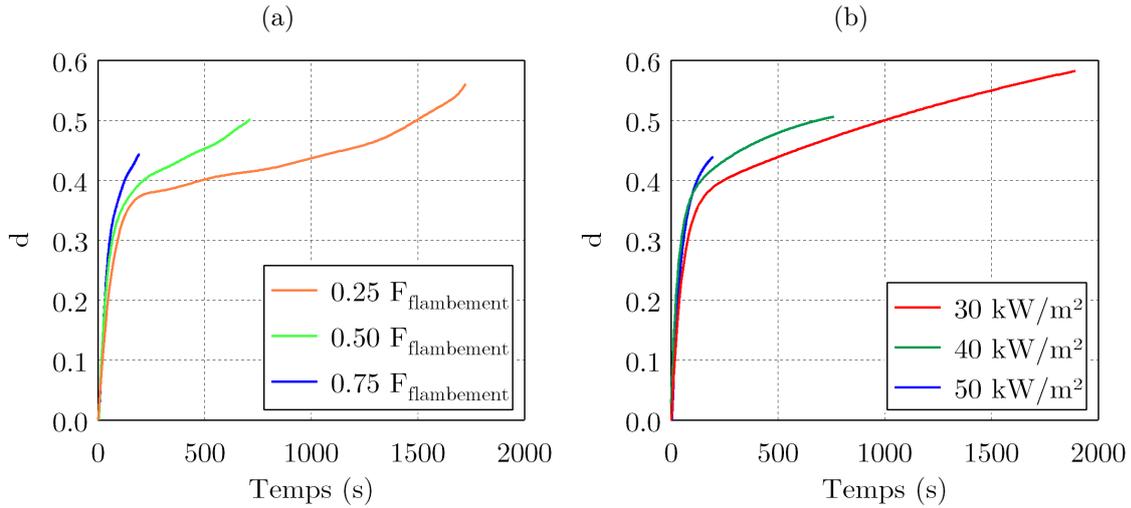


FIGURE 3.28. – Évolution du facteur d'endommagement  $d(t)$  **(a)** Influence de la contrainte ( $q = 50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ) **(b)** Influence de la densité de flux thermique ( $F_{\text{fluage}} = 0.75 F_{\text{flambement}}$ )

utilisé dans le paragraphe suivant, avec d'autres indicateurs (décrits Figure 3.29) pour étudier l'influence de l'effort de fluage et de la densité de flux thermique sur le comportement du matériau soumis à une compression sous flux thermique.

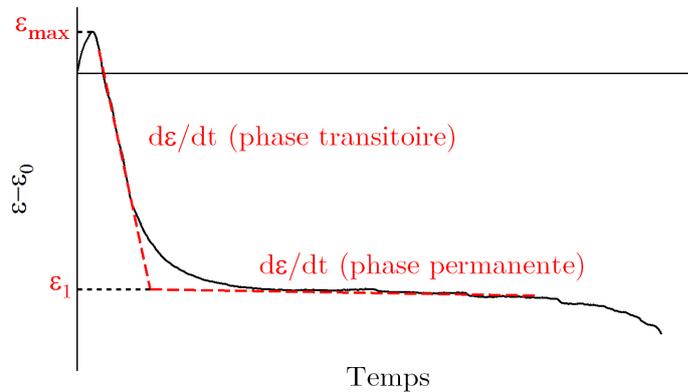


FIGURE 3.29. – Indicateurs utilisés pour caractériser le comportement lors d'un essai de compression combiné

### 3.4.2.3. Analyse des différentes phases de la réponse mécanique

**Phase transitoire** Au cours de la phase transitoire, la déformation longitudinale totale de la structure est principalement pilotée par deux mécanismes en compétition : la dilatation thermique (allongement) et la dégradation thermique des propriétés mécaniques (compression).

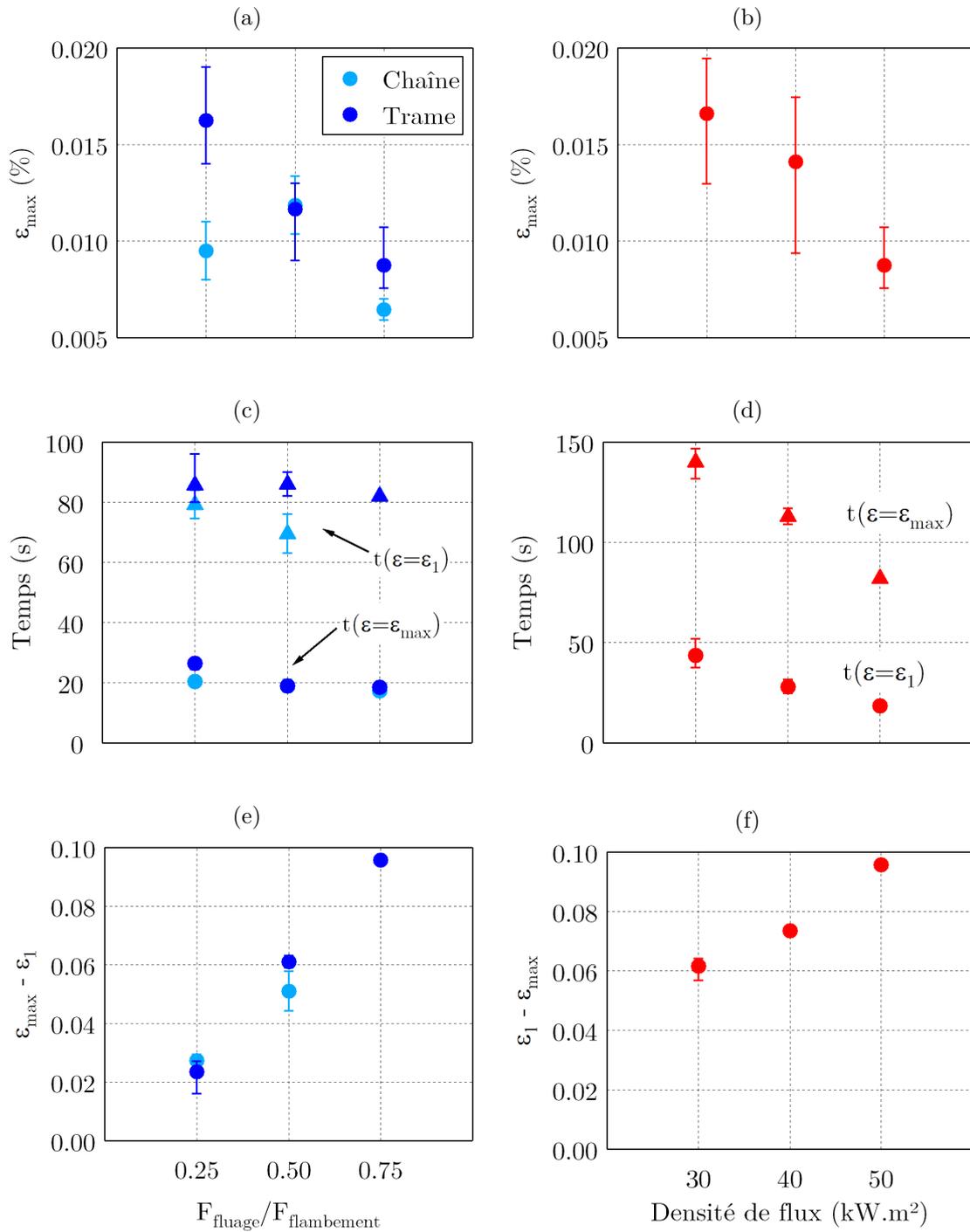


FIGURE 3.30. – Évolution des indicateurs caractérisant la réponse en compression fluage lors de la phase transitoire d'un essai de fluage en compression

L'indicateur  $\varepsilon_{max}$  décrit la dilatation thermique maximale mesurée. Sa valeur diminue lorsque la contrainte de fluage augmente ou lorsque la densité de flux thermique augmente (Figures 3.30a et 3.30b). Dans le premier cas, cette diminution est liée à l'augmentation des effets de la dégradation thermique. Dans l'autre cas, cette baisse est liée à la plus faible dilatation thermique de la structure. Quelles que soient les conditions expérimentales, le temps nécessaire pour atteindre  $\varepsilon_{max}$  correspond au temps nécessaire pour atteindre la fusion en face avant (Figures 3.30c et 3.30d), synonyme d'une diminution importante de la rigidité longitudinale en compression pour les composites à matrice thermoplastique. Dès lors, c'est la dégradation thermique qui pilote la déformation de manière prédominante.

S'ensuit alors une augmentation de la déformation de compression à vitesse constante. Le fait que la vitesse de déformation mécanique (basée sur  $\varepsilon_{méca}$ ) soit très proche de la vitesse de déformation "globale" (basée sur la déformation longitudinale totale) illustre le fait que les phénomènes de dégradation thermique prédominent fortement sur la dilatation thermique durant la phase transitoire (Figure 3.31). À l'instar de ce qui était observé pour  $\varepsilon_{max}$ , la durée de la dégradation thermique ne dépend pas de la contrainte de fluage mais du flux thermique. En effet, cette dégradation se termine lorsque la température atteint un régime permanent, soit entre 85 et 140 secondes en fonction de la densité de flux thermique. Par contre, l'amplitude de la déformation lors de cette phase, ( $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{max} - \varepsilon_1$ ), est fortement dépendante de la contrainte de fluage (Figure 3.30e). La plus faible influence de la densité de flux thermique sur  $\Delta\varepsilon$  (Figure 3.30f) résulte de la très faible rigidité résiduelle après fusion. En outre, la majeure partie du matériau a déjà atteint cette température à la fin de la phase transitoire pour les 3 densités de flux thermique étudiées.

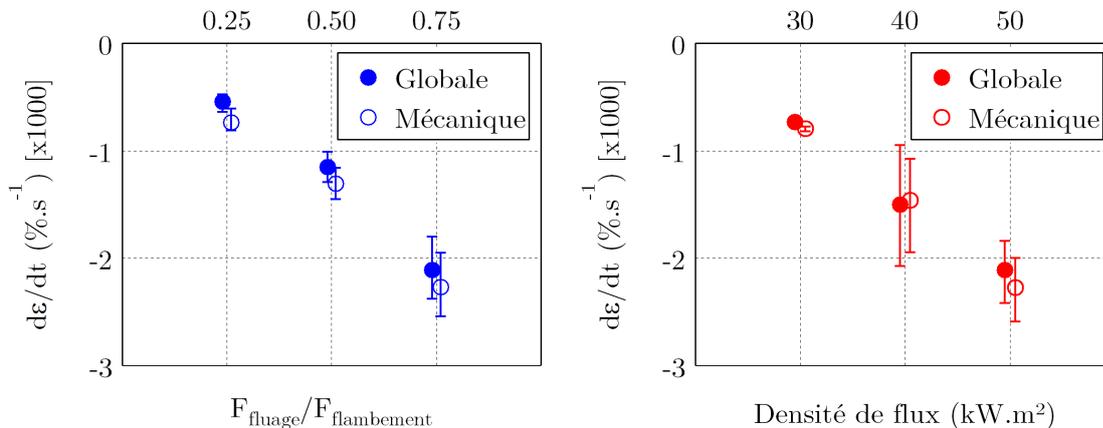


FIGURE 3.31. – Vitesses de déformation totale et d'origine mécanique durant la phase transitoire

**Phase stationnaire** L'évolution de la déformation totale au cours de la phase stationnaire est pilotée par des phénomènes visqueux, des mécanismes de rupture locaux et, dans le cas de densités de flux thermique élevées, des déformations d'origine thermo-chimique.

En comparaison avec la phase transitoire, les vitesses de déformation mécanique  $\dot{\varepsilon}_m$  sont fortement plus lentes (Figure 3.32). En effet, la rapide augmentation de température du-

rant la phase stationnaire et la dégradation thermique associée induisent des vitesses de déformation importantes tandis que la déformation liée au fluage du matériau est associée à des vitesses de déformations lentes. On observe que pour un flux donné, le rapport entre la vitesse de déformation pendant la phase transitoire et la phase stationnaire  $\dot{\epsilon}_t/\dot{\epsilon}_s$  diminue lorsque la contrainte augmente. Il vaut respectivement 20, 15 et 6<sup>3</sup> pour des contraintes de fluage de 25, 50 et 75% de la contrainte à rupture en compression monotone. À l'inverse, pour une contrainte de fluage donnée, le rapport  $\dot{\epsilon}_t/\dot{\epsilon}_s$  augmente lorsque le flux diminue (il varie entre 15 et 20 pour des flux de 30 et 40 kW.m<sup>-2</sup>).

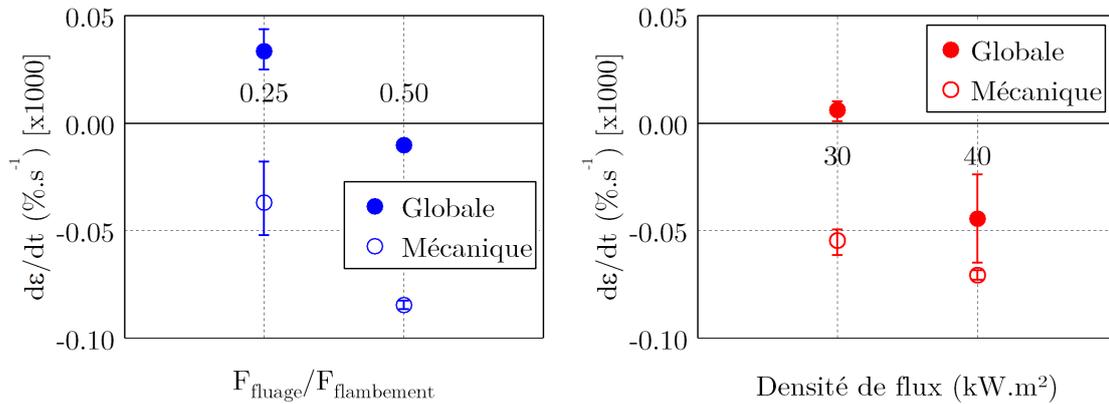


FIGURE 3.32. – Vitesses de déformation totale et d'origine mécanique durant la phase stationnaire

Puisque le mécanisme pilotant la déformation mécanique durant la phase transitoire est le même pour tous les essais (dégradation thermique), l'évolution du rapport  $\dot{\epsilon}_t/\dot{\epsilon}_s$  pose question quant au mécanisme pilotant la déformation mécanique lors de la phase stationnaire.

Le facteur d'endommagement  $d(t)$  évolue de façon différente selon les conditions expérimentales. Comme évoqué précédemment, la déformation mécanique résulte d'une combinaison des déformations d'origine visqueuse et de celles liées au micro-flambement (piloté en contrainte). Ainsi, pour un flux donné, si la contrainte de fluage est élevée, le micro-flambement est le mécanisme de déformation mécanique prédominant. Quand la contrainte de fluage diminue, les déformations d'origine visqueuse deviennent prépondérantes par rapport au micro-flambement et entraînent une évolution non linéaire du facteur d'endommagement  $d$  au cours du temps (Figure 3.28a). Si l'on étudie l'influence du flux thermique sous une contrainte de fluage élevée, le mécanisme de déformation prédominant est le micro-flambement quel que soit le flux. La seule conséquence de la diminution de  $q_r''$  est la diminution de l'amplitude des déformations visqueuses, d'où un décalage de  $d$  vers des valeurs plus basses, mais l'évolution de  $d$  en fonction du temps reste linéaire (Figure 3.28b).

Cette interprétation semble être confirmée par l'analyse de la réponse macroscopique. Sous une contrainte de fluage élevée, les courbes de fluage présentent plusieurs décrochements de la déformation, caractéristiques du micro-flambement, aussi bien pour un flux de 40 que de 30 kW.m<sup>-2</sup> (Figure 3.25). À l'inverse, pour une densité de flux thermique élevée

3. Cette dernière valeur doit être considérée avec prudence : étant donné la rupture rapide sous une contrainte de fluage élevée, cette mesure n'a pu être effectuée que sur une courbe

( $50 \text{ kW.m}^{-2}$ ), les courbes de fluage pour des contraintes moyennes ou faibles ne présentent presque aucune chute de déformation (Figure 3.26).

**Rupture** Quelles que soient les conditions expérimentales, la ruine des stratifiés QI en compression fluage intervient selon le même mécanisme que celui observé lors de la compression à rupture (Paragraphe 3.4.1) : initiation d'une ou plusieurs bandes de flambement plastique sur les bords de l'éprouvette lors de la reprise de charge, puis généralisation du flambement sur toute la largeur de l'éprouvette. Cette généralisation de la bande de flambement s'opère différemment en fonction des conditions expérimentales.

Examinons dans un premier temps l'influence de la densité de flux thermique, pour un effort de fluage élevé. Sous un flux de  $30 \text{ kW.m}^{-2}$ , le matériau est fondu dans toute l'épaisseur, mais la pyrolyse n'a pas débuté au moment de la rupture car la température n'a pas dépassé  $410^\circ\text{C}$  en surface exposée (Figure 3.11). Ainsi, tous les torons longitudinaux vont flamber de manière uniforme dans l'épaisseur du matériau (Figure 3.33a).

Pour un flux de  $40 \text{ kW.m}^{-2}$ , la face avant de l'éprouvette a été soumise à une température suffisante pour que la matrice soit partiellement pyrolysée, mais elle n'est pas encore oxydée. On observe toutefois un délaminage important entre les 2 premiers plis (pyrolysés) et le reste du stratifié, initié en haut et en bas de la zone exposée (Figure 3.33b). Ce délaminage résulte de la croissance des porosités avec la formation des gaz de pyrolyse.

Pour un flux de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ , le combinaison du micro-flambement et de la pyrolyse fait que la rupture intervient rapidement, avant l'oxydation du charbon. On retrouve alors une rupture similaire à celle observée sous  $30 \text{ kW.m}^{-2}$  (Figure 3.33c), avec un méta-délaminage et un délaminage étendu dans les 2 premiers plis résultant de la décomposition de la matrice.

Pour ces 3 conditions expérimentales (contrainte de fluage élevée), la bande de flambement se propage sans discontinuité sur toute la largeur de l'éprouvette (Figures 3.34a à 3.34f).

Pour des efforts de fluage plus faibles (compris entre 25 et 50% de la force de flambement) sous un flux thermique de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ , les durées d'exposition avant rupture sont suffisamment importantes pour permettre une oxydation complète de la matrice sur une zone plus ou moins étendue (Figures 3.34g et 3.35a). Dans ces zones, les torons longitudinaux ne supportent plus du tout la charge mécanique et ne peuvent donc pas flamber pendant la propagation de la bande de flambement plastique, tandis que les plis inférieurs, qui reprennent la charge mécanique, flambent (Figures 3.33d et 3.33e). Les temps d'expositions plus longs ont pour conséquence une pyrolyse généralisée de la matrice dans l'épaisseur du stratifié. Du point de vue mécanique, chaque pli se comporte alors de manière individuelle, ce qui accentue le délaminage et favorise le flambement (plissement aléatoire des plis en fonction de leur capacité résiduelle à reprendre l'effort de compression).

Ces résultats suggèrent que c'est l'état de dégradation ou de décomposition thermique, et donc le temps d'exposition avant la rupture (Figure 3.36), qui pilote la généralisation des bandes de flambement conduisant à la ruine du stratifié.

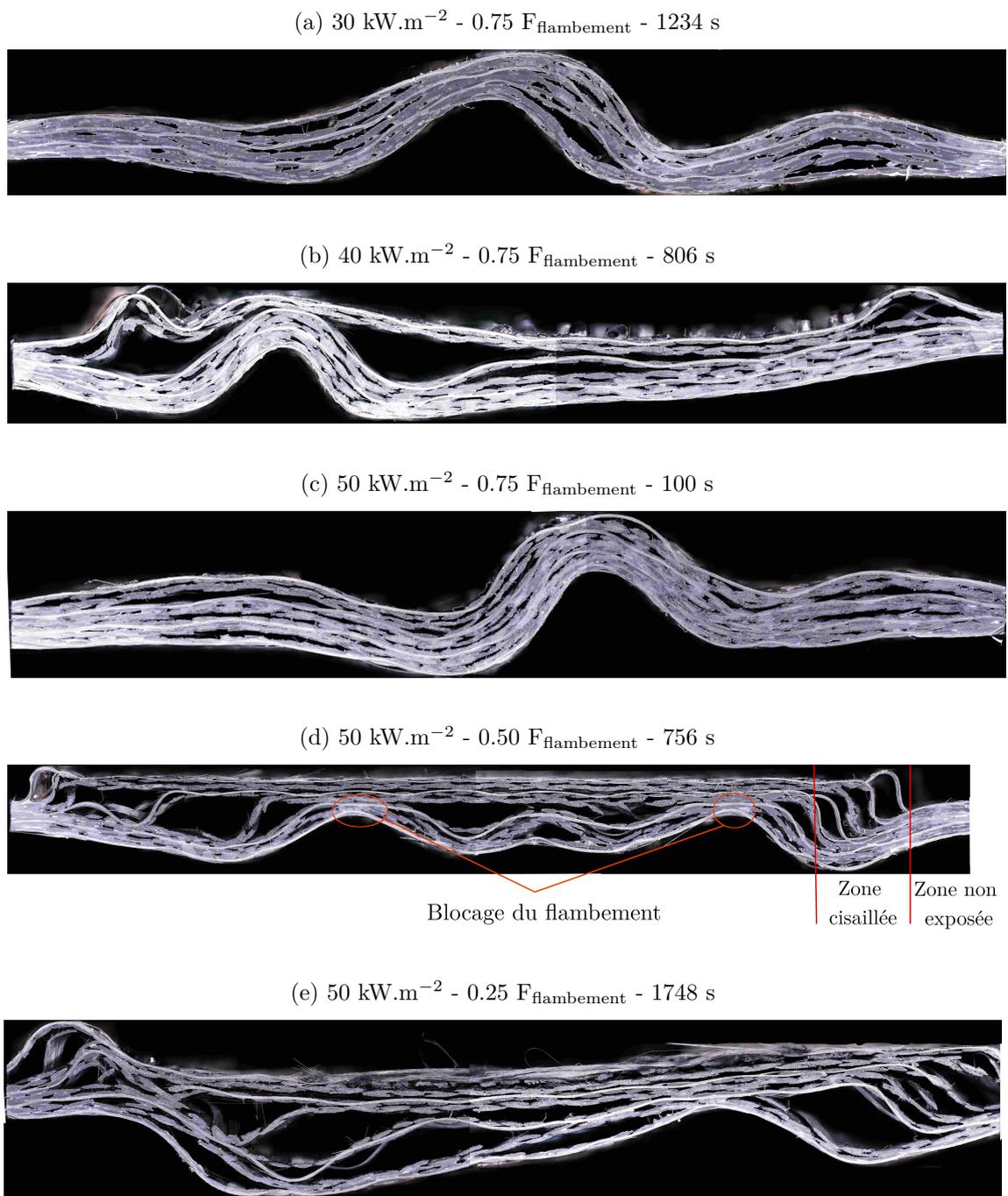


FIGURE 3.33. – Coupe transversale au milieu de la zone exposée dans un stratifié C/PPS QI soumis à un chargement combiné (compression fluage et flux thermique). Pour chaque éprouvette, la face exposée au flux thermique est située en haut.

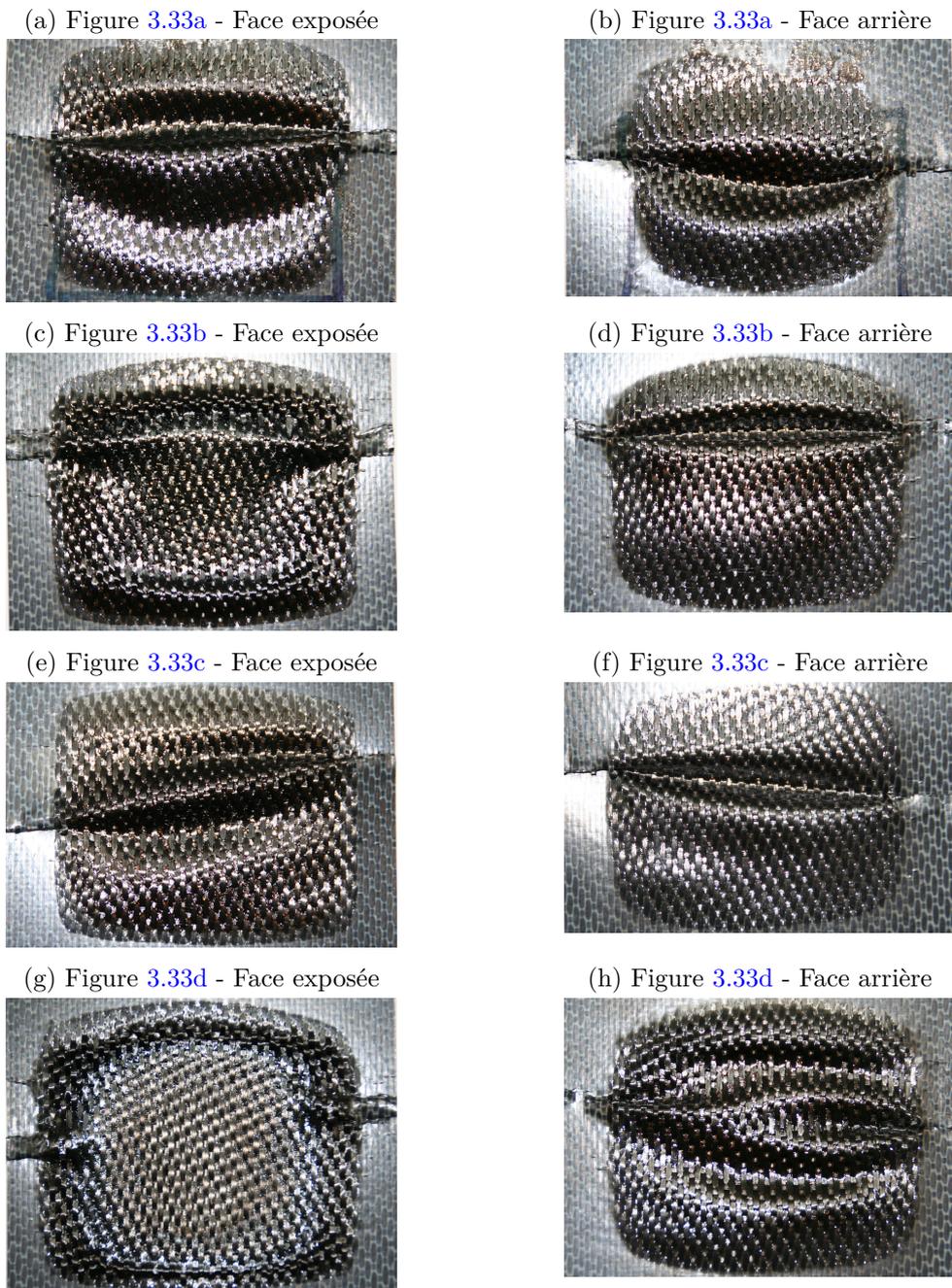


FIGURE 3.34. – Vue des faces exposées et arrière des éprouvettes présentées dans la Figure 3.33 (1/2)

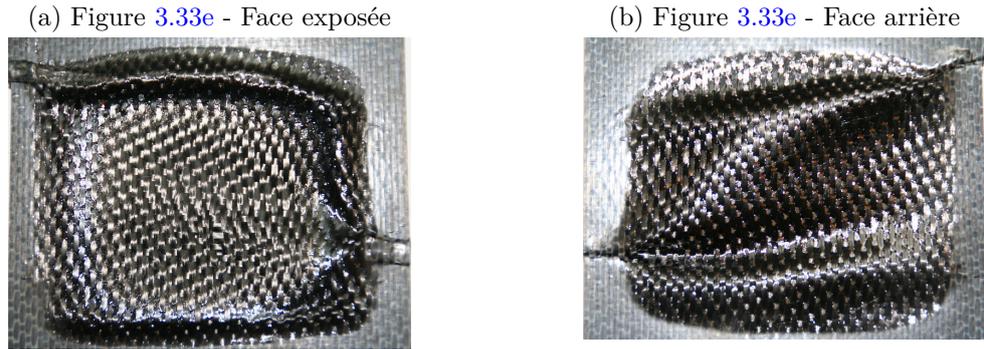


FIGURE 3.35. – Vue des faces exposées et arrière des éprouvettes présentées dans la Figure 3.33 (2/2)

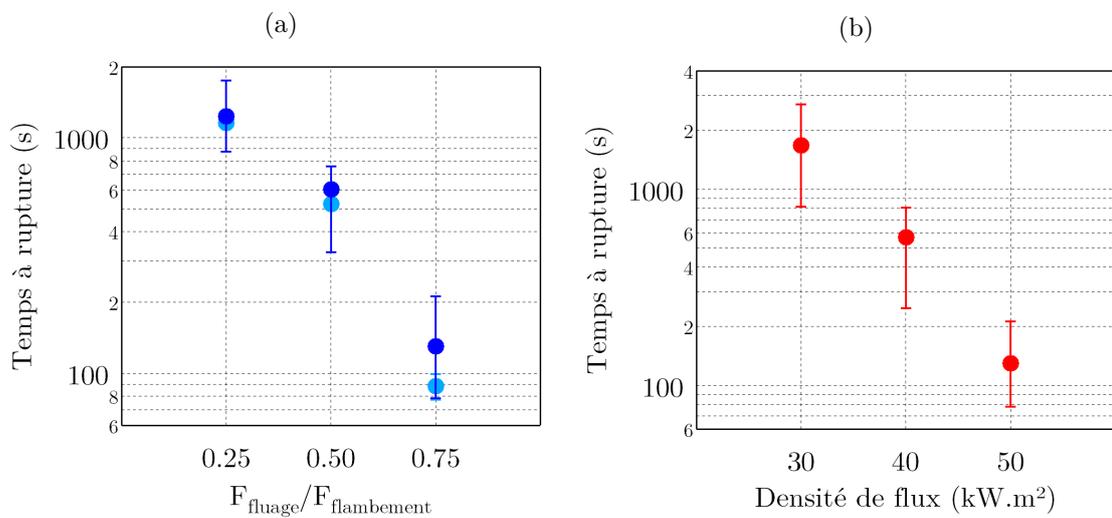


FIGURE 3.36. – Influence des conditions expérimentales sur le temps à rupture en compression fluage de stratifiés C/PPS QI (a) effort de fluage (b) flux thermique

### 3.5. Conclusion

Ce chapitre a pour objectif de caractériser le comportement mécanique d'un composite stratifié à matrice PPS et renfort tissé de fibres de carbone soumis à un chargement combiné : chargement mécanique (traction ou compression) et flux rayonnant. Les densités de flux thermique étudiées entraînent *a minima* la fusion de la matrice PPS et la dégradation thermique des propriétés du composite, et peuvent amener jusqu'à la décomposition thermique complète (oxydation du charbon et des fibres) selon les temps d'exposition considérés. Ce chargement combiné met en jeu un couplage fort des mécanismes d'origine thermique et mécanique. Ce couplage conditionne fortement l'endommagement au sein de la mésostructure et donc la réponse macroscopique du stratifié.

Pour une sollicitation en traction, des phénomènes spécifiques liés aux gradients thermiques sur la surface exposée (localisation de la striction) ou dans l'épaisseur du stratifié (mécanismes de ruine différents en face avant et arrière), ont été observés. Contrairement au fluage en conditions isothermes étudié au Chapitre 2 (limité au cas d'un matériau fondu mais non décomposé), l'exposition à des flux thermiques induisant des densités surfaciques suffisamment élevées a permis de mettre en évidence l'influence de l'oxydation sur la réponse et la ruine du stratifié.

Pour une sollicitation en compression, le comportement mécanique sous chargement combiné est caractérisé par 3 phases. La réponse mécanique résulte de l'interaction entre des phénomènes d'origine thermique et mécanique. La mesure des déformations d'origine thermique permet d'estimer les déformations d'origine mécanique ainsi qu'un facteur d'endommagement. Ce facteur d'endommagement permet quant à lui de quantifier l'évolution de l'endommagement au cours des différentes phases de la réponse mécanique. À titre d'exemple, lors d'un essai sous un flux de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$  et une contrainte de fluage élevée (75% de la force à rupture), l'endommagement induit par la dégradation thermique représente 3/4 de l'endommagement total avant rupture (Figure 3.37). Ainsi, pour simuler le comportement sous un tel chargement combiné, une attention particulière devrait être accordée à la loi de dégradation mécanique plutôt qu'à un modèle de pyrolyse. Néanmoins, même lorsque la pyrolyse n'a pas un rôle majeur sur l'endommagement macroscopique du stratifié (cas d'une contrainte de fluage élevé), elle s'accompagne tout de même de la formation (i) d'une couche isolante à la surface du matériau (qui modifie les transferts thermiques) et (ii) de porosités qui favorisent un endommagement local (via le micro-flambement) et le délaminage.

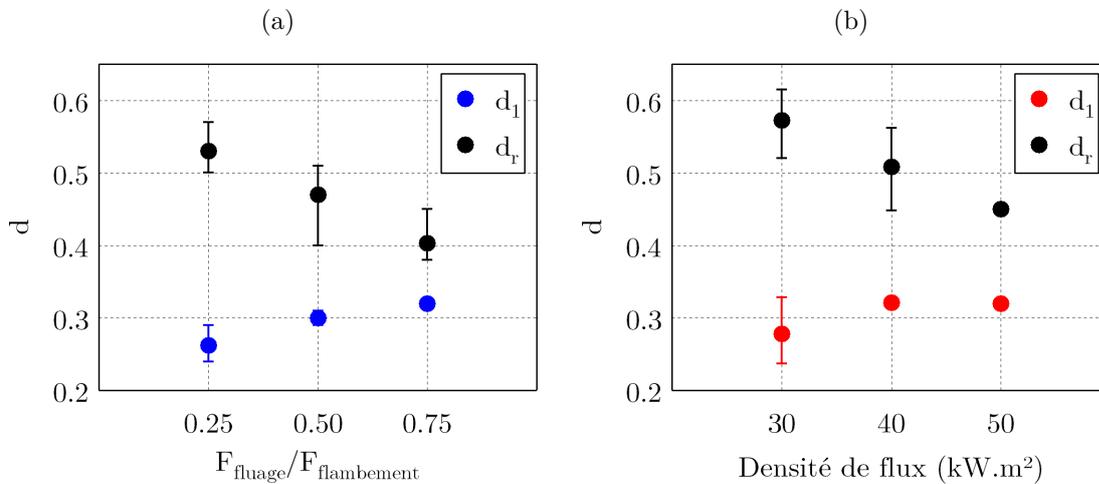


FIGURE 3.37. – Influence des conditions expérimentales sur le facteur d'endommagement à la fin de la phase transitoire ( $d_1$ ) et juste avant la rupture ( $d_r$ ) (a) effort de fluage (b) densité de flux thermique

La modélisation du comportement thermo-mécanique d'un matériau composite soumis à un chargement couplé nécessite donc de prendre en compte un grand nombre de phénomènes. Comme cela est abordé dans le prochain chapitre, établir un modèle thermo-mécanique

complet demande plusieurs étapes, qui s'appuient chacune sur un nombre de paramètres plus ou moins important. La détermination précise des propriétés du matériau est donc une condition *sine qua non* pour parvenir à simuler correctement (du point de vue de la représentation physique des phénomènes) la réponse du matériau. Atteindre cet objectif est difficile en raison de la nature hétérogène et anisotrope des matériaux composites. Le chapitre suivant s'attache donc à proposer une méthode d'identification des propriétés thermiques en s'appuyant sur les courbes de températures obtenues lors des essais d'exposition aux flux rayonnants.

# CHAPITRE 4

## SIMULATION NUMÉRIQUE DU COMPORTEMENT THERMO-MÉCANIQUE SOUS FLUX RADIANT

*Ce chapitre porte sur le développement d'outils numériques pour simuler le comportement thermique et thermo-mécanique d'un stratifié soumis à un flux thermique ou un chargement combiné. Pour ce type de simulations numériques, la température est le facteur le plus important car il définit l'état du matériau et ses propriétés. Une attention toute particulière est donc portée à la détermination de paramètres et de propriétés matériaux permettant d'alimenter un modèle thermique. Pour cela, une méthode d'identification inverse basée sur un algorithme génétique est mise en place. Ce type de méthode présente cependant le risque de phénomènes de compensation, c'est-à-dire que si plusieurs paramètres influencent dans le même sens la réponse du matériau, il est possible qu'il existe plusieurs jeux de paramètres équivalents. On se propose de diviser l'étape d'identification des paramètres afin d'éviter au maximum ces phénomènes, notamment en s'appuyant sur des simulations aux échelles macroscopiques et mésoscopiques. Une fois les propriétés thermiques des constituants identifiées, un modèle simplifié permettant de simuler la réponse thermo-mécanique du stratifié à l'échelle mésoscopique (pour  $T < T_{d,o}$ ) est proposé.*

---

<b>4.1. Positionnement du problème</b>	<b>153</b>
<b>4.2. Méthode d'identification des propriétés thermiques</b>	<b>154</b>
4.2.1. Modèle thermique	154
4.2.2. Les algorithmes génétiques	156
4.2.3. Application	158
4.2.3.1. Échelle macroscopique	158
4.2.3.2. Échelle mésoscopique	159
4.2.4. Modèle géométrique et maillage	161
<b>4.3. Identification des propriétés thermiques</b>	<b>165</b>
4.3.1. Échelle macroscopique	165

4.3.2. Échelle mésoscopique . . . . .	168
4.3.2.1. Identification $\lambda_t^{ax}(T)$ . . . . .	168
4.3.2.2. Identification de $\lambda_t^r(T_0)$ . . . . .	169
4.3.2.3. Identification des autres coefficients de conductivité thermique . . . . .	171
4.3.3. Discussion . . . . .	173
Bilan . . . . .	176
<b>4.4. Simulation du comportement thermo-mécanique en traction .</b>	<b>176</b>
4.4.1. Hypothèses et données d'entrée du modèle . . . . .	176
4.4.2. Simulation du comportement thermomécanique en traction combinée au flux thermique . . . . .	181
<b>4.5. Conclusion . . . . .</b>	<b>185</b>

---

Une partie des résultats de ce chapitre a été présentée lors de l'ECCM18 (*18th European Conference on Composite Materials*) [203].

## 4.1. Positionnement du problème

L'étude expérimentale développée dans les deux premiers chapitres avait pour ambition d'améliorer la compréhension du comportement d'un matériau composite tissé à matrice thermoplastique soumis à des chargements mécaniques sous des températures entraînant sa décomposition thermique. À terme, l'objectif est de pouvoir proposer un modèle numérique permettant de simuler le comportement thermo-mécanique d'un stratifié soumis à ces chargements combinés. Une telle modélisation nécessite la prise en compte de très nombreux phénomènes (modification des propriétés physiques et mécaniques, décomposition thermique, endommagement, *etc.*) et de conditions aux limites complexes (distribution hétérogène de la densité de flux thermique à la surface de l'échantillon, convection, rayonnement). On peut alors procéder en plusieurs étapes telles que :

- (1) Simulation du comportement thermique avant la décomposition thermique
- (2) Développement d'un modèle de pyrolyse
- (3) Simulation du comportement thermique pendant/après la décomposition thermique
- (4) Simulation du comportement thermo-mécanique pour  $T < T_{d,o}$
- (5) Simulation du comportement thermo-mécanique pour  $T > T_{d,o}$

Toutes ces étapes n'ont pas pu être réalisées au cours de cette thèse. L'étape (2) a été partiellement entreprise dans la Section 2.1.3. Celle-ci n'est cependant pas complète car trop peu de données sur la décomposition sous air ont été obtenues pour développer un modèle cinétique prenant en compte l'oxydation. Ce chapitre propose une méthodologie pour réaliser l'étape (1) (et applicable à l'étape (3)). L'étape (4) est elle aussi abordée. L'étape (5) est du domaine des perspectives.

Pour modéliser le comportement thermique d'un matériau composite, plusieurs échelles peuvent être considérées. Si l'on cherche à simuler la réponse thermo-mécanique d'une pièce soumise à un feu, il est nécessaire de prendre en compte sa géométrie complète afin de lui appliquer les conditions aux limites représentant ses interactions thermiques ou mécaniques avec le milieu extérieur. L'approche consiste alors à considérer le matériau comme un ensemble homogène avec des propriétés orthotropes équivalentes, c'est l'approche *macroscopique*. En effet, représenter explicitement les constituants sur une pièce de grandes dimensions peut conduire à un coût de calcul déraisonnable (en terme de temps de calcul et de ressources matérielles) et n'est pas forcément pertinent. Néanmoins, selon les phénomènes à modéliser, la représentation explicite des constituants dans le modèle géométrique peut être nécessaire. C'est notamment le cas en mécanique, considérant les différents mécanismes qui mènent à la ruine des stratifiés soumis à des chargements combinés (voir Chapitre 3). Pour simplifier les simulations, on considère généralement les torons comme homogènes, ce qui évite de représenter les milliers de fibres qui les composent. On peut

alors parler de simulations à l'échelle *mésoscopique*<sup>1</sup>.

À moyen terme, puisque la volonté est de modéliser la réponse thermo-mécanique, il est indispensable d'identifier d'abord les propriétés thermiques de chacun des constituants. Pour cela, une approche combinant échelle macroscopique et échelle mésoscopique est proposée dans ce chapitre.

## 4.2. Méthode d'identification des propriétés thermiques

Les simulations numériques ont été réalisées avec le logiciel Z-set, un code de calcul par éléments finis développé par l'Ecole des Mines ParisTech, l'ONERA et NW Numerics.

### 4.2.1. Modèle thermique

Les échanges thermiques au sein du matériau sont modélisés à partir de l'équation de la chaleur, en considérant les capacités thermiques apparentes de chaque constituant (matrice ou toron). Pour la matrice, elle peut être exprimée ainsi :

$$\rho_m(T)c_{p_m}(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_m(T)\nabla^2 T \quad (4.1)$$

Dans le cas du toron, la prise en compte de l'anisotropie donne :

$$\rho_t(T)c_{p_t}(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \left( \underline{\underline{\lambda}}_t(T)\nabla T \right) \quad (4.2)$$

Avec  $\underline{\underline{\lambda}}$  le tenseur de conductivité exprimé dans le repère local de l'élément :

$$\underline{\underline{\lambda}}_t(T) = \begin{bmatrix} \lambda_t^{qx}(T) & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_t^r(T) & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_t^r(T) \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

Toutes les simulations sont réalisées avec des conditions aux limites communes, représentant les échanges par convection et par rayonnement ainsi que la densité de flux émanant de la source de chaleur.

Le flux thermique absorbé à la surface du matériau correspond au produit du flux thermique incident  $q_i''$  provenant du rayonnement de la résistance (mesuré expérimentalement) par le coefficient d'absorptivité  $\alpha$  du matériau composite<sup>2</sup> :

$$q_a'' = \alpha q_i'' \quad (4.4)$$

Le rayonnement du matériau est modélisé à l'aide d'une loi de Stefan-Boltzmann :

---

1. À l'échelle *microscopique*, un des constituants élémentaires du matériau est la fibre et non le toron  
2. Voir Paragraphe 1.2.2.1

$$q_r'' = \varepsilon\sigma(T^4 - T_{ext}^4) \quad (4.5)$$

où  $\varepsilon$  est l'émissivité du matériau composite considéré comme homogène et  $\sigma = 5.670 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ , la constante de Stefan-Boltzmann. L'absorptivité  $\alpha$  et l'émissivité  $\varepsilon$  sont supposées égales (hypothèse du corps gris).

Enfin la densité de flux échangée par convection avec le milieu extérieur est modélisée grâce une loi de Newton :

$$q_{conv}'' = h(T - T_{ext}) \quad (4.6)$$

Où  $h$  correspond au coefficient de transfert thermique par convection.

Comme l'illustrent les équations (4.1) à (4.6), le nombre de paramètres intervenant dans la modélisation de la réponse thermique d'un matériau composite soumis à un flux rayonnant peut être relativement important. Il dépend toutefois des hypothèses faites sur l'évolution des propriétés avec la température. Pour cette étude, le cadre d'hypothèses suivant est posé :

- (1) Les masses volumiques des constituants sont indépendantes de la température, tout comme l'émissivité et le coefficient de convection.
- (2) La conductivité axiale des torons  $\lambda_t^{ax}$  évolue de façon linéaire entre la température ambiante  $T_0$  et la température de décomposition  $T_{d,o}$ .
- (3) La conductivité thermique radiale des torons  $\lambda_t^{rad}$  et de la matrice  $\lambda_m$  évolue de façon linéaire par morceaux entre  $T_0$  et  $T_g$ , entre  $T_g$  et  $T_f$  et entre  $T_f$  et  $T_{d,o}$ .

Les lois d'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température s'écrivent sous la forme suivante (exemple pour  $\lambda_t^r$  entre  $T_0$  et  $T_g$ ) :

$$\lambda_t^r(T) = \lambda_t^r(T_0) + a_t^r(T_g)(T_g - T) \quad (4.7)$$

Dans ce cadre, les paramètres à déterminer pour simuler la réponse thermique pour  $T < T_{d,o}$  sont résumés dans le Tableau 4.1.

TABLE 4.1. – Paramètres nécessaires à la simulation thermique

Propriétés	Toron	Matrice
Conductivité thermique (à $T_0$ )	$\lambda_t^{ax}(T_0) - \lambda_t^r(T_0)$	$\lambda_m(T_0)$
Coefficient d'évolution de $\lambda_t^{ax}$ ( $T_0 \rightarrow T_{d,o}$ )	$a_t^{ax}(T_{d,o})$	
Coefficient d'évolution de $\lambda$ ( $T_0 \rightarrow T_g$ )	$a_t^r(T_g)$	$a_m(T_g)$
Coefficient d'évolution de $\lambda$ ( $T_g \rightarrow T_f$ )	$a_t^r(T_f)$	$a_m(T_f)$
Coefficient d'évolution de $\lambda$ ( $T_f \rightarrow T_{d,o}$ )	$a_t^r(T_{d,o})$	$a_m(T_{d,o})$
Capacité thermique massique	$c_{pt}(T)$	$c_{pm}(T)$
Masse volumique	$\rho_t$	$\rho_m$
Emissivité		$\varepsilon$
Coefficient de convection		$h$

Pour le matériau étudié, les paramètres suivants sont déjà connus :

- $c_{pt}(T)$  et  $c_{pm}(T)$  (Figure 2.20),
- $\lambda_m(T_0) = 0,241\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Tableau 2.5),
- $\varepsilon = 0,9$  (Section 3.2),
- $\rho_m = 1,35\text{g.cm}^{-3}$  et  $\rho_t = 1.68\text{g.cm}^{-3}$  (données fournisseurs).

Il reste alors 10 paramètres à déterminer pour modéliser la réponse thermique d'un stratifié C/PPS soumis à un flux rayonnant :

$$[\lambda_t^{ax}(T_0), a_t^{ax}(T_{d,o}), \lambda_t^r(T_0), a_t^r(T_g), a_t^r(T_f), a_t^r(T_{d,o}), a_m(T_g), a_m(T_f), a_m(T_{d,o}), h]$$

#### 4.2.2. Les algorithmes génétiques

Pour déterminer ces paramètres, on utilise une méthode d'identification inverse inspirée des travaux de Lautenberger *et al.* [179]. Elle se base sur un algorithme génétique afin de trouver le jeu de paramètres  $p$  qui permet d'obtenir l'écart le plus faible entre la réponse thermique simulée et la réponse expérimentale de référence (présentée dans le Paragraphe 4.2.3). Ce processus, basé sur la théorie de l'évolution de Darwin, s'opère en plusieurs étapes, décrites Figure 4.1.

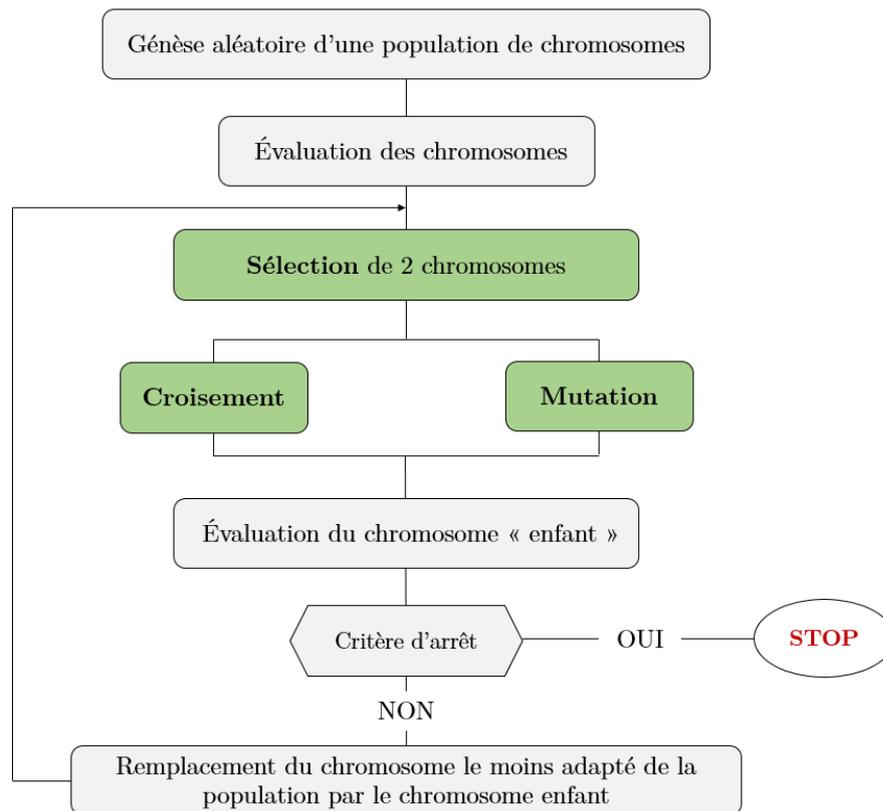


FIGURE 4.1. – Principe de l'algorithme génétique (adapté de [204])

L'algorithme commence par **générer** un groupe de jeux de paramètres à tester, qui composent la *population* initiale. Ces jeux de paramètres sont qualifiés de *chromosomes*. Chaque paramètre d'un chromosome (c'est-à-dire une propriété identifiée) est qualifié de *gène*. La génération des chromosomes est réalisée en respectant des intervalles (définis par l'utilisateur) dans lesquels doit se situer chaque gène. La définition de ces intervalles est particulièrement importante car le temps nécessaire à l'algorithme pour converger vers sa solution finale en dépend. Plus l'intervalle est large, plus l'espace des paramètres à explorer est grand.

Ces jeux de paramètres sont utilisés pour simuler la réponse thermique du matériau dans des conditions représentatives d'une expérience au cours de laquelle la température a été mesurée en différents points. La justesse de chaque chromosome (c'est-à-dire sa capacité à reproduire les données expérimentales) est **évaluée** au travers d'une fonction sélective. Dans notre cas, la température simulée  $T_{sim}$  est comparée à la température expérimentale  $T_{exp}$  en  $n$  points de l'espace. La fonction sélective  $f_j(p)$  est calculée en chacun de ces points (noté  $j$ ) selon l'expression suivante :

$$f_j(p) = \frac{1}{2(t_f - t_i)} \int_{t_i}^{t_f} [T_{exp}(p, t) - T_{sim}(p, t)]^2 dt \quad (4.8)$$

Avec  $t_i$  et  $t_f$ , les temps initiaux et finaux de la comparaison. Chaque individu est finalement caractérisé par une fonction sélective globale  $F(p)$  qui est la somme des  $n$  fonctions sélectives associées à chaque point multipliées par leurs poids  $w_j$  respectifs :

$$F(p) = \sum_{j=0}^n w_j f_j(p) \quad (4.9)$$

Une fois la population initiale évaluée, l'algorithme génétique procède à plusieurs opérations afin de créer de nouveaux chromosomes pour optimiser la valeur de la fonction sélective.

La **sélection** consiste à choisir deux individus au sein de la population qui vont servir à former un nouveau chromosome. Pour cela, les individus sont classés en fonction de la valeur de  $F(p)$  qui leur est associée. La probabilité d'être sélectionné est une fonction de la position dans le classement.

Ces deux chromosomes subissent alors un **croisement** et échangent certains de leurs gènes, créant ainsi un chromosome enfant présentant des paramètres issus des 2 jeux de paramètres. Cette opération permet donc par la suite d'obtenir des données sur l'interdépendance des paramètres. Cependant, cette étape de croisement n'est pas suffisante pour optimiser la fonction sélective. En effet, le croisement seul impliquerait de ne tester que des chromosomes qui seraient composés des gènes issus de la population initiale et tendrait donc vers une solution proche de la meilleure solution de la population initiale. Ainsi, des **mutations** peuvent intervenir sur des gènes durant la génération du chromosome enfant. Afin d'éviter que chaque gène du chromosome enfant ne soit égal à un des gènes des parents, la mutation crée de nouveaux gènes issus de la combinaison linéaire des deux gènes des parents.

La justesse du chromosome enfant est ensuite évaluée au travers d'une nouvelle simulation. Si le critère d'arrêt est respecté, l'algorithme est stoppé. Sinon, le chromosome enfant remplace le chromosome classé dernier lors de l'étape de sélection et l'algorithme est répété jusqu'à ce que le critère d'arrêt soit atteint (nombre de calculs ou valeur de la fonction sélective).

### 4.2.3. Application

Cette méthode a été appliquée aux mesures de température réalisées sur les plaques de compression soumises à des flux de 30, 40 et 50 kW.m<sup>-2</sup> afin de déterminer les propriétés du C/PPS (Figures 3.11 et 3.12).

L'expérience simulée au cours du processus d'identification est résumée en Figure 4.2. L'éprouvette est mise en place dans le montage anti-flambement Boeing (Figure 3.3b) et exposée au flux rayonnant de la résistance. La densité de flux thermique (qui sert de conditions aux limites pour la surface exposée) a été mesurée dans les mêmes conditions (Figure 3.7). Pendant l'essai, la température du matériau est mesurée en face avant à l'aide d'un thermocouple et en face arrière à l'aide d'une caméra thermique.

L'identification se fait sur les 230 premières secondes de l'essai. Cette durée a été choisie comme compromis entre la nécessité de simuler correctement à la fois la montée en température (au cours de laquelle s'opère la dégradation thermique) et la température d'équilibre (dont dépendent notamment la vitesse de décomposition isotherme et la déformation liée au fluage).

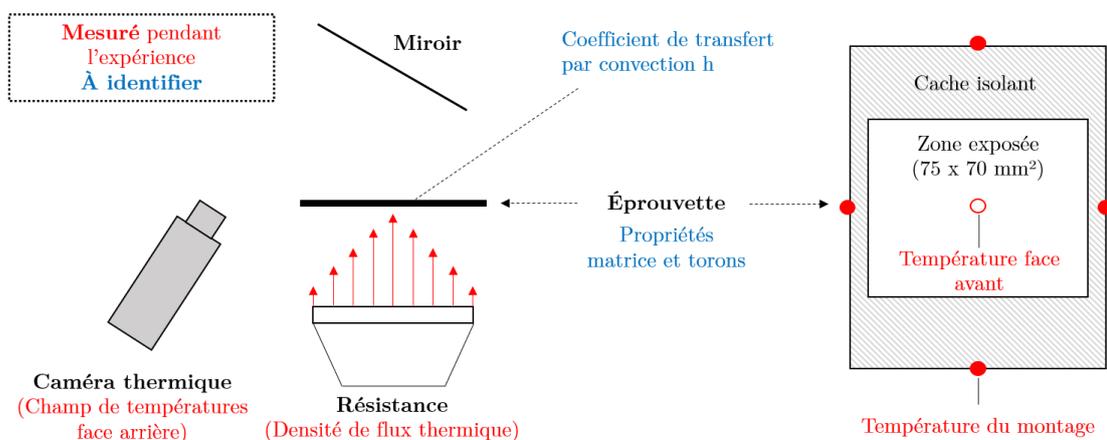


FIGURE 4.2. – Expérience simulée pour l'identification des propriétés du C/PPS

#### 4.2.3.1. Échelle macroscopique

Tel qu'évoqué dans l'introduction, l'identification est réalisée à plusieurs échelles. La première étape consiste à déterminer le coefficient de convection  $h$  qui intervient dans les échanges de chaleur entre la plaque et l'air en face arrière. Elle est menée à l'échelle macroscopique sur un modèle géométrique représentant toute la plaque stratifiée. Le choix

de l'échelle d'analyse est justifié par la nature du paramètre. Ce dernier est phénoménologique et traduit un comportement macroscopique, sa détermination nécessite donc des informations à la plus grande échelle possible.

On suppose le matériau homogène et orthotrope<sup>3</sup>. Pour déterminer  $h$  le plus précisément possible, il est utile de minimiser le nombre de paramètres qui influent sur la température en face arrière de la plaque. On considère donc pour cette étape de l'identification une évolution linéaire de la conductivité thermique dans la direction de l'épaisseur. En considérant le modèle thermique décrit précédemment, 8 paramètres sont alors nécessaires pour simuler la réponse thermique à l'échelle macroscopique, donc 4 sont inconnus (Tableau 4.4).

TABLE 4.2. – Paramètres nécessaires à la simulation thermique à l'échelle macroscopique

Propriétés	Valeur	
Conductivité thermique dans le plan du stratifié (à $T_0$ )	$\lambda_c^p(T_0)$	
Coefficient d'évolution de $\lambda_c^p(T_0 \rightarrow T_{d,o})$	$a_c^p(T_{d,o})$	
Conductivité thermique dans la direction de l'épaisseur (à $T_0$ )	$\lambda_c^z(T_0)$	0,49
Coefficient d'évolution de $\lambda_c^z(T_0 \rightarrow T_{d,o})$	$a_c^z(T_{d,o})$	
Capacité thermique massique	$c_{pc}(T)$	Figure 2.20
Masse volumique	$\rho_c$	1,55
Emissivité	$\varepsilon$	0,90
Coefficient de convection	$h$	

Parmi ces 4 paramètres, seuls deux d'entre eux influencent la température en face arrière (limitant ainsi les effets de compensation) :  $h$  et  $\lambda_c^z(T_{d,o})$ . Ce faible nombre de paramètres est à souligner. Notons par ailleurs que  $h$ , plutôt que d'être utilisée comme variable d'ajustement du processus d'identification comme dans de nombreuses études, est ici identifié objectivement à partir de mesures expérimentales.

Afin d'obtenir les propriétés les plus proches de la réalité, il convient d'appliquer des conditions aux limites représentatives de l'expérience simulée. Ainsi, afin de modéliser les échanges thermiques avec le montage anti-flambement, la température de ce dernier est mesurée au cours du temps sur les 4 faces en contact avec l'échantillon (Figure 4.3) et appliquée comme conditions aux limites sur les bords de la plaque.

#### 4.2.3.2. Échelle mésoscopique

Pour déterminer les propriétés des constituants, il est ensuite nécessaire d'utiliser un modèle géométrique représentant explicitement les constituants. La suite de l'identification est donc menée sur un modèle géométrique représentant un quart de Volume Élémentaire Représentatif (VER) (ce modèle est présenté en détails dans le Paragraphe 4.2.4). La faible taille du modèle géométrique pourrait être problématique s'il était utilisé pour simuler une réponse mécanique. Ici, puisque les fractions volumiques des constituants sont respectées

3. Puisque le stratifié étudié est équilibré (autant de torons orientés à  $0^\circ$  qu'à  $90^\circ$  et à  $+45^\circ$  qu'à  $-45^\circ$ ), on supposera que la conductivité thermique homogénéisée du matériau est la même dans les deux directions d'orthotropie dans le plan du stratifié

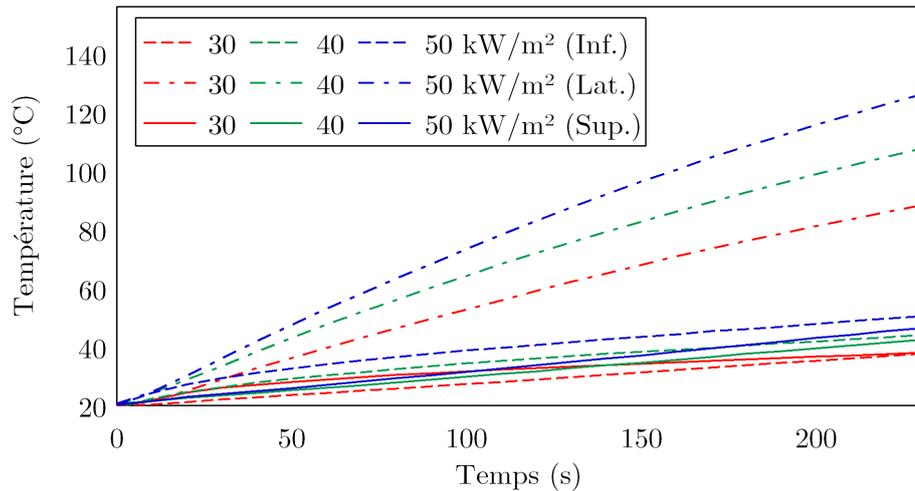


FIGURE 4.3. – Évolution de la température du montage anti-flambement (Inf. : plaque inférieure, Lat. : couteaux latéraux, Sup. : plaque supérieure)

dans chaque pli, on s'attend à observer une réponse thermique proche de celle d'un VER entier. Cette hypothèse sera vérifiée lors de l'analyse des résultats.

Le processus d'identification à l'échelle de la mésostructure vise à identifier 3 coefficients de conductivité thermique et leur évolution avec la température :

- Du toron, dans sa direction axiale  $\lambda_t^{ax}(T)$ ,
- Du toron, dans sa direction radiale  $\lambda_t^r(T)$ ,
- De la matrice  $\lambda_m(T)$ .

$\lambda_t^{ax}(T)$  peut être identifié par des simulations mettant en jeu un gradient thermique dans le plan du stratifié, tandis que  $\lambda_t^r(T)$  nécessite des données sur le gradient thermique dans l'épaisseur. Leur détermination se fera donc de façon séparée.

Puisque le gradient thermique dans le plan du stratifié est faible à l'échelle du volume élémentaire (et que seule des données expérimentales en face arrière sont disponibles), la conductivité axiale des torons à température ambiante est déterminée à l'aide d'un modèle d'homogénéisation (les propriétés des constituants du toron - fibres et matrice - sont connues à température ambiante) plutôt que par une méthode d'identification inverse. Pour son évolution avec la température, on s'appuiera sur les paramètres identifiés à l'échelle macroscopique (détails dans le Paragraphe 4.3.2.1).

Puisque la conductivité de la matrice n'a que peu d'influence sur la conductivité axiale du composite, elle ne peut être identifiée qu'avec la conductivité radiale des torons. Ces coefficients sont identifiés ensemble grâce à des simulations sur un volume élémentaire (Figure 4.7).

Comme indiqué précédemment, une des problématiques majeures des méthodes d'identification est l'existence de phénomènes de compensation. Si deux paramètres affectent dans le même sens la réponse thermique, alors le processus d'identification peut mener à plusieurs

solutions équivalentes. L'identification étant réalisée sur les températures en face avant et en face arrière, les propriétés décrivant les transferts thermiques dans l'épaisseur ( $\lambda_m$ ,  $\lambda_t^r$  à température ambiante et leurs coefficients d'évolution) sont susceptibles de présenter un phénomène de compensation.

Connaissant le coefficient de conductivité thermique de la matrice et du composite dans la direction de l'épaisseur à température ambiante, il est possible de déterminer de façon séparée le coefficient de conductivité thermique radial des torons à température ambiante par une homogénéisation inverse numérique. Il suffit pour cela de simuler l'application d'un gradient thermique  $\Delta T = T_2 - T_1$  dans l'épaisseur du stratifié et d'identifier la conductivité radiale des torons entraînant un flux de conduction égal au flux de conduction issu de la solution analytique (la méthode est décrite en détail dans le Paragraphe 4.3.2.2).

Pour déterminer les paramètres restants, on applique la méthode décrite au Paragraphe 4.2.2, en considérant un volume élémentaire situé au centre de la plaque. En face avant, la condition aux limites appliquée est un flux thermique de densité homogène (hypothèse valable étant donnée la taille du volume élémentaire). En face arrière, la convection est caractérisée par le coefficient de convection  $h$  identifié à l'échelle macroscopique. Le volume élémentaire étant situé au centre du matériau, il est aussi nécessaire d'appliquer sur ses faces latérales des conditions aux limites qui permettent de reproduire ces échanges thermiques avec le matériau qui l'entoure. Puisqu'aucune valeur expérimentale sur la température dans l'épaisseur du stratifié n'est disponible, il est nécessaire de s'appuyer sur les résultats issus des simulations à l'échelle macroscopique. La solution retenue consiste à extraire sur la plaque entière, aux positions correspondantes aux faces latérales du volume élémentaire, les flux thermiques normaux qui permettent de traduire les échanges thermiques avec le matériau environnant.

Un résumé des différentes étapes du processus d'identification est présenté Figure 4.4.

#### 4.2.4. Modèle géométrique et maillage

Le comportement du stratifié composite a été simulé à deux échelles différentes : macroscopique et mésoscopique.

À l'échelle macroscopique, la plaque entière est représentée. Le modèle géométrique est dessiné avec le module de Z-set correspondant. Le mailleur de Z-set, permettant de réaliser un maillage réglé, est utilisé. (Figure 4.5). Les éléments finis sont des éléments hexahédriques de degré 1 (8 noeuds, 8 points d'intégrations, fonction d'interpolation linéaire).

L'identification des propriétés à l'échelle mésoscopique est réalisée sur un volume élémentaire représentant un quart de Volume Élémentaire Représentatif (VER) (dont les dimensions sont  $7,4 \times 7,4 \times 2,2 \text{ mm}^3$ ). Ce volume élémentaire est choisi de façon à présenter le même taux volumique de fibre et de matrice que le VER (soit 50%). Le modèle mésoscopique est construit à l'aide du logiciel Texgen développé par l'Université de Nottingham [205]. Ce logiciel permet de concevoir tout type de mésostructure en contrôlant de nombreux paramètres : tissage, stratification, dimensions et espacement des torons, épaisseur des plis, etc. Les paramètres utilisés pour modéliser le VER du stratifié quasi-isotrope ont été déterminés par Daggumati *et al.* sur le même matériau (Tableau 4.3).

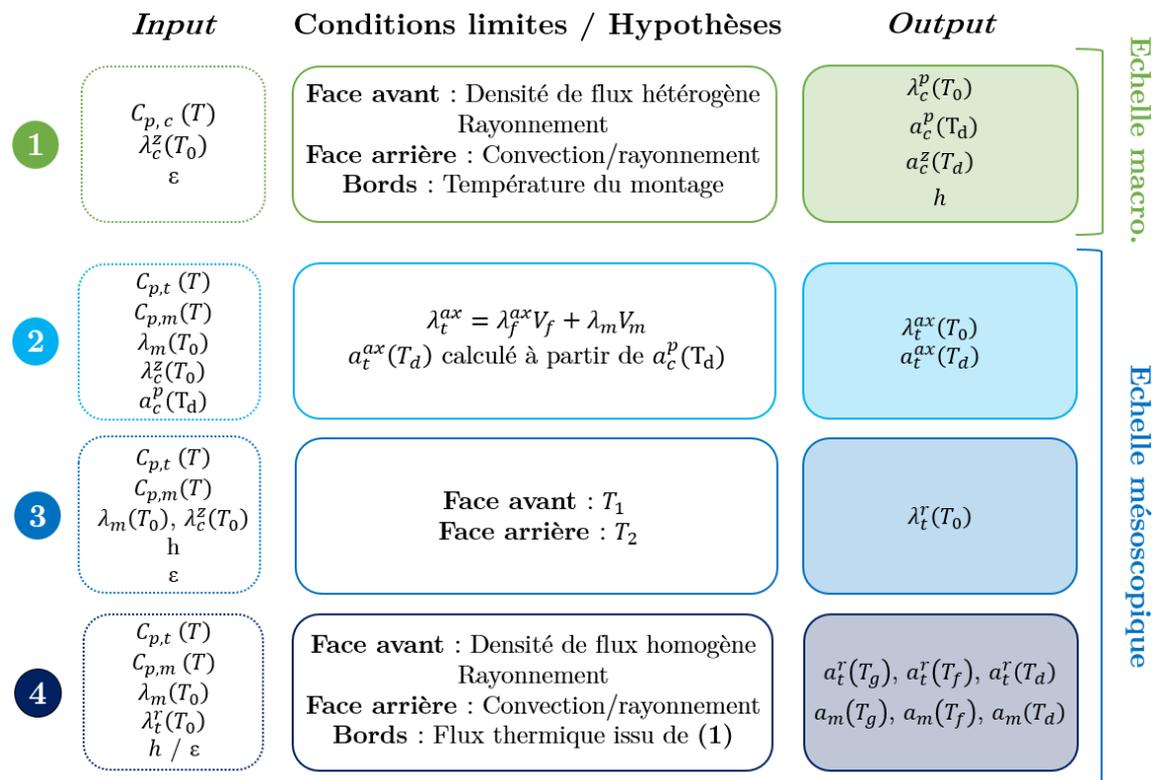


FIGURE 4.4. – Résumé des différentes étapes de la méthode d'identification

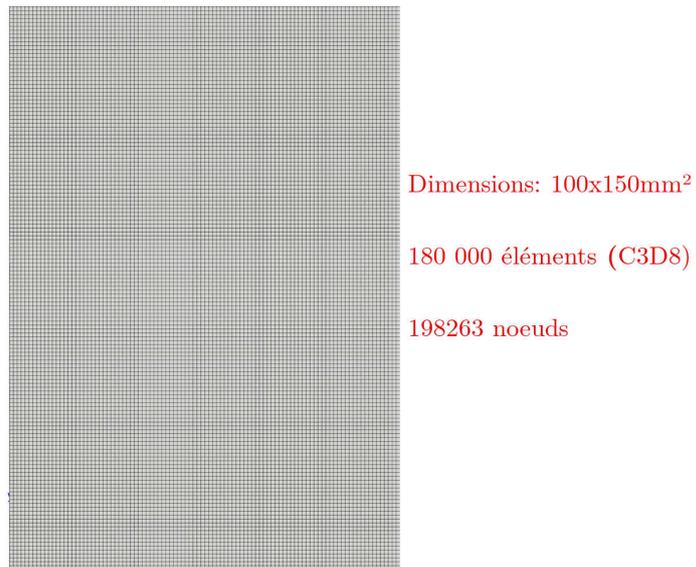


FIGURE 4.5. – Modèle géométrique à l'échelle macroscopique

Suite à la modélisation de la structure, il est possible d'exporter la géométrie sous un format neutre (.step ou .igs) pour la mailler dans un logiciel dédié, ou d'utiliser le mailleur intégré de Texgen, compatible avec différents logiciels de simulation dont Abaqus. La seconde option a été choisie. Le maillage obtenu se compose de 3 fichiers :

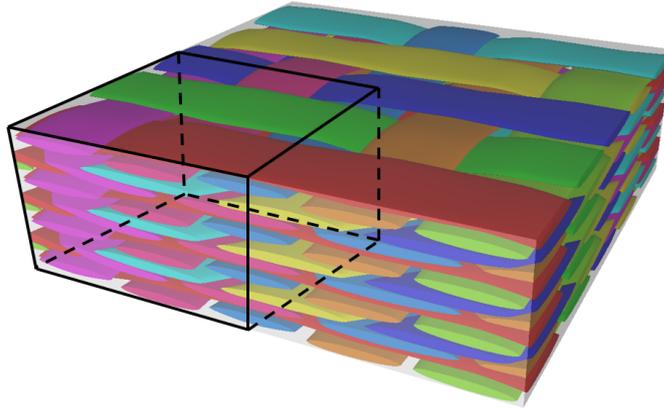


FIGURE 4.6. – Volume Élémentaire Représentatif (Texgen). Le cube noir représente la zone d'extraction du quart de VER utilisé pour l'identification des propriétés thermiques

TABLE 4.3. – Dimensions du VER [206]

Paramètre	Taille (mm)
Longueur/largeur du VER	7,4
Épaisseur du pli	0,312
Largeur d'un toron	1,31
Épaisseur d'un toron	0,162
Espacement entre toron	1,46

- Fichier `.inp` : Contient différentes listes : les coordonnées des nœuds, les nœuds dans chaque élément, les nœuds dans chaque *nset*<sup>4</sup> et les éléments dans chaque *elset*<sup>5</sup>.
- Fichier `.ori` : Contient les vecteurs d'orientation de chaque élément.
- Fichier `.eld` : Contient des informations sur les éléments appartenant aux torons (numéro du toron, distance par rapport à la surface du toron, *etc.*)

Le fichier `.inp` est transformé à l'aide d'un script en un fichier maillage pouvant être utilisé dans Z-set (Figure 4.7).

Le fichier `.ori` contient, pour chaque élément appartenant aux torons, un vecteur qui définit la direction de la fibre :

$$\vec{e}_1' = (x, y, z); \quad (4.10)$$

Ces vecteurs sont exprimés dans le repère global du stratifié  $(O, \underline{x}, \underline{y}, \underline{z})$ , assimilé à un repère de référence (Figure 4.8a). Les deux premières coordonnées de  $\vec{e}_1'$  décrivent l'angle  $\Psi$  entre le repère local associé au toron  $(O, \underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{e}_3)$  et le repère global (Figure 4.8b). La troisième coordonnée décrit l'angle d'ondulation, soit l'angle  $\theta$  entre le repère local associé à l'élément  $(O, \underline{e}'_1, \underline{e}'_2, \underline{e}'_3)$  et le repère local associé au toron (Figure 4.8c).

4. *Node set* : groupe de nœuds, sur lesquels sont généralement appliquées les conditions aux limites.

5. *Element set* : groupes d'éléments auxquels sont appliquées des propriétés matériaux.

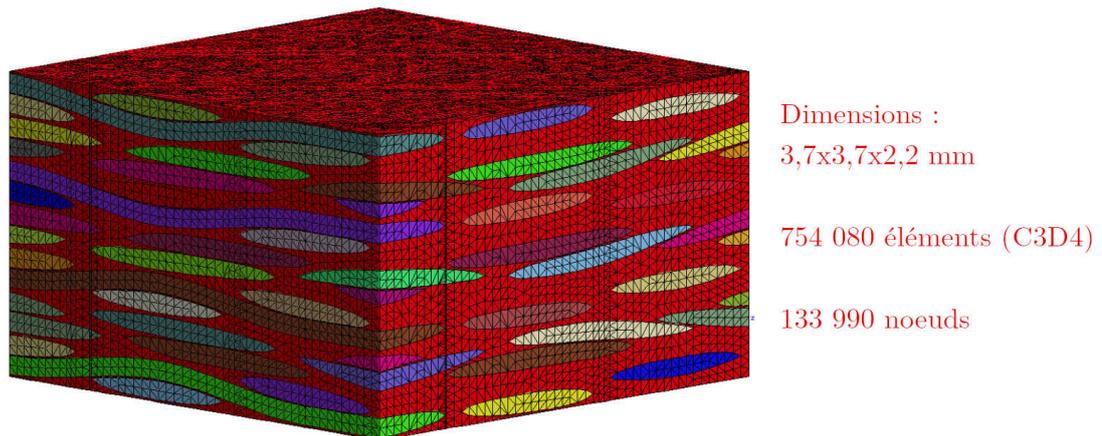


FIGURE 4.7. – Maillage du modèle géométrique utilisé pour l'identification à l'échelle mésoscopique

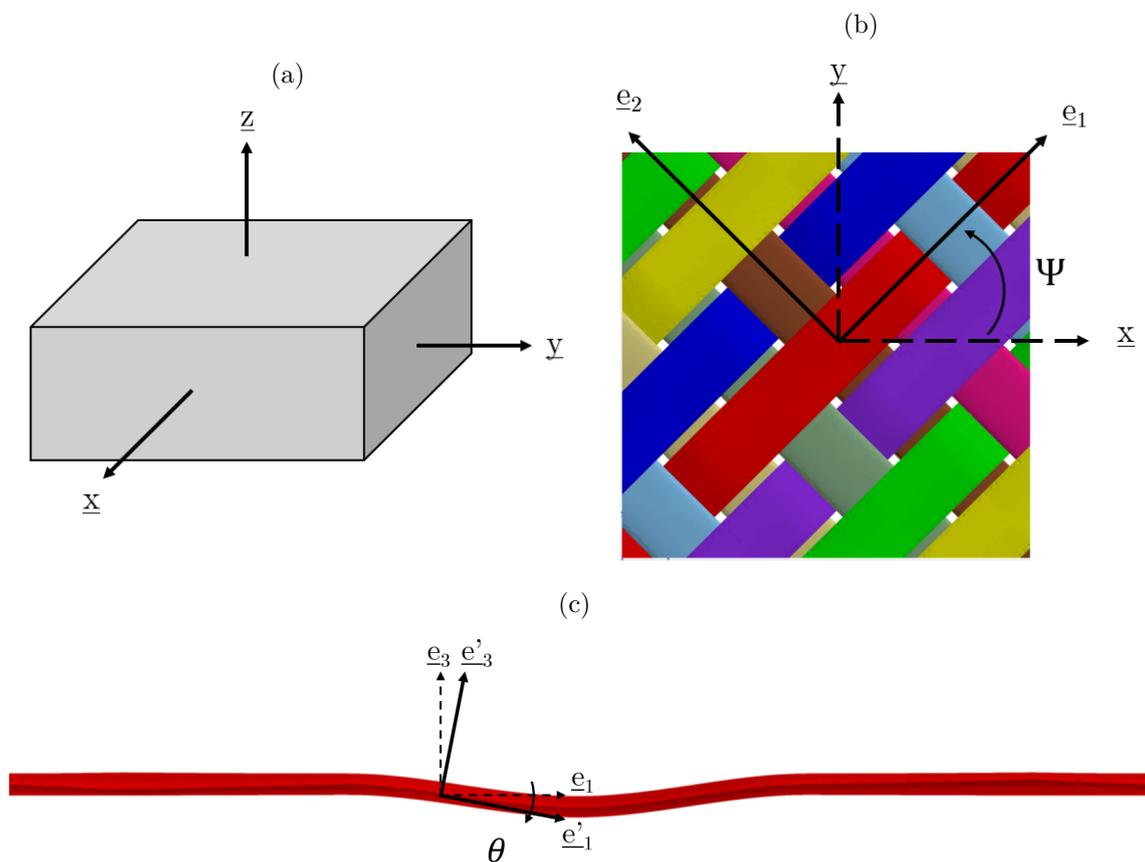


FIGURE 4.8. – (a) Repère global (b) Repère local associé au toron (c) Repère local associé à l'élément

Pour identifier les propriétés des torons, un même fichier matériau contenant leur propriétés définies dans le repère local est utilisé (soit les mêmes propriétés pour tous les éléments appartenant aux torons). Il contient en particulier par exemple le tenseur de conductivité du toron exprimé dans le repère local de l'élément :

$$\underline{\underline{\lambda}}_t(T) = \begin{bmatrix} \lambda_t^{ax}(T) & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_t^r(T) & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_t^r(T) \end{bmatrix}$$

Ce fichier est modifié par l'algorithme génétique avant chaque simulation, qui le complète avec de nouvelles propriétés. Les angles  $\Psi$  et  $\theta$  sont ensuite utilisés par Z-set pour transposer les propriétés dans le repère global.

### 4.3. Identification des propriétés thermiques

#### 4.3.1. Échelle macroscopique

L'identification des propriétés homogènes orthotropes est réalisée sur la plaque décrite en Figure 4.5. Elle est basée dans un premier temps sur les températures mesurées lors d'une exposition à 30 kW.m<sup>-2</sup>.

Pour l'identification, un point de comparaison en face avant (mesure réalisée avec un thermocouple) et 30 points en face arrière (caméra thermique) sont retenus. Étant donné que la caméra thermique a un seuil de détection de 80°C, les points de comparaison choisis en face arrière sont majoritairement positionnés dans la zone exposée (Figure 4.9<sup>6</sup>), où la température est suffisamment élevée pour être mesurée dès  $t = 10s$  (le premier pas de calcul). Puisque les paramètres identifiés ne peuvent être proches de la réalité que s'ils permettent de simuler correctement le gradient de température entre la face exposée et la face arrière, il est nécessaire de donner un poids particulier à la fonction sélective en face avant. En effet cette dernière ne pèserait sinon que pour 1/31 dans la fonction sélective globale (somme des fonctions sélectives calculées sur le point en face avant et les 30 points en face arrière, voir Équation (4.9)) et risquerait donc d'être simulée de façon approximative (l'algorithme cherchant alors majoritairement à diminuer les fonctions sélectives en face arrière). Ainsi, un poids de 30 est affecté à la fonction sélective calculée sur le point en face avant. L'analyse de l'effet de ce choix de poids sur les paramètres identifiés n'a pas pu être réalisée dans le cadre de cette thèse.

La validité des paramètres identifiés à 30 kW.m<sup>-2</sup> peut être évaluée en simulant la réponse thermique d'une plaque exposée à un flux de 40 et 50 kW.m<sup>-2</sup> (jusqu'à  $T = T_{d,o}$  seulement). On peut également estimer que, plus le nombre de configurations expérimentales utilisées pour l'identification est élevé, plus les paramètres identifiés seront proches de la réalité. Ainsi, une autre identification est réalisée en se basant sur les températures mesurées pour des flux de 30, 40 et 50 kW.m<sup>-2</sup>.

6. Sur une moitié seulement car la réponse thermique est symétrique par rapport à l'axe  $Oy$

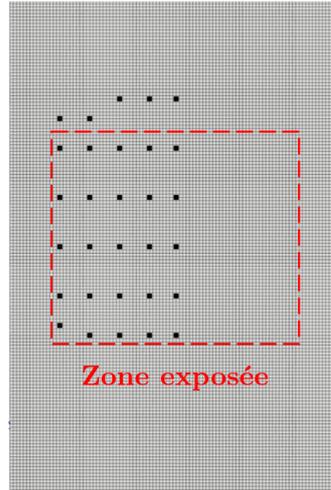


FIGURE 4.9. – Points de la face arrière de la plaque utilisés pour l'identification à l'échelle macroscopique

Les deux jeux de paramètres obtenus sont résumés dans le Tableau 4.4. Pour la seconde identification, au lieu de considérer une évolution linéaire entre  $T_0$  et  $T_{d,o}$ , on suppose une évolution linéaire entre  $T_0$  et  $T_g$ , entre  $T_g$  et  $T_f$  et entre  $T_f$  et  $T_{d,o}$  (différente à chaque fois). Ces différentes évolutions seront discutées avec les conductivités identifiées à l'échelle mésoscopique dans le Paragraphe 4.3.3. On s'intéresse ici à la valeur de  $h$  dont la détermination est l'objectif principal de cette partie.

TABLE 4.4. – Paramètres identifiés à l'échelle macroscopique

Propriété	Identification 1 flux	Identification 3 flux
$\lambda_c^p(T_0)$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	10,5	10,7
$a_c^p(T_{d,o})$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup> )	2,1.10 <sup>-2</sup>	1,4.10 <sup>-2</sup>
$a_c^z(T_g)$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup> )	-	4,8.10 <sup>-4</sup>
$a_c^z(T_f)$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup> )	-	-1,2.10 <sup>-3</sup>
$a_c^z(T_{d,o})$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup> )	-3.2.10 <sup>-4</sup>	-9,9.10 <sup>-4</sup>
$h$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,7	2,8

La valeur de  $h$  identifiée est très proche dans les deux cas considérés. La détermination expérimentale  $h$  ou son calcul à partir d'une expression analytique ou d'un calcul numérique sont particulièrement complexes. Pour discuter cette valeur, on peut utiliser comme points de comparaison d'autres valeurs de  $h$  déterminées par identification inverse dans la littérature sur le comportement au feu des matériaux composites. Cain *et al.* ont identifié un coefficient de convection variant entre 8 et 12 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup> [184], tandis que Biasi *et al.* considèrent un coefficient de convection de 5 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup> pour leurs simulations [28]. Le fait que la valeur identifiée soit plus faible que dans la littérature peut être lié à l'utilisation du montage anti-flambement qui peut limiter fortement les échanges thermiques par convection avec l'extérieur.

Les champs de températures simulés et expérimentaux sont comparés dans la Figure 4.10.

Afin de tester la validité des propriétés matériaux identifiées, la moyenne des écarts entre les températures expérimentales et numériques est calculée pour l'ensemble des points ayant servi à l'identification (Tableau 4.5).

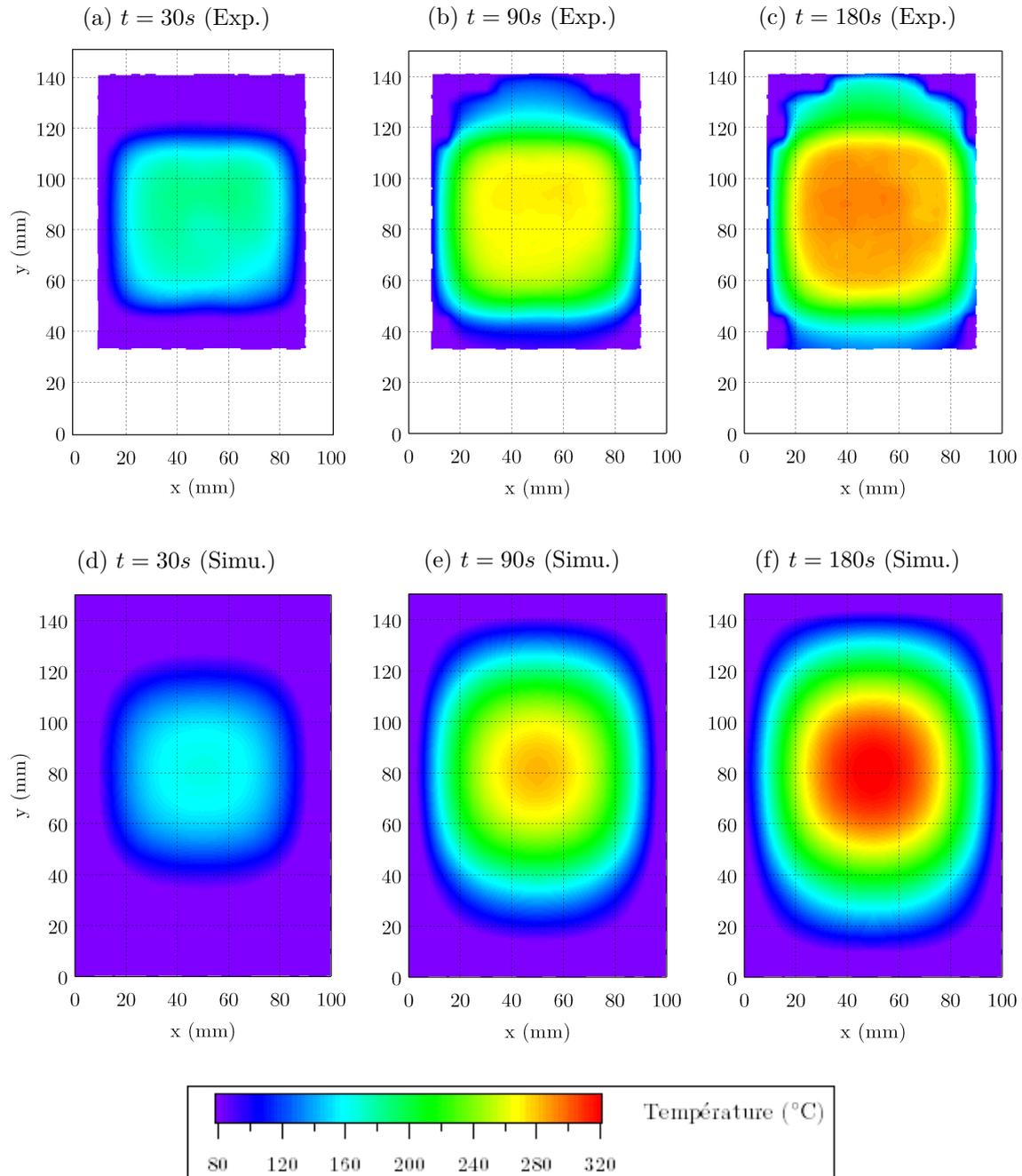


FIGURE 4.10. – Champs de températures en face arrière. Valeurs expérimentales et numériques (paramètres utilisés issus de l'identification à  $30 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ )

Étant donné le faible écart entre les deux jeux de paramètres identifiés, les écarts de température sont du même ordre de grandeur dans les 2 cas. Les plus faibles écarts observés en

TABLE 4.5. – Écart moyen de température entre simulation et expérience avec les paramètres identifiés à l'échelle macroscopique

	Face avant	Face arrière ( $\pm$ écart-type)
<i>Identification 1 flux</i>		
30 kW.m <sup>-2</sup>	1	20 $\pm$ 8
40 kW.m <sup>-2</sup>	7	22 $\pm$ 9
50 kW.m <sup>-2</sup>	6	23 $\pm$ 5
<i>Identification 3 flux</i>		
30 kW.m <sup>-2</sup>	4	19 $\pm$ 8
40 kW.m <sup>-2</sup>	5	21 $\pm$ 9
50 kW.m <sup>-2</sup>	3	22 $\pm$ 6

face avant sont liés au poids accordé à la fonction sélective calculée au point d'identification en face avant. L'identification simultanée sur 3 flux entraîne moins de dispersion sur les écarts en face avant pour les 3 flux.

Comme l'identification sur 3 flux s'appuie sur plus de données expérimentales, et les écarts de températures avec les valeurs expérimentales étant légèrement plus faibles, la valeur de  $h = 2,8 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  (issue du second jeu de paramètres) est retenue pour l'identification à l'échelle mésoscopique.

### 4.3.2. Échelle mésoscopique

Ainsi qu'évoqué dans le Paragraphe 4.2.3, l'identification à l'échelle mésoscopique se déroule en 3 étapes :

- Identification des propriétés de conduction axiale des torons,
- Identification du coefficient de conductivité radiale des torons à  $T_0$ ,
- Identification des autres coefficients de conductivité thermique.

#### 4.3.2.1. Identification $\lambda_t^{ax}(T)$

Puisque la conduction thermique axiale d'un toron est pilotée par la conductivité axiale des fibres élémentaires de carbone (104,5 W.m<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup> [207]), elle peut être estimée à partir d'une loi des mélanges linéaire appliquée aux deux constituants du toron :

$$\lambda_t^{ax}(T_0) = V_f \lambda_f^{ax}(T_0) + V_m \lambda_m(T_0) \approx V_f \lambda_f^{ax}(T_0) \quad (4.11)$$

En considérant que les torons présentent une fraction volumique de fibres  $V_f$  de 83,3% (valeur calculée à partir du logiciel Texgen), l'expression (4.11) donne  $\lambda_t^{ax}(T_0) = 87,0 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

En reprenant une hypothèse souvent admise dans la littérature qui stipule que la conductivité thermique dans une direction d'orthotropie dans le plan du stratifié dépend principalement de la conductivité thermique des fibres dans cette direction (hypothèse acceptable dans le cas des fibres de carbone qui possèdent une conductivité thermique axiale très élevée par rapports aux matrices polymères), on peut estimer que l'augmentation de la conductivité thermique dans le plan du stratifié est uniquement liée à l'augmentation de la conductivité axiale du toron. Dès lors, on propose de poser :

$$a_t^r = a_c^p \frac{\lambda_t^r(T_0)}{\lambda_c^p(T_0)} \quad (4.12)$$

En considérant les paramètres issus de l'identification macroscopique, on trouve  $a_t^r = 0,114 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ .

#### 4.3.2.2. Identification de $\lambda_t^r(T_0)$

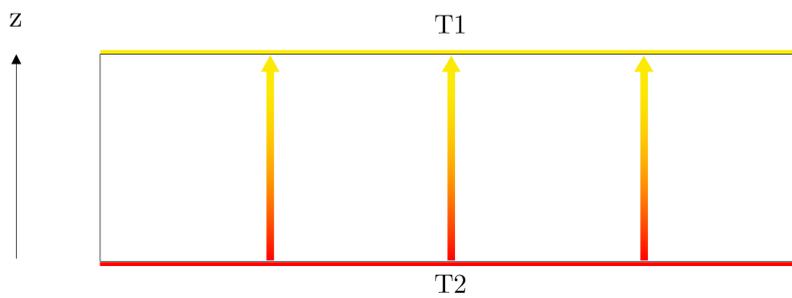


FIGURE 4.11. – Problème simulé pour l'identification de  $\lambda_t^r(T_0)$

Afin d'identifier  $\lambda_t^r(T_0)$ , considérons le problème thermique décrit Figure 4.11. Les températures  $T_1$  et  $T_2$  (avec  $T_2 > T_1$ ) sont respectivement appliquées sur les faces supérieure et inférieure d'un volume présentant un coefficient de conductivité thermique  $\lambda_c^z$  dans la direction  $Oz$ . Un flux thermique s'établit alors de la face chaude vers la face froide. Lorsque le régime permanent est atteint, le flux thermique moyen dans l'épaisseur  $q_c^z$  moyen peut être exprimé grâce à la loi de Fourier :

$$q_{c\text{moyen}}^z = -\lambda_c^z(T_2 - T_1) \quad (4.13)$$

Si on applique ce problème au stratifié C/PPS quasi-isotrope, dont le coefficient de conductivité macroscopique dans l'épaisseur a été mesuré expérimentalement (Tableau 2.5), et en considérant  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 21^\circ\text{C}$ , on obtient  $q_c^z$  moyen = 0,492 W.m<sup>-1</sup>.

Puisque  $\lambda_m(T_0)$  a aussi été mesurée expérimentalement (Tableau 2.5), on peut déterminer  $\lambda_t^r(T_0)$  en utilisant un procédé d'identification qui simule le problème décrit Figure 4.11 sur le volume élémentaire de stratifié.  $\lambda_t^r(T_0)$  est modifié par l'algorithme d'identification jusqu'à ce que le flux thermique moyen dans l'épaisseur soit égal à celui calculé par l'équation (4.13).

Cette homogénéisation inverse est illustrée dans la Figure 4.12. La flux  $q_z$  est moyenné sur tout le volume élémentaire (Figure 4.12a). La valeur de conductivité radiale des torons finalement identifiée avec cette technique est  $\lambda_t^r(T_0)=1,11 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

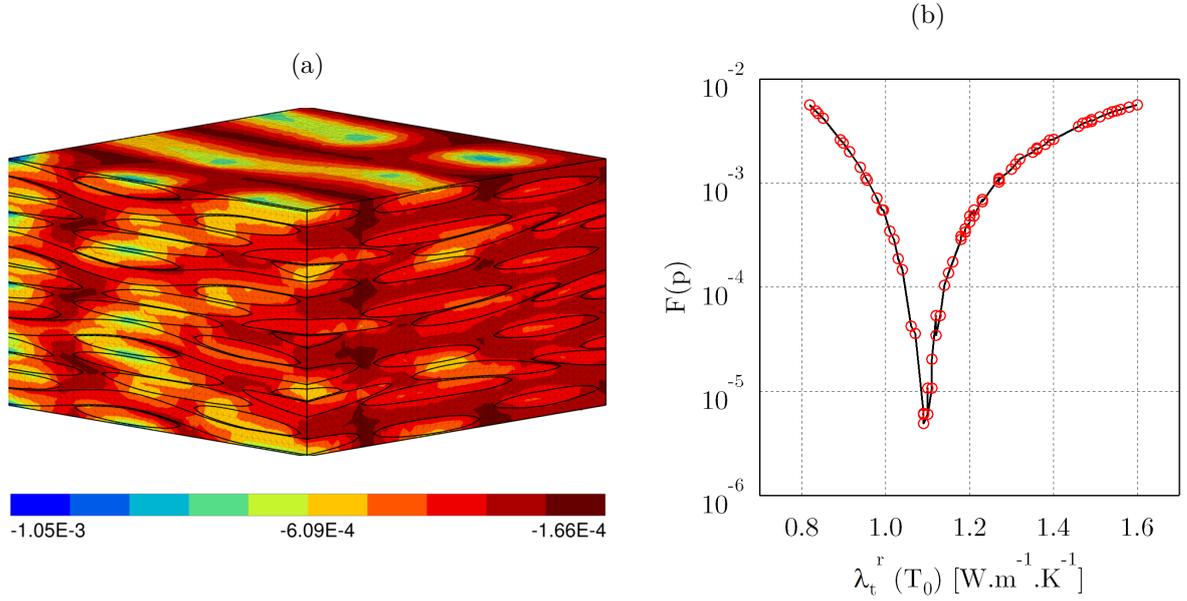


FIGURE 4.12. – (a) Champ de flux thermique  $q_z$  (en  $\text{W.mm}^{-1}$ ) (b) Évolution de la fonction sélective avec  $\lambda_t^r(T_0)$

Afin de discuter cette valeur, on peut l'utiliser pour calculer une valeur théorique de la conductivité  $\lambda_c^z(T_0)$  et la comparer avec la valeur expérimentale ( $0,492 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Dans les approches classiques d'homogénéisation, les bornes de Voigt (modèle parallèle, Équation (4.14)) et Reuss (modèle série, Équation (4.15)) permettent de définir un intervalle dans lequel se situe la propriété homogénéisée  $P$  à partir des propriétés  $P_i$  de ses  $n$  constituants et de leur fractions volumiques  $\phi_i$ .

$$P = \sum_{i=0}^n \phi_i P_i \quad (4.14)$$

$$\frac{1}{P} = \sum_{i=0}^n \frac{\phi_i}{P_i} \quad (4.15)$$

En considérant la valeur de  $\lambda_t^r(T_0)$  identifiée, les bornes de Voigt et Reuss valent respectivement  $0,45$  et  $0,76 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . L'intervalle contient bien la valeur expérimentale de  $\lambda_c^z$  à température ambiante, qui est très proche de la borne inférieure. Cette proximité peut s'expliquer du fait que la conduction de la chaleur dans la direction verticale s'effectue alternativement dans un toron et dans la matrice et s'apparente dès lors plus à un modèle en série qu'un modèle en parallèle (qui représenterait quant à lui plutôt une conduction de la chaleur parallèlement dans la matrice et les torons).

### 4.3.2.3. Identification des autres coefficients de conductivité thermique

De la même façon qu'à l'échelle macroscopique, l'identification des propriétés matériaux est réalisée de deux façons : en s'appuyant uniquement sur les températures mesurées lors d'une exposition à  $30 \text{ kW.m}^{-2}$  ou simultanément pour les 3 flux thermiques. Les paramètres obtenus avec ces deux identifications sont présentés dans le Tableau 4.6.

TABLE 4.6. – Paramètres identifiés à l'échelle mésoscopique

Paramètres	Identification 1 flux	Identification 3 flux
$a_m(T_g)$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ )	$1,2.10^{-3}$	$9,9.10^{-4}$
$a_m(T_f)$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ )	$-1,2.10^{-3}$	$-1,3.10^{-3}$
$a_m(T_{d,o})$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ )	$-4,1.10^{-4}$	$-2,2.10^{-4}$
$a_t^r(T_g)$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ )	$2,2.10^{-3}$	$8,7.10^{-4}$
$a_t^r(T_f)$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ )	$-1,6.10^{-3}$	$-1,9.10^{-3}$
$a_t^r(T_{d,o})$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ )	$-2,0.10^{-3}$	$-1,6.10^{-2}$

Ces paramètres sont utilisés afin de simuler la réponse thermique du volume élémentaire supposé au centre de la plaque (Figure 4.13). Malgré la prise en compte d'une modification de la conductivité thermique lors de la fusion, le modèle ne permet pas de reproduire le ralentissement de l'évolution de la température lié à la fusion. Bien que les valeurs des coefficients identifiés puissent être discutées, ces écarts semblent plutôt liés à des erreurs sur les capacités thermiques apparentes des constituants. On peut notamment mettre en cause l'utilisation d'une loi des mélanges linéaire inverse pour estimer la capacité thermique apparente (et donc indirectement l'enthalpie de fusion) du toron, sachant que la présence de fibre peut avoir une influence sur la fusion de la matrice.

Comme à l'échelle macroscopique, la moyenne des écarts entre les courbes expérimentales et numériques est calculée afin de discuter la validité des paramètres<sup>7</sup> (Tableau 4.7). Ces valeurs doivent être considérées avec précaution car la moyenne est calculée sur un nombre différent de points pour chaque flux ( $23$  à  $30 \text{ kW.m}^{-2}$ ,  $10$  à  $40 \text{ kW.m}^{-2}$  et  $7$  à  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ ).

TABLE 4.7. – Écart moyen de température entre simulation et expérience ( $\pm$  écart-type) avec les paramètres identifiés à l'échelle mésoscopique

	Face avant	Face arrière
<i>Identification 1 flux</i>		
$30 \text{ kW.m}^{-2}$	$19 \pm 6$	$18 \pm 6$
$40 \text{ kW.m}^{-2}$	$26 \pm 16$	$15 \pm 9$
$50 \text{ kW.m}^{-2}$	$17 \pm 16$	$18 \pm 11$
<i>Identification 3 flux</i>		
$30 \text{ kW.m}^{-2}$	$23 \pm 6$	$15 \pm 7$
$40 \text{ kW.m}^{-2}$	$22 \pm 13$	$16 \pm 8$
$50 \text{ kW.m}^{-2}$	$17 \pm 12$	$22 \pm 10$

7. Pour  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ , le point expérimental à  $t = 5 \text{ s}$  est omis car aberrant

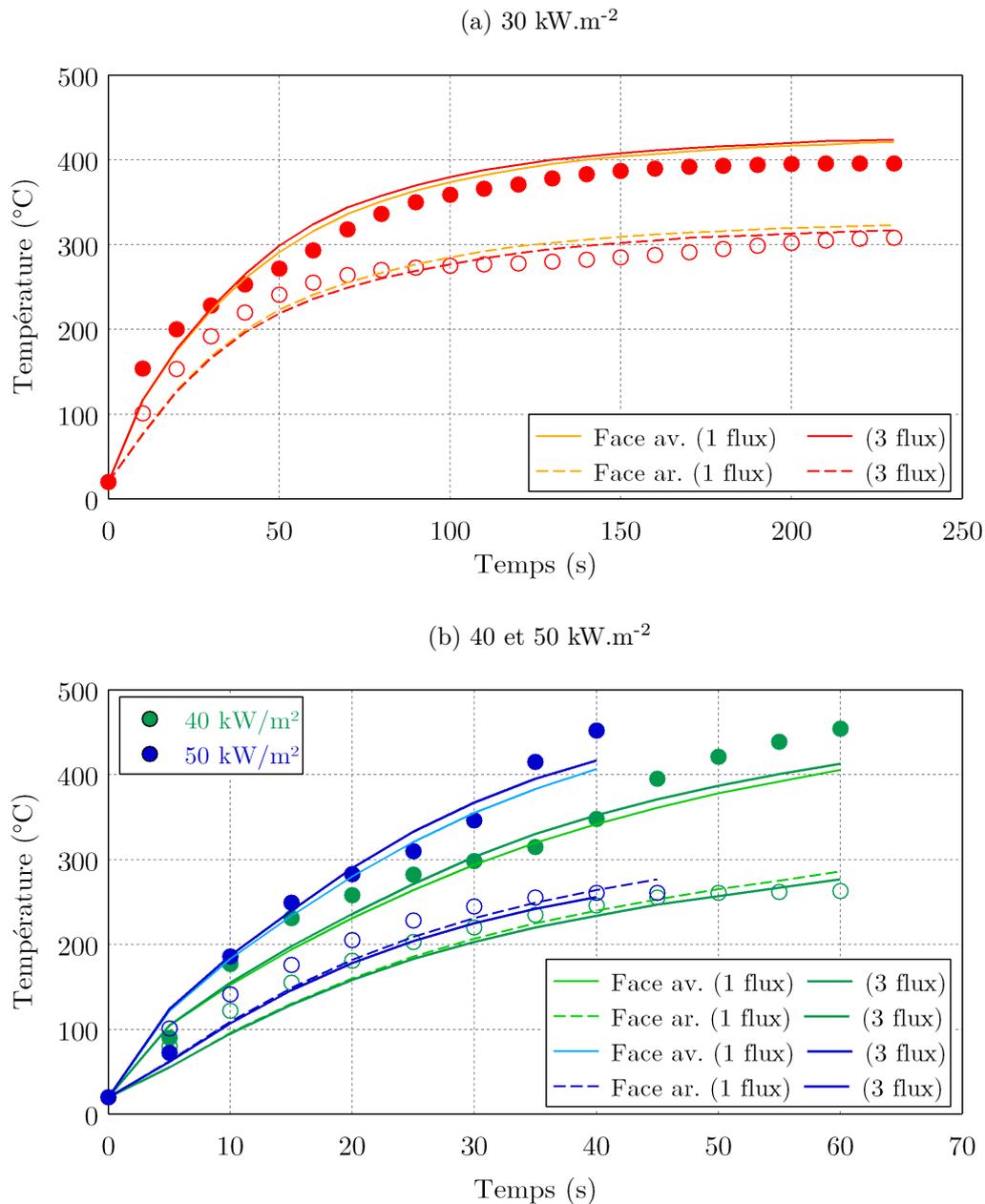


FIGURE 4.13. – Comparaison des courbes expérimentales de température avec les courbes simulées à l’aide des paramètres présentés dans le Tableau 4.6

Dans le cas de l’identification basée sur une seule expérience (30 kW.m<sup>-2</sup>), c’est naturellement avec cette condition de chargement thermique que la simulation reproduit le mieux l’expérience. Lorsque les flux de 40 et 50 kW.m<sup>-2</sup> sont considérés, les températures simulées présentent un écart croissant avec les résultats expérimentaux lorsque la température augmente. Ceci se traduit par une augmentation de l’écart-type<sup>8</sup> de la différence

8. Contrairement à l’échelle macroscopique (Tableau 4.5), la comparaison est réalisée sur un seul point en face arrière. L’écart-type ne traduit donc pas la dispersion des écarts moyens pour les 30 points de

$|T_{sim} - T_{exp}|$  par rapport à  $30 \text{ kW.m}^{-2}$ . Ce phénomène est lié à des différences notables dans la réponse thermique à  $30 \text{ kW.m}^{-2}$  par rapport aux flux plus élevés. Dans le premier cas, la température d'équilibre est relativement proche du palier de température induit par la fusion de la matrice. Cette observation explique une augmentation plus lente de la température après fusion et sur une plus faible plage de température que pour les deux autres flux (Figure 3.11). Bien que le modèle ne parvienne pas à reproduire la forme exacte de la courbe de température, l'algorithme identifie des paramètres qui minimisent les écarts entre la réponse simulée et cette forme de courbe expérimentale. Dès lors, ces paramètres ne permettent pas de simuler correctement l'augmentation rapide de la température après le palier pour les flux plus élevés que  $30 \text{ kW.m}^{-2}$ .

Si la prise en compte des deux autres conditions expérimentales permet d'améliorer légèrement le caractère prédictif de la simulation (en face avant seulement<sup>9</sup>), les mêmes constats que pour l'identification sur une seule expérience peuvent être dressés. En effet, avec une durée de 230 secondes considérée pour l'identification à  $30 \text{ kW.m}^{-2}$  contre 60 et 40 secondes pour les réponses à 40 et  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ , les paramètres identifiés restent largement influencés par la première des 3 conditions expérimentales étudiées.

Ces résultats montrent qu'une des limites majeures de la méthode d'identification présentée ici provient de la difficulté à reproduire le palier de température liée à la fusion locale de la matrice.

### 4.3.3. Discussion

Une des hypothèses majeures posées pour l'identification des paramètres thermiques est que la réponse thermique d'un volume élémentaire représentant un quart de Volume Élémentaire Représentatif (VER) était comparable à celle du VER dès lors que les taux de fibre dans chaque direction et dans chaque pli sont les mêmes que dans le VER. Le choix de réaliser l'identification sur un volume plus petit que le VER est justifiable par la nécessité de réduire le temps de simulation sur chaque itération du processus d'identification, sachant que ce processus complet peut demander plusieurs centaines d'itérations.

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, les paramètres issus de l'identification à l'échelle mésoscopique sur 3 flux sont utilisés pour simuler la réponse thermique du volume élémentaire et d'un VER complet<sup>10</sup> exposés à un flux thermique de  $30 \text{ kW.m}^{-2}$  (Figure 4.14). Jusqu'à  $t = 60 \text{ s}$ , la réponse est identique dans les deux cas. Au-delà, l'augmentation de la température est légèrement plus lente dans le cas du VER, ce qui fait que l'écart avec la réponse expérimentale est aussi légèrement plus faible. Les différences de température ne pouvant provenir d'une différence dans les fractions volumiques des constituants, elles peuvent notamment être expliquées par des effets de bords dont l'influence diminue avec l'augmentation de la taille du volume d'étude. Le fait que la réponse simulée avec le VER entier permet d'améliorer le caractère prédictif du modèle par rapport à la

---

comparaison, mais l'écart-type de la différence  $|T_{sim} - T_{exp}|$  en un point.

9. Pour chaque réponse thermique simulée, une variation dans un sens de l'écart moyen en face avant s'accompagne toujours d'une variation dans l'autre sens en face arrière.

10. De nouvelles conditions aux limites sont calculées à partir des résultats à l'échelle macroscopique pour être appliquées sur les faces latérales de ce modèle géométrique plus grand.

simulation sur le quart de VER permet de vérifier une des conditions nécessaires de la validité de la méthode d'identification et des valeurs de paramètres qui en résultent.

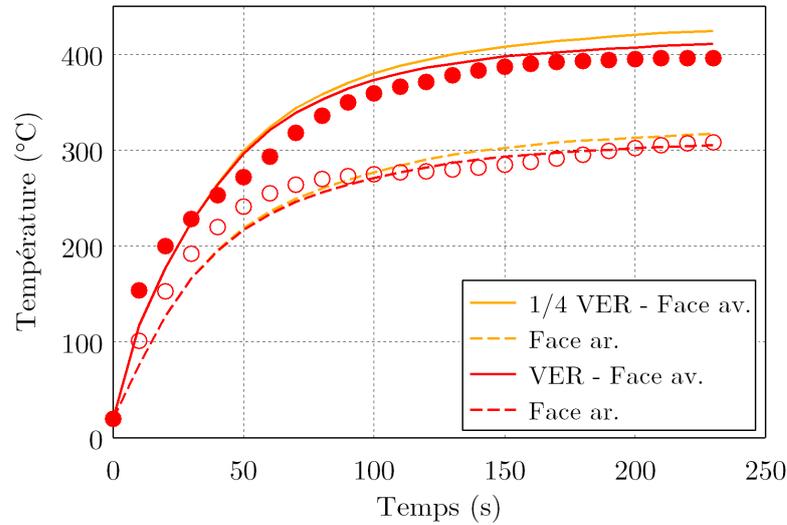


FIGURE 4.14. – Comparaison réponse thermique VER et 1/4 de VER (paramètres issus de l'identification sur 3 flux)

Intéressons nous plus en détail aux coefficients de conductivités identifiés et à leur évolution avec la température (Figure 4.15) :

- $\lambda_c^z(T_0)$  : Si on considère que la conduction thermique dans les directions d'orthotropie dans le plan du stratifié est pilotée par la conductivité thermique axiale des fibres dans cette direction ( $104,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ ) et sachant que la fraction volumique de fibre à  $0^\circ$  et  $90^\circ$  est de 14,3% chacune, on trouverait  $\lambda_c^z = 14,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ . Cette valeur est obtenue en faisant l'hypothèse de torons parfaitement droits. Elle serait plus faible en considérant des fibres ondulées (ce qui est le cas du matériau étudié). Ainsi, les valeurs identifiées pour  $\lambda_c^z$  ( $10,5$  et  $11,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) semblent réalistes.
- $a_t^{ax}(T_{d,o})$  : L'identification menée ici fournit une conductivité thermique du toron qui augmente de 56% sur une plage de  $430^\circ\text{C}$  (Figure 4.15b), ce qui correspond à une augmentation de 67% de la conductivité axiale de la fibre de carbone (puisque'on considère que la conductivité thermique axiale du toron est pilotée par celle des fibres élémentaires). Cette valeur est difficile à confronter à d'autres valeurs car peu d'études indiquant l'évolution de la conductivité thermique des fibres de carbone avec la température (sur ces plages de températures) sont disponibles. De plus, ces études montrent des évolutions très différentes d'une fibre à l'autre [83].
- $\lambda_t^r(T_0)$  : Valeur déjà discutée dans le Paragraphe 4.3.2.2
- $a_m$  et  $a_t^r$  : La prise en compte de différents coefficients pour modéliser l'évolution de  $\lambda_m$ ,  $\lambda_t^r$  et  $\lambda_c^z$  semble pertinente. Que ce soit pour la matrice, le toron ou le matériau composite (Figure 4.15c), le processus d'identification aboutit à une conductivité qui augmente jusqu'à  $T_g$  et diminue au-delà <sup>11</sup>. Puisque l'inflexion est observée pour une

11. Il faut préciser qu'aucune contrainte n'a été imposée sur le signe des coefficients directeurs lors des

température de transition de la matrice, elle peut être liée au changement de structure de la matrice à partir de cette température. En dessous de  $T_g$ , l'augmentation de  $\lambda$  est explicable à l'échelle atomique par les vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. Au-delà de  $T_g$ , on peut évoquer les travaux d'Eiermann (voir Paragraphe 1.2.2.1) qui montrent que la diminution de la conduction thermique est due à l'augmentation du volume spécifique du polymère et de l'espace entre atomes.

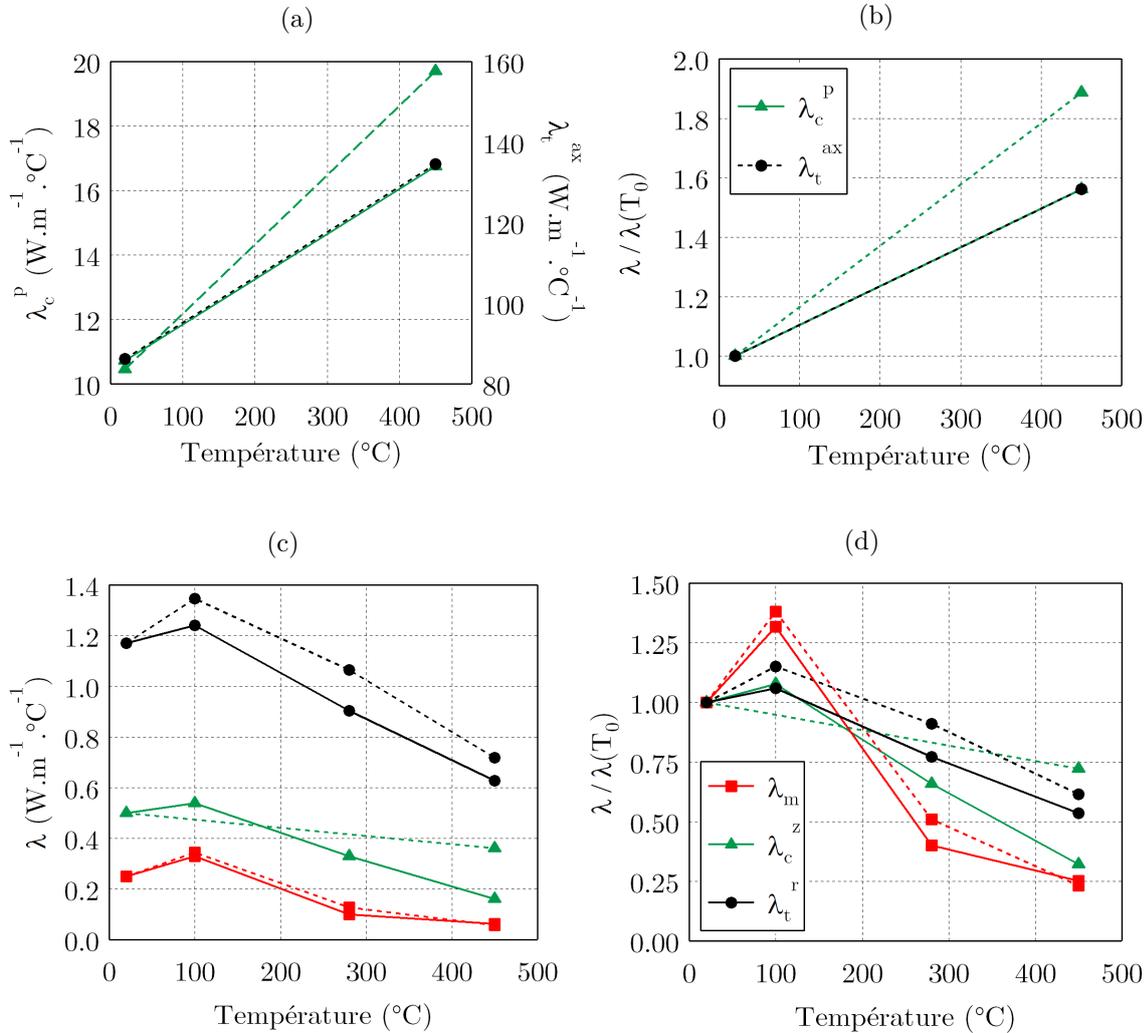


FIGURE 4.15. – Coefficients de conductivité thermique identifiés ((a) et (c)) et valeurs normalisées ((b) et (d)). Traits discontinus : Identification sur 1 flux.  
Traits continus : Identification sur 3 flux.

Puisque les propriétés homogénéisées identifiées permettent de traduire certains phénomènes physiques (tels que la diminution de la conduction thermique de  $\lambda_c^z$  après  $T_g$ ), il peut être intéressant d'observer à l'échelle mésoscopique ce que l'échelle macroscopique ne permet pas. Pour cela, l'évolution de la température dans l'épaisseur du stratifié au milieu

différentes identifications.

de la plaque homogène est comparée avec l'évolution, lui-même au centre de la plaque (Figure 4.16). A l'échelle macroscopique (homogène), la courbe  $T = f(z)$  est une courbe continue. A l'échelle mésoscopique (hétérogène), la courbe est discontinue et présente une alternance de paliers et de sauts de température. Les paliers sont observés dans les zones correspondant aux torons, où la conduction thermique est plus rapide que dans la matrice et où le gradient thermique est donc plus faible. Les sauts correspondent quant à eux aux zones où la matrice est présente, et dont la faible conductivité est la cause de gradients thermiques observés sur une faible distance.

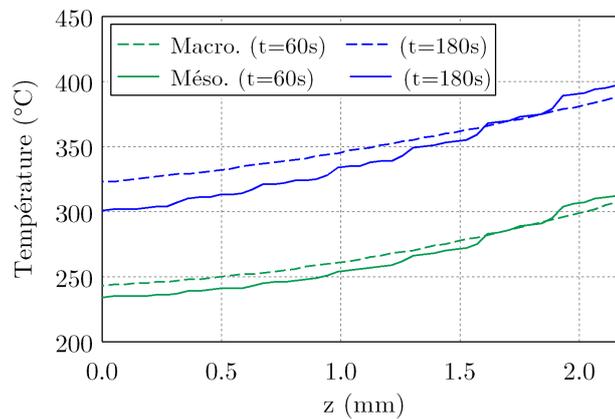


FIGURE 4.16. – Évolution de la température dans l'épaisseur - Échelle macro et méso

**Bilan** En résumé, l'étape (1) du développement d'un modèle permettant de simuler le comportement thermique d'un matériau composite à  $T < T_{d,o}$  (voir Paragraphe 4.1) a été réalisée. Un modèle de pyrolyse sous atmosphère inerte (étape (2)) a été proposé dans le Chapitre 2. Pour identifier les paramètres du matériau en décomposition, une approche similaire à celle proposée dans ce chapitre pourrait être mise en œuvre, en s'appuyant sur les propriétés avant décomposition (déjà déterminées). Pour cela, elle devrait être appliquée sur les courbes de température expérimentales à 40 et 50 kW.m<sup>-2</sup> en considérant en plus toute la partie de la réponse thermique pour laquelle  $T > T_{d,o}$ . La mise en œuvre d'une telle méthode serait plus complexe car l'apparition de porosités peut fortement perturber les transferts thermiques et induirait des erreurs si elle n'était pas prise en compte.

Une telle étape n'a pas été entreprise dans le cadre de cette thèse. Les bases d'un futur modèle thermo-mécanique sont posées ci-après.

## 4.4. Simulation du comportement thermo-mécanique en traction

### 4.4.1. Hypothèses et données d'entrée du modèle

Les propriétés thermiques du matériau ayant été déterminées pour  $T < T_{d,o}$ , on se limitera à l'étude du comportement thermo-mécanique pour de tels niveaux de température. Il est choisi de se focaliser sur des sollicitations en traction, car le comportement est dans ce

cas majoritairement piloté par les fibres. Dans cette situation, les phénomènes visqueux, dont les sièges sont essentiellement dans la matrice PPS, peuvent être raisonnablement négligés. Ceci permet, en première approche et afin d'analyser la pertinence d'une approche mésoscopique du comportement thermo-mécanique sous exposition thermique sévère, de considérer un comportement élastique linéaire pour chacun des constituants du composite. Les hypothèses principales adoptées pour poursuivre cet objectif sont résumées ainsi :

- Les torons présentent un comportement élastique orthotrope transverse,
- Les propriétés des torons n'évoluent pas avec la température,
- Les efforts sont suffisamment faibles pour rester dans le domaine de comportement élastique du matériau,
- Les phénomènes visqueux associés à la matrice PPS sont négligés,
- La matrice présente un comportement élastique isotrope linéaire avec une rigidité qui se dégrade en fonction de la température ; ceci fait l'objet des précisions ci-dessous.

La conséquence principale de ces hypothèses est que l'évolution de la rigidité longitudinale en traction du stratifié en fonction de la température est pilotée par la dégradation des propriétés élastiques de la matrice, qui va jouer un rôle majeur dans les transferts de charge au sein du matériau. Il importe donc que cette dégradation thermique soit correctement décrite par rapport à la physique. Les résultats d'une analyse DMA en flexion simple sur le PPS sont utilisés pour modéliser l'évolution du module d'Young de la matrice (Figure 4.17). L'analyse DMA a été conduite jusqu'à 200°C uniquement, pour des raisons techniques.

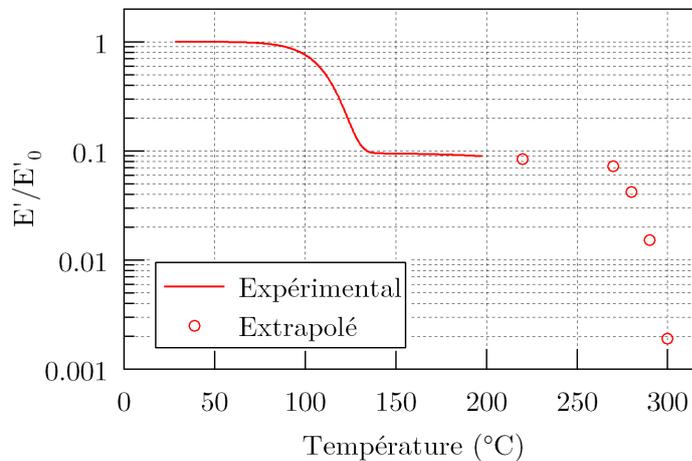


FIGURE 4.17. – Évolution du module de conservation normalisé de la matrice PPS mesurée par DMA en flexion simple ( $f = 1$  Hz)

Pour extrapoler le module de Young de la matrice pour les températures plus élevées, on utilise le modèle phénoménologique de Mahieux qui assimile les transitions de la matrice à des ruptures (de liaisons électrostatiques lors de la transition vitreuse et de liaisons secondaires lors de la fusion) qui peuvent être modélisées par des lois de Weibull [113] :

$$E(T) = (E_g - E_{rub}) \exp\left(-\left(\frac{T}{T_g}\right)^{m_v}\right) + E_{rub} \exp\left(-\left(\frac{T}{T_f}\right)^{m_f}\right) \quad (4.16)$$

$E_g$  et  $E_{rub}$  correspondent au module à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique,  $m_g$  et  $m_f$  à des paramètres de la loi de Weibull associés respectivement à la transition vitreuse et à la fusion de la matrice. Le paramètre  $m_g$  est identifié à l'aide d'un algorithme d'optimisation permettant de minimiser les écarts par rapport à la courbe de DMA. Pour le paramètre  $m_f$ , la valeur proposée par Mahieux pour le PPS est utilisée [114].

TABLE 4.8. – Résumé des paramètres de l'équation (4.16) utilisés pour modéliser le module de Young du PPS pur

Paramètre	Valeur
$E_g$ (MPa)	2620
$E_{rub}$ (MPa)	250
$T_g$ (°C)	96
$T_f$ (°C)	283
$m_g$	32
$m_f$	16

Une des approches classiques pour calculer les propriétés mécaniques du toron est de considérer qu'il possède les propriétés d'un pli unidirectionnel (UD) qui contiendrait la même fraction volumique de fibres. Les propriétés élastiques de ce matériau modèle (et donc du toron) peuvent être calculées à l'aide du modèle de Chamis <sup>12</sup> :

$$E_t^L = E_f^L V_f + E_m V_m \quad (4.17)$$

$$E_t^T = \frac{E_m}{1 - \sqrt{V_f} \left(1 - \frac{E_m}{E_f^T}\right)} \quad (4.18)$$

$$G_t^{LT} = \frac{G_m}{1 - \sqrt{V_f} \left(1 - \frac{G_m}{G_f^{LT}}\right)} \quad (4.19)$$

$$G_t^{TL} = \frac{G_m}{1 - \sqrt{V_f} \left(1 - \frac{G_m}{G_f^{TL}}\right)} \quad (4.20)$$

$$\nu_t^{LT} = \nu_f^{LR} V_f + \nu_m V_m \quad (4.21)$$

$$\nu_t^{TL} = \frac{E_T}{2G_t^{TL}} - 1 \quad (4.22)$$

Les propriétés à température ambiante de la matrice, des fibres élémentaires et du toron calculées avec le modèle de Chamis sont résumées dans les Tableaux 4.9 et 4.10.

---

12. Dans les équations qui suivent, les indices  $L$  et  $T$  indiquent les propriétés longitudinales et transverses d'un matériau orthotrope transverse

TABLE 4.9. – Propriétés mécaniques de la matrice à température ambiante [7]

Propriété	Valeur
$E_m$ (GPa)	2,6
$G_m$ (GPa)	1,0
$\nu$	0,36

TABLE 4.10. – Propriétés mécaniques de la fibre [206] et du toron (calculées à l'aide du modèle de Chamis)

Propriété	Fibre	Toron
$E^L$ (GPa)	231	193
$E^T$ (GPa)	28,0	15,0
$G^{LT}$ (GPa)	24,0	11,7
$G^{TL}$ (GPa)	10,7	7,5
$\nu^{LT}$ (GPa)	0,26	0,276
$\nu^{TL}$ (GPa)	0,30	0,015

La loi d'évolution du module d'Young de la matrice et les propriétés du toron étant connues, l'évolution de la rigidité longitudinale du stratifié peut être calculée à partir de la représentation mésoscopique du VER <sup>13</sup>. Pour cela, une déformation de traction  $\varepsilon_{11}^{imp}$  est imposée au VER dans la direction 1 de son repère d'orthotropie (voir Figure 4.18). Après application de cette déformation, celle-ci est maintenue constante tandis que la température du matériau est augmentée de façon incrémentale sur une plage de température allant de l'ambiante à 300°C (au-delà de cette température, les observations expérimentales ont montré que la rigidité longitudinale en traction n'évoluait plus jusqu'à  $T_{d,o}$ , voir Figure 2.23). À chaque instant, le champ de température est homogène et donc cette simulation peut-être considérée comme représentative des essais de traction menés en conditions isothermes avec le four à lampe et présentés dans la Section 2.2.2.1.

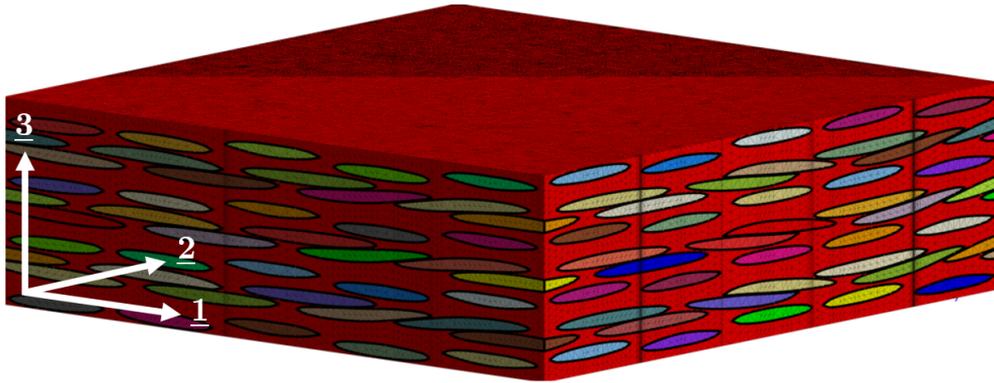


FIGURE 4.18. – Représentation du VER maillé et de son repère d'orthotropie (O,1,2,3)

13. Contrairement aux simulations thermiques, il est nécessaire de réaliser les simulations mécaniques sur un VER complet pour observer un comportement proche de celui du matériau à l'échelle macroscopique.

L'augmentation de la température s'accompagne d'une baisse de la rigidité de la matrice (qui va se traduire différemment dans les plis selon l'orientation des fibres) et donc d'une diminution de la contrainte longitudinale moyenne du VER. Le module de rigidité longitudinale apparente du composite à la température  $T$  est noté  $E_c^L(T)$ . Il est calculé à partir du champ de contrainte longitudinale  $\sigma_{11}$  moyenné sur le volume  $V$  du VER :

$$E_c^L(T) = \frac{\frac{1}{V} \int_V \sigma_{11}(T) dV}{\varepsilon_{11}^{imp}} \quad (4.23)$$

Afin d'estimer en première approche la validité du modèle, on peut comparer la valeur de  $E_c^L$  (46,1 GPa) à température ambiante avec une mesure expérimentale obtenue sur le même stratifié (42,0 GPa [7]). L'écart d'environ 10% entre les deux valeurs peut être lié d'une part, à des incertitudes sur les propriétés des constituants et d'autre part, aux hypothèses simplificatrices du modèle.

L'évolution de  $E_c^L(T)$  en fonction de la température est présentée Figure 4.19a. L'évolution expérimentale de  $E_c^L$  avec la température est correctement reproduite jusqu'à 220°C avec les paramètres décrits dans le Tableau 4.8 (Simulation #1 dans la Figure 4.19a).

Entre 220 et 270°C, une chute importante de la rigidité longitudinale est observée expérimentalement, en lien avec la fusion de la matrice. Comme l'indiquent les mesures DSC (Figure 2.20), la fusion de la matrice a lieu entre 220°C et 295°C. La destruction des lamelles cristallines s'opère à une température qui dépend de leur taille, d'où une plage de fusion relativement large. Néanmoins, la forme du pic de fusion semble indiquer que la majeure partie des zones cristallines sont détruites entre 270 et 295°C. Une possible erreur expérimentale dans la température réelle du matériau par rapport à la température imposée (liée à la méthode de régulation du four à lampe) peut expliquer la chute précoce de rigidité observée expérimentalement. La simulation prévoit quant à elle une chute de rigidité à partir de 270°C, conformément à la température de chute de rigidité de la matrice qui a été introduite dans la simulation (Figure 4.17).

Une fois la température de 300°C atteinte (au-delà de laquelle la rigidité de la matrice est supposée constante), la matrice est dans son état fondu et la rigidité longitudinale du matériau composite se stabilise à 52% de sa valeur initiale contre 58% expérimentalement. Le modèle thermomécanique sur-estime donc légèrement la rigidité longitudinale à l'état ultime de dégradation des propriétés de la matrice. Cela peut être lié à nouveau aux hypothèses portées à la modélisation et en particulier à la valeur retenue du module d'Young de la matrice à l'état fondu. L'effet de cette valeur sur la rigidité longitudinale du VER a été étudié. Les résultats sont reportés sur la Figure 4.19b. Ainsi par exemple, on observe que la chute de 90% de la rigidité de la matrice se traduit par une diminution de 20% de la rigidité du stratifié. On constate par ailleurs que cette valeur du module d'Young de la matrice continue à agir de manière significative pour des valeurs très basses : en considérant une chute à 0,2% ou 0,002% (5 et 0,5 MPa) de la rigidité initiale, la baisse de rigidité du stratifié est de 52% ou 47%. Ceci indique que le modèle thermomécanique atteint ses limites de prédictibilité lorsque la matrice est à l'état fondu : la rigidité apparente du stratifié dépendra en effet du choix -artificiel car très difficile à déterminer de manière précise expérimentalement - de la valeur du module d'Young de la matrice à l'état fondu.

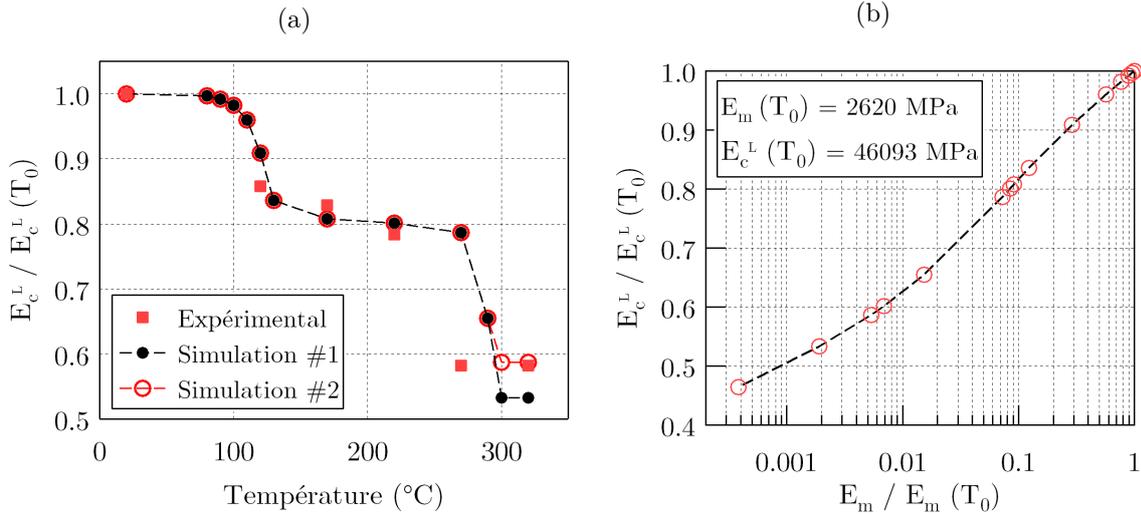


FIGURE 4.19. – (a) Comparaison du module de rigidité longitudinale apparente  $E_c^L$  simulé avec le module issu des essais de tractions isothermes (Figure 2.23). Pour la Simulation #1,  $E_m(T)$  est issu de l'équation 4.16 et de la Figure 4.17. Pour la Simulation #2,  $E_m$  est modifié en s'appuyant sur les résultats de la Figure 4.19b. (b) Module de rigidité longitudinale apparente du stratifié en fonction du module d'Young de la matrice

Néanmoins, la prédiction correcte de la chute de rigidité longitudinale du stratifié pourra permettre une estimation de la chute de rigidité des plis lors de la dégradation ainsi que la reprise des efforts lors d'une exposition à un flux rayonnant. Aussi, pour la suite des analyses, nous proposons de retenir la valeur de 13 MPa pour le module d'Young de la matrice à l'état fondu (soit 0,5% de sa rigidité initiale) qui comme le montre la Figure 4.19b permet d'obtenir une chute de rigidité longitudinale à 58% de sa valeur initiale, conformément à la mesure expérimentale. L'évolution de la rigidité du stratifié en fonction de la température est reportée dans la Figure 4.19a sous l'appellation Simulation #2. Ce choix du module d'Young de la matrice à l'état fondu n'affecte les prédictions que pour des températures supérieures ou égales à 300°C.

Le modèle ainsi construit est ensuite utilisé pour simuler le comportement du matériau lorsqu'il est soumis à un flux rayonnant.

#### 4.4.2. Simulation du comportement thermomécanique en traction combinée au flux thermique

Tandis que la section précédente présentait différentes simulations au cours desquelles la température du matériau est homogène, on s'intéresse ici à un chargement thermo-mécanique imposé proche des essais combinés du Chapitre 3 : un chargement mécanique de fluage combiné à un flux thermique.

Une contrainte de traction  $\sigma_{11}^{imp}$  de 60 MPa est imposée sur les faces de normales 1 du VER (Figure 4.18). Cette charge est imposée à la température ambiante puis maintenue

constante tandis que le flux thermique d'une densité surfacique de  $20 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$  est imposé sur la face supérieure du VER (de normale 3). Cette simulation vise à déterminer la variation de la rigidité de chaque pli en fonction de la température et par la suite, à comprendre l'évolution de la répartition des efforts entre les différents plis lors de leur dégradation thermique.

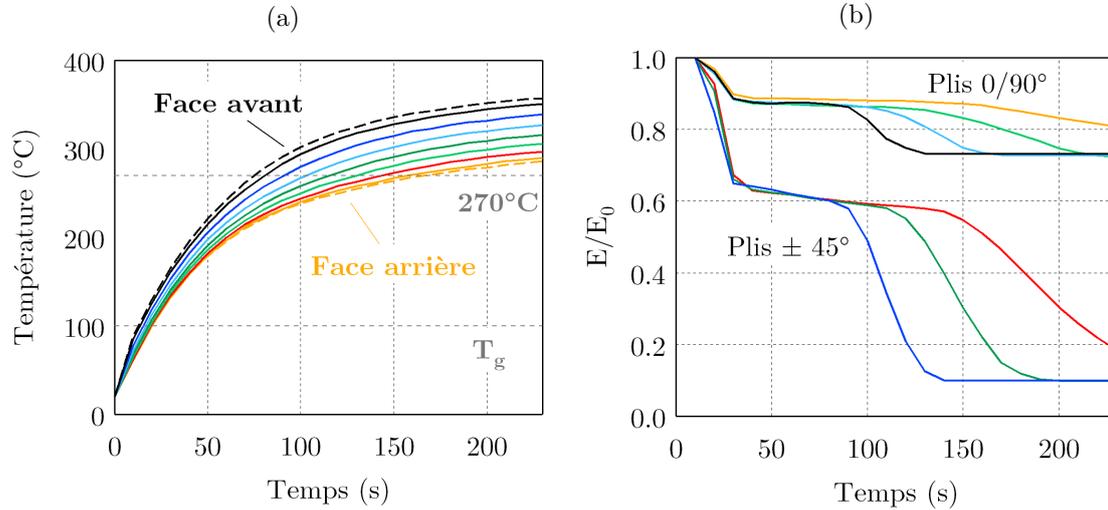


FIGURE 4.20. – (a) Évolution de la température moyenne en face avant, en face arrière et dans les 7 plis du stratifiés en fonction du temps ( $20 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ) (b) Évolution de rigidité longitudinale normalisée des différents plis du stratifié en fonction du temps pour une exposition à un flux de  $20 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$  (même code couleur que dans la Figure 4.20a)

L'évolution des températures moyennes en face exposée, en face arrière et dans les 7 plis du matériau est présentée Figure 4.20a. La température de transition vitreuse de la matrice ainsi que la température de  $270^\circ\text{C}$  (début du passage de l'état caoutchoutique à fluide de la matrice) y sont indiquées, car elles correspondent au début des chutes de rigidité du matériau composite associées aux transitions de la matrice.

La rigidité longitudinale apparente de chaque pli est calculée selon l'expression donnée à l'Équation (4.23), où  $V$  désigne le volume occupé par le pli considéré. Son évolution au cours du temps est présenté Figure 4.20b. La température de transition vitreuse est atteinte avec seulement quelques secondes d'écart entre face avant et face arrière : après 13 secondes d'exposition en face avant et 20 secondes en face arrière. En conséquence, la diminution de la rigidité longitudinale liée à la transition vitreuse est observée à peu près simultanément dans chaque pli du stratifié. Elle représente 37% de la rigidité initiale dans les plis composés de torons à  $\pm 45^\circ$  et 12% dans les plis orientés à  $0/90^\circ$ .

Pour illustrer ces différences entre les deux orientations de plis, le champ de contraintes longitudinales  $\sigma_{11}$  dans une section du VER est observé à deux instants (Figure 4.21) : juste après l'application de la charge ( $t = 10 \text{ s}$ ) et lorsque le matériau est entièrement ramolli mais pas fondu ( $t = 40 \text{ s}$ ). Ce sont les valeurs calculées aux points d'intégration du maillage qui sont représentées pour bien distinguer la matrice et les torons. Les torons alignés dans la direction de la charge (à  $0^\circ$ ) apparaissent comme supportant la plus forte

contrainte axiale. On remarque que pour les torons à 45°, la contrainte axiale chute de manière significative entre les états vitreux et ramolli de la matrice.

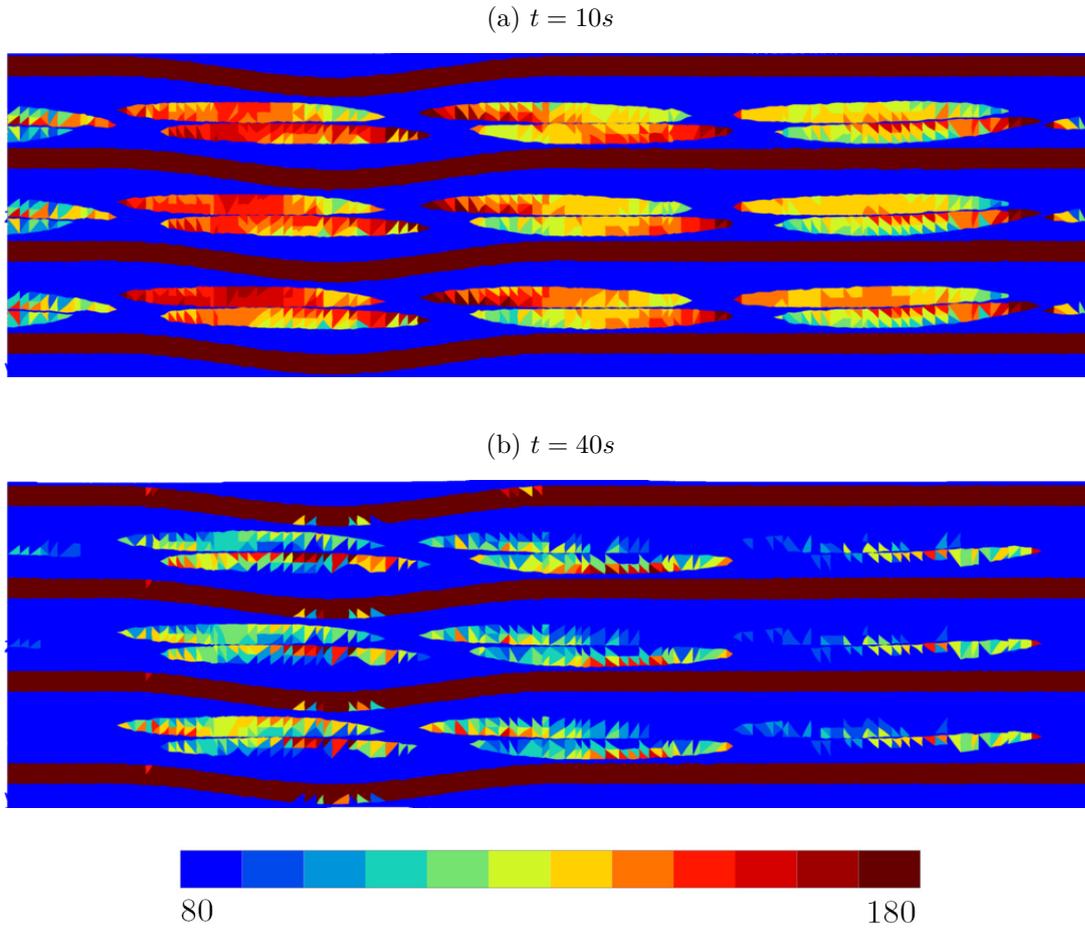


FIGURE 4.21. – Champs de contraintes longitudinales  $\sigma_{11}$  dans la section du VER (en MPa). Le flux de chaleur est appliqué sur la face supérieure et la contrainte de traction est appliquée dans la direction horizontale. Les valeurs représentées sont calculées au point d'intégration.

L'approche basée sur une chute de la rigidité de la matrice pour traduire le comportement du matériau composite à haute température montre ici une première limite en sous-estimant la baisse de rigidité des plis orientés à  $\pm 45^\circ$  lors de la transition vitreuse (mesurée à 67% expérimentalement [7]). La rigidité longitudinale macroscopique étant correctement estimée, la rigidité des plis orientés à  $0/90^\circ$  est donc surestimée.

La fusion intervient à des instants différents dans les plis (entre 75 et 170 secondes après le début de l'exposition thermique). La seconde diminution de rigidité s'opère donc de façon beaucoup plus graduelle dans l'épaisseur que lors de la transition vitreuse. Les plis orientés à  $\pm 45^\circ$  présentent une rigidité axiale résiduelle de 10% de la valeur initiale, contre 73% pour les plis orientés à  $0/90^\circ$ . Pour rappel, les analyses menées avec le four à lampe et en se basant sur la théorie des stratifiés (Paragraphe 2.2.2.1) ont mené aux résultats suivants : en considérant que les plis à  $\pm 45^\circ$  ne contribuent plus à la rigidité apparente du

composite lorsque la matrice est fondue, la rigidité longitudinale résiduelle des plis à  $0/90^\circ$  après fusion est estimée à 81% de sa valeur initiale. Cette analyse comparative demande à être approfondie en supposant, dans les calculs basés sur la théorie des stratifiés, que les plis à  $\pm 45^\circ$  ont une rigidité résiduelle de 10% de leur valeur initiale.

Ces données sur l'évolution de la rigidité sont utilisées afin d'étudier la réponse macroscopique du VER face à la sollicitation thermo-mécanique. L'évolution de la déformation axiale macroscopique au cours du temps est présentée Figure 4.22a. En suivant la même approche que celle proposée dans le Chapitre 3, on soustrait de la déformation longitudinale totale  $\varepsilon_{11}(t)$ , la déformation initiale induite par le chargement mécanique  $\varepsilon_{11}^0$  pour se focaliser uniquement sur la déformation induite par l'exposition au flux thermique. La réponse simulée du VER se décompose en 3 phases. La première augmentation de la déformation correspond à la période durant laquelle les plis subissent la transition vitreuse de la matrice. Vient ensuite une phase de palier qui correspond à la quasi-stagnation de la rigidité de la matrice entre  $T_g$  et  $T_f$ . Lorsque la température dépasse  $T_f$  dans le pli exposé au flux, la déformation augmente à nouveau. Cette évolution va se poursuivre au fur et à mesure que les plis vont successivement dépasser  $T_f$  puis se stabiliser lorsque tout le matériau aura dépassé  $300^\circ\text{C}$ , car au-delà les propriétés de la matrice n'évoluent plus.

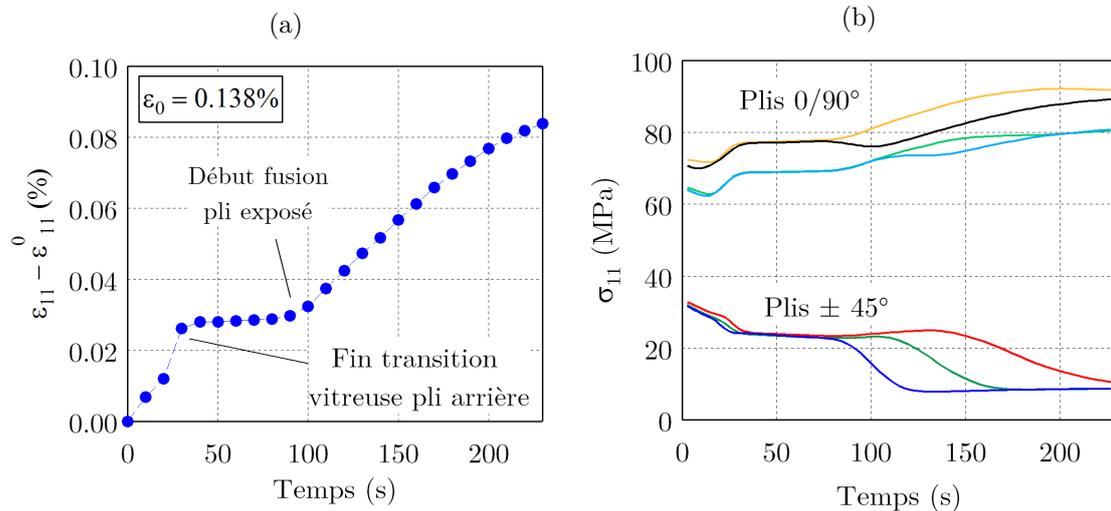


FIGURE 4.22. – Réponse thermo-mécanique du stratifié soumis à un flux de  $20 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}$  et à une charge de traction de  $60 \text{ MPa}$ . **(a)** Évolution de la déformation axiale (après déduction de la déformation induite par le chargement mécanique initial) **(b)** Évolution de la contrainte axiale dans les différents plis au cours du temps. Les plis sont identifiés avec le code couleur de la Figure 4.20a.

La Figure 4.22b montre la répartition des contraintes axiales moyennes dans les différents plis. Dans les plis à  $\pm 45^\circ$ , l'évolution des contraintes suit celle de la rigidité avec la température. Dans les plis à  $0/90^\circ$ , un phénomène inverse est généralement observé : dès lors que les plis à  $\pm 45^\circ$  ne peuvent plus supporter la charge mécanique, la contrainte axiale augmente dans les plis à  $0/90^\circ$ , malgré la diminution de leur rigidité. Toutefois, une compétition entre chute de rigidité (d'origine thermique) et reprise de l'effort peut s'opérer

dans certains cas. Pour le pli exposé au flux, orienté à  $0/90^\circ$  (en noir sur la Figure 4.20b), la contrainte axiale moyenne diminue lorsque la matrice fond car les autres plis à  $0^\circ$  sont suffisamment rigides pour supporter la charge résultant de la dégradation thermique du premier pli à  $\pm 45^\circ$  (courbe bleue marine). Lorsque le deuxième pli à  $\pm 45^\circ$  atteint sa température de fusion (courbe verte foncée), une partie de l'effort est reprise par le pli exposé, dans lequel la contrainte axiale augmente.

L'ensemble des hypothèses formulées n'autorise pas une description quantitativement exacte du comportement thermo-mécanique à de tels niveaux de température. En revanche, les résultats issus des simulations basées sur la baisse de la rigidité mécanique de la matrice avec la température et l'ondulation des torons, permettent d'illustrer certains phénomènes mésoscopiques en s'intéressant à l'évolution des champs de contraintes et de déformations longitudinales dans le VER au cours du temps. Ces résultats illustrent l'augmentation de la contrainte longitudinale dans les torons à  $0^\circ$  après la fusion des plis orientés à  $\pm 45^\circ$  (Figures 4.23a et 4.23b) ainsi que l'impact du tissage sur la localisation des déformations longitudinales. Celle-ci se situent dans les zones de chevauchements entre torons et sont d'autant plus marquées que la matrice a fondu (Figures 4.23c et 4.23d).

## 4.5. Conclusion

Des outils numériques visant à simuler la réponse thermique et thermo-mécanique d'un matériau composite stratifié soumis à un flux thermique ont été développés. Les simulations thermiques sont réalisées sur une plage de températures allant de l'ambiante à la température de décomposition de la matrice. L'objectif est d'appréhender par la modélisation multi-échelles les effets de l'exposition au feu sur la dégradation des propriétés à l'échelle de la mésostructure du stratifié. Les conséquences de cette dégradation sur le comportement mécanique du stratifié exposé à un flux thermique ont ensuite été analysées jusqu'à la température de fusion de la matrice ( $300^\circ\text{C}$ ).

Pour pouvoir mener les analyses à cette échelle mésoscopique, de nombreuses propriétés du matériau doivent être identifiées ainsi que leurs variations en fonction de la température, particulièrement lors de la transition vitreuse et de la fusion de la matrice. Une méthodologie d'identification a donc été développée. Une succession d'identifications combinant l'échelle macroscopique et l'échelle mésoscopique est menée (de façon à minimiser les effets de compensations les paramètres identifiés) en prenant comme référence différents résultats expérimentaux issus de cette étude (Chapitre 3). Compte tenu du nombre élevé de paramètres à identifier, le processus d'identification est réalisé à l'aide d'un algorithme génétique.

Les simulations thermiques nécessaires à l'identification sont dans un premier temps basées sur l'échelle macroscopique de représentation du composite. À cette échelle, le matériau est considéré comme homogène et orthotrope. Cette modélisation est utilisée pour analyser les transferts thermiques moyens lors de l'exposition d'une plaque à un flux thermique. Cela permet de déduire l'ensemble des conditions aux limites d'origine thermique au niveau d'un volume élémentaire situé au centre de la plaque : rayonnement, convection en face arrière (non exposée) et flux de chaleur au travers des faces du volume le séparant du reste de la plaque.

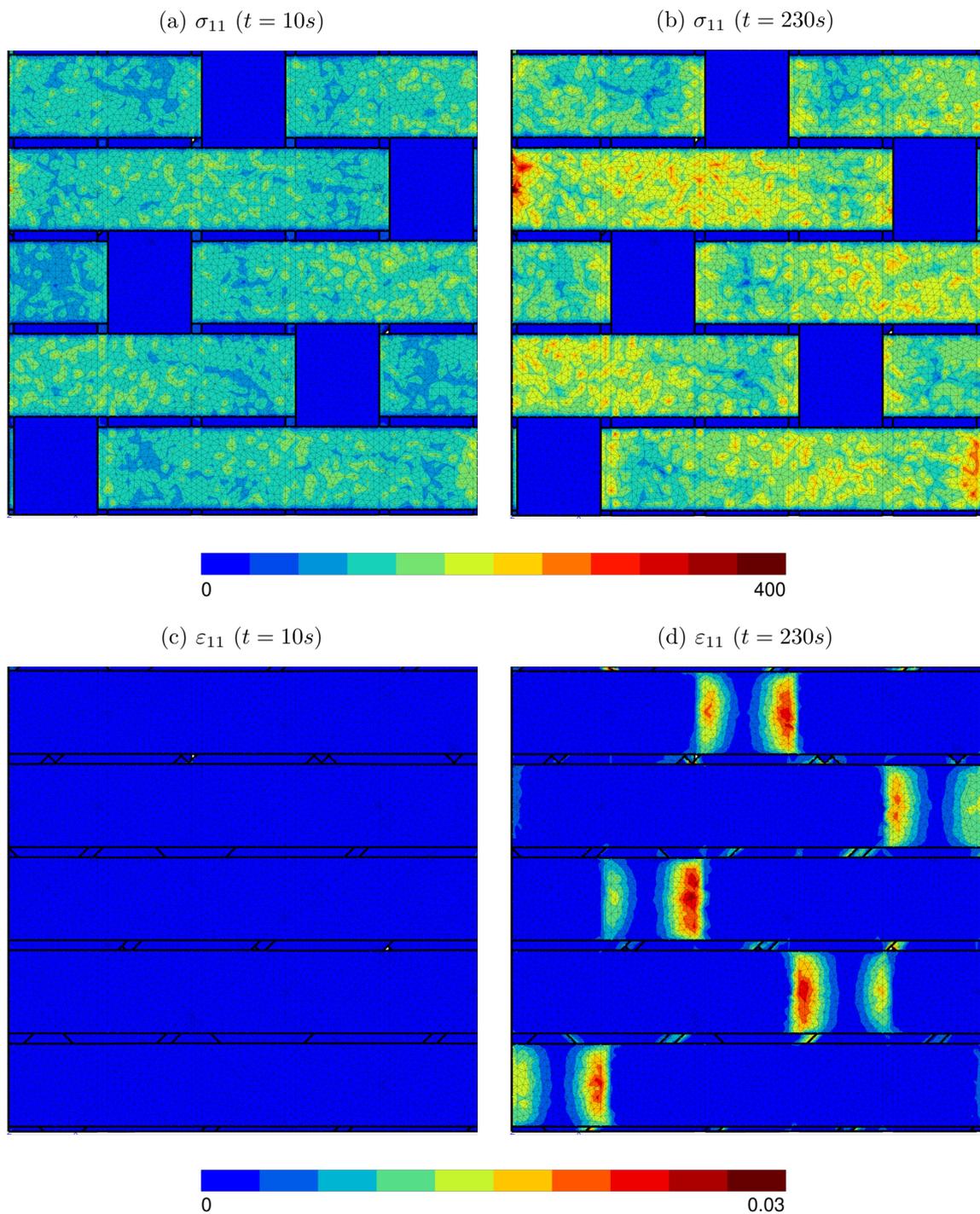


FIGURE 4.23. – (a) et (b) : Champs de contraintes  $\sigma_{11}$  dans le pli exposé au flux thermique (en MPa)

(c) et (d) : Champs de déformations  $\varepsilon_{11}$  dans les torons orientés à  $0^\circ$  du pli exposé au flux thermique. Les zones de localisation des déformations correspondent aux zones de chevauchement des torons longitudinaux et transversaux, où l'angle d'ondulation des torons est maximal

La suite de l'identification est réalisée sur ce volume élémentaire (représentant un quart de Volume Élémentaire Représentatif) avec une représentation des constituants à l'échelle mésoscopique : la matrice et les torons sont représentés explicitement et considérés comme deux matériaux homogènes aux propriétés distinctes. Le choix de cette échelle de modélisation est motivé d'une part, par les transferts thermiques particuliers qui s'opèrent du fait des propriétés de conduction différentes de la matrice et des torons, et d'autre part, par la nécessité de considérer la mésostructure pour simuler correctement le comportement mécanique d'un matériau fortement anisotrope et hétérogène.

Parmi les résultats de cette identification, on peut citer le fait que les coefficients de conductivité thermique identifiés permettent de reproduire l'évolution des courbes  $\lambda = f(T)$  de la matrice, du toron et du composite dans l'épaisseur à  $T = T_g$ , dont la forme particulière est induite par l'augmentation du volume spécifique au passage de la transition vitreuse de la matrice. La méthode d'identification développée présente l'intérêt d'être facilement applicable à tous types de stratifiés. On peut également envisager de l'étendre pour rendre compte du comportement d'un matériau au-delà de sa température de décomposition (*c.f.* le chapitre de conclusion).

Les analyses numériques ont été poursuivies sur le comportement thermo-mécanique en considérant un couplage faible entre thermique et élasticité sur le VER. L'objectif principal est d'analyser les capacités prédictives et le caractère opérationnel d'une approche simple basée sur la mésostructure et sur la dégradation des propriétés élastiques de la matrice. Pour cela la variation du module d'Young de la matrice en fonction de la température a été mesurée par DMA jusqu'à 200°C, puis modélisée jusqu'à la fusion complète de la matrice grâce à un modèle proposé par Mahieux [113]. Par confrontation aux mesures expérimentales effectuées dans cette étude (Section 2.2.2.1), le modèle a démontré sa capacité à reproduire correctement la dégradation de la rigidité longitudinale du stratifié jusqu'à la température de fusion de la matrice, avec cependant des différences sur la température à laquelle est observée la chute de rigidité entre l'état caoutchoutique et fluide de la matrice.

Pour finir, le modèle a été appliqué dans le cas d'un essai de fluage en traction combiné à un flux de chaleur. La dégradation de la rigidité des différents plis et les mécanismes de reprise d'effort résultants ont pu être discutés. En l'état, il faut rester prudent sur les capacités et les limites de ce modèle. Il constitue cependant une base solide pour développer un modèle plus prédictif sur une large gamme de température et pour rendre compte de différents types de chargements combinés.



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

### Conclusions

Depuis une dizaine d'années et dans le cadre de projet collaboratifs (projet TOUPIE avec la société Safran Nacelles par exemple), l'étude du comportement à haute température des matériaux composites à matrice thermoplastique est une des thématiques importantes de l'équipe de mécanique des matériaux du Groupe de Physique des Matériaux [7, 8, 11]. Dans le domaine de l'aéronautique, la connaissance du comportement au feu des matériaux composites à matrice thermoplastique est moins riche que pour les composites à matrice thermosable. Cela constitue un frein à leur développement dans des applications structurelles. En effet, les normes de sécurité du secteur nécessitent de garantir certaines propriétés du matériau durant une période plus ou moins longue (qui dépend de son application), afin d'assurer la sécurité des passagers. Parmi les pré-requis à l'utilisation dans un avion on peut citer la capacité à contenir un feu, l'émission la plus faible possible de fumées toxiques ou encore la résistance mécanique.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité du projet Carnot DECOLLE (développement d'un banc d'essais pour l'étude du comportement mécanique lors d'une exposition à un flux thermique), mené en 2015. Les principaux résultats issus de cette thèse sont résumés ici.

Suite à l'étude bibliographique (Chapitre 1), trois axes principaux d'études ont été abordés :

- Influence de la température sur le comportement d'un stratifié C/PPS et de ses constituants (Chapitre 2),
- Comportement du matériau composite soumis à des sollicitations thermo-mécaniques combinées (Chapitre 3),
- Simulation numérique du comportement thermo-mécanique du matériau soumis à un flux thermique (Chapitre 4).

Comprendre l'évolution de l'état de décomposition d'un matériau soumis à des conditions critiques est nécessaire à la compréhension de l'évolution de ses propriétés. Ainsi, le Chapitre 2 commence par l'étude de la décomposition thermique du PPS et du C/PPS.

Pour rendre compte de l'influence des différentes sollicitations thermiques subies par un matériau exposé à un flux thermique, la décomposition thermique a été caractérisée expérimentalement lors d'une élévation de température à vitesse constante et dans des conditions isothermes par TGA. Néanmoins, les profils de températures  $T = f(t)$  dans un matériau exposé à un flux thermique dépendent fortement de la position par rapport à la surface exposée et de l'intensité du flux. Face à cette problématique, des modèles capables de prédire l'évolution de la décomposition thermique en fonction de la température ou du temps ont été proposés. Pour cela les approches modélistiques et isoconversionnelles ont été considérées. La seconde partie du chapitre portait sur l'évolution des propriétés physiques et du comportement mécanique en traction en fonction de la température. Contrairement aux composites à matrices thermodurcissables, le C/PPS est composé d'une matrice qui peut fondre, ce qui se traduit par une altération des propriétés mécaniques. Les mécanismes d'endommagement propres aux composites à matrice thermoplastique et les conséquences du changement d'état de la matrice sur le comportement en fluage ont été mis en évidence.

À partir de la connaissance de l'état et du comportement du matériau en fonction de la température qui a été établie dans le premier chapitre, le deuxième chapitre étudie le comportement du matériau lors de sollicitations couplées. Afin d'étudier le comportement en service d'une pièce chargée mécaniquement soumise à la chaleur d'un incendie, l'élément chauffant d'un calorimètre à cône est utilisé pour imposer un flux thermique à des éprouvettes sollicitées en fluage. Les essais réalisés en traction ont montré l'existence d'une contrainte seuil. En dessous de ce seuil, la rupture intervient rapidement par rupture transverse de torons longitudinaux dans les plis arrières du stratifié. Au-delà de ce seuil, l'oxydation devient le mécanisme d'endommagement principal et entraîne la décohésion du réseau fibreux et la rupture individuelle des fibres élémentaires. En compression, le comportement du matériau est fortement influencé par la réponse mécanique de la matrice et d'autres mécanismes d'endommagement (micro-flambement) et de rupture (formation de bandes de flambement) sont observés. En fluage, la réponse mécanique peut être divisée en 3 phases, au cours desquelles la valeur de la déformation axiale résulte de la compétition entre des mécanismes thermiques (dilatation, décomposition thermique) et mécaniques (dégradation thermique, fluage et micro-flambement). L'influence de chacun de ses mécanismes sur la réponse globale dépend de la contrainte de fluage et de l'intensité du flux thermique. Afin de quantifier cette influence, les déformations d'origine thermique ont été mesurées au cours d'essais consistant à imposer un flux thermique sans chargement mécanique. À partir de ces informations, les déformations d'origine mécanique sont estimées, ainsi qu'un facteur d'endommagement macroscopique basé sur le module sécant. Ce facteur d'endommagement permet notamment de déterminer si l'endommagement du matériau provient majoritairement de mécanismes d'origine visqueuse (associés à la matrice PPS) ou du micro-flambement des fibres. En compression, la contrainte de fluage et l'intensité du flux thermique affectent fortement le mode de ruine du stratifié. Cette influence a été étudiée à travers l'observation *post mortem* de tranches d'éprouvettes.

Le dernier chapitre était consacré au développement d'outils numériques afin de simuler la réponse thermo-mécanique de matériaux composites soumis à un chargement combiné. L'étude est restreinte au comportement correspondant à des températures inférieures à la température de décomposition de la matrice. Pour simuler ce comportement, différentes propriétés (capacité thermique, conductivité thermique, émissivité) et paramètres (coefficient de convection) et leur évolution avec la température doivent être déterminés. Cer-

tains paramètres sont déterminés à partir des essais présentés dans les Chapitres 2 et 3. Les paramètres restants sont obtenus par une méthode d'identification inverse basée sur un algorithme génétique. Afin d'obtenir des propriétés matériaux ayant un sens physique, les paramètres ne sont pas identifiés simultanément mais en plusieurs étapes. La première s'appuie sur un modèle macroscopiques homogène afin d'identifier le coefficient de convection. Les étapes suivantes, qui visent à déterminer les propriétés des torons et de la matrice, utilisent un modèle mésoscopique dans lequel les constituants sont représentés explicitement. Les paramètres identifiés supposent une évolution de  $\lambda_m$  croissante jusqu'à  $T_g$ , puis décroissante pour des températures plus élevées. Un tel comportement a déjà été mis en évidence expérimentalement pour certaines matrices polymères, ce qui permet d'apporter une première validation de l'approche développée. Grâce à ce modèle, la réponse thermique peut être simulée jusqu'à  $T_{d,o}$  pour n'importe quel flux thermique. Un modèle thermo-mécanique simplifié, dans lequel la perte de rigidité est associée à la dégradation thermique de la matrice (mesurée par DMA) est ensuite proposé. Lors d'une sollicitation en traction fluage sous un flux thermique, la réponse du matériau est simulée en utilisant les propriétés thermiques identifiées précédemment. À l'échelle des plis, on peut notamment apprécier l'influence de la diminution de la rigidité sur la reprise de l'effort par les plis à  $0/90^\circ$  lorsque la matrice des plis à  $\pm 45^\circ$  fond. À l'échelle des constituants, le modèle permet également de quantifier la concentration des contraintes dans les torons parallèles à la sollicitation, ainsi que la localisation des déformations dans les zones de chevauchement des torons longitudinaux et transversaux.

## Perspectives

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont permis d'améliorer la compréhension du comportement thermo-mécanique d'un matériau composite tissé à matrice thermoplastique dans des conditions critiques en température. De nombreuses questions restent ouvertes et différentes pistes d'amélioration peuvent être proposées.

L'étude du comportement en traction a révélé l'importance que pouvait revêtir les phénomènes d'oxydation sur le comportement mécanique d'un stratifié en traction. Il serait donc nécessaire d'étudier plus en détail la décomposition sous air. L'utilisation de méthodes isoconversionnelles analogues à celles proposées pour une décomposition sous atmosphère neutre permettrait de développer un modèle de pyrolyse sous air. La connaissance du degré de décomposition sous air en fonction du temps pourrait permettre d'identifier à partir de quel avancement de l'oxydation les torons ne peuvent plus supporter d'effort mécanique lors d'une sollicitation de type fluage en traction.

La modélisation de la pyrolyse proposée pour une atmosphère non oxydante, et donc applicable à la décomposition dans l'épaisseur du matériau (ou en surface dans le cas de flammes non oxydantes), peut aussi être améliorée. Sous sa forme actuelle, le modèle développé pour rendre compte de la décomposition anisotherme est capable de prédire la décomposition dans le cas d'une augmentation de la température à vitesse croissante, ce qui n'est pas représentatif des conditions réelles. Vyazovkin *et al.* ont proposé une méthode pour étendre la prédiction du degré de pyrolyse  $\alpha$  à une rampe quelconque de température [208]. Pour cela, la méthode décrite par l'Équation (2.21) (basée initialement sur l'équation (2.3) qui

suppose une évolution linéaire de la température au cours du temps) a été étendue à une évolution quelconque de la température. Au lieu de considérer une intégrale "température"  $I(E_\alpha, T)$ , une intégrale "température-temps"  $J(E, T(t))$  est définie<sup>14</sup> :

$$J(E, T(t)) = \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{RT(t)}\right) dt \quad (4.24)$$

À partir de la mesure de  $\alpha$  pour différents évolutions de températures  $T_i(t)$ ,  $E_\alpha$  est identifié en minimisant la fonction :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J(E_\alpha, T_i(t_\alpha))}{J(E_\alpha, T_j(t_\alpha))} \quad (4.25)$$

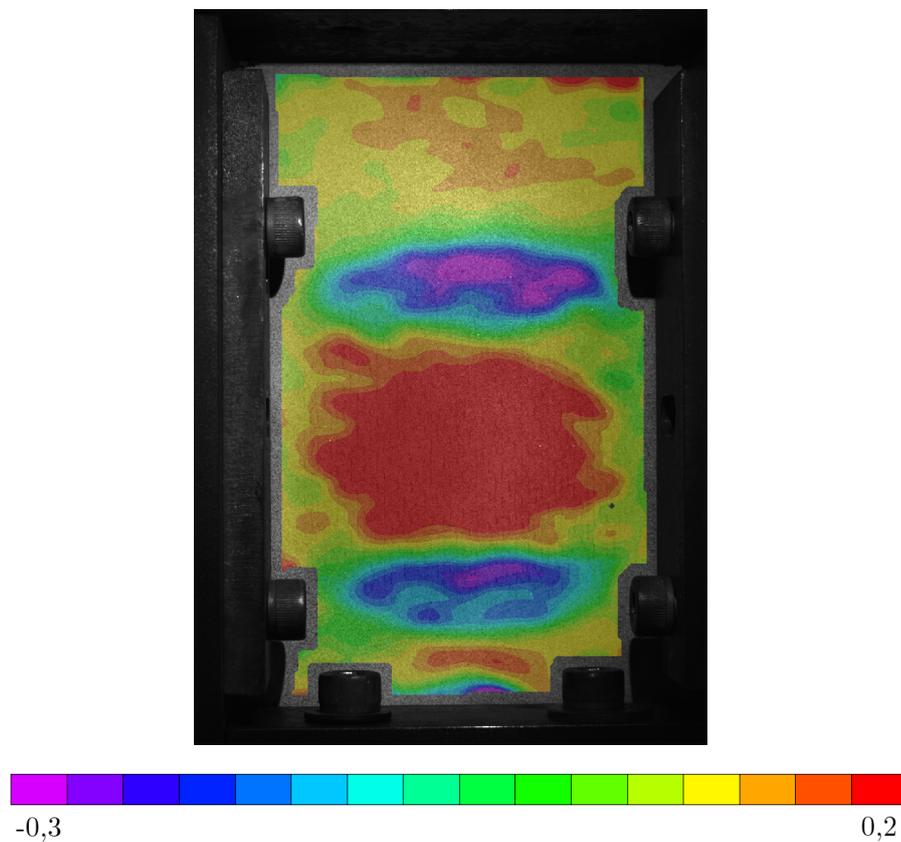


FIGURE F. – Champs de déformation axiale (en %) sur la face arrière d'un stratifié quasi-isotrope C/PPS après 120 secondes d'exposition à un flux thermique de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$

Lors d'essais combinés, les forts gradients de température en surface (voir Figure 4.10) et dans l'épaisseur entraînent à un instant donné la superposition de différents mécanismes de déformation selon la position considérée dans la plaque. Or, la diversité des informations

14. La méthode pour la calculer est décrite dans [209].

ne peut être pleinement exploitée par l'étude seule de la réponse macroscopique (qui est de plus influencée par le comportement des zones qui ne sont pas exposées au flux thermique).

Pour étudier plus précisément la réponse du matériau, et notamment les phénomènes de localisation résultant des forts gradients thermiques, l'utilisation de la corrélation d'images numérique (CIN) semble adaptée. Un exemple de résultat est proposé Figure F. La mesure des champs de déformations (en face arrière) ouvre en effet la voie vers une meilleure compréhension du comportement d'un matériau composite exposé à un flux thermique :

- Mesure précise du champ de déformation  $\varepsilon$ ,
- Possibilité de déterminer  $\varepsilon_{th}(T)$  (déformation thermique) en combinant les informations de la CIN et les champs de température expérimentaux,
- Calcul des coefficients de dilatation thermique du composite,
- Identification des coefficients de dilatation thermique des constituants,

On peut aussi évoquer des pistes d'amélioration pour le modèle thermo-mécanique utilisé pour les simulations, avec notamment son extension à des températures supérieures à la température de décomposition. Pour estimer une propriété  $P$  d'un matériau en cours de décomposition, certaines études considèrent une loi des mélanges entre la valeur de la propriété du matériau vierge et celle du matériau décomposée, le tout pondéré par le degré de pyrolyse  $\alpha$  [210] :

$$P(\alpha) = \alpha P_{charbon} + (1 - \alpha) P_{matrice} \quad (4.26)$$

Cette formulation pourrait être utilisée pour mettre en place une nouvelle étape d'identification analogue à celle décrite avant décomposition. Sans introduire de façon explicite ce nouveau constituant dans le modèle mésoscopique, la matrice serait remplacée par un matériau homogène dont chaque propriété serait formulée en fonction de  $\alpha$  comme dans l'équation (4.26) (avec  $P_{matrice}$  les propriétés déjà identifiés et  $P_{charbon}$  les propriétés en cours d'identification). Chaque pas de calcul de la simulation thermique est alors réalisé par étapes successives :

- (1) Calcul du champs de température (Figure Ga),
- (2) Calcul du degré de pyrolyse dans chaque élément à partir d'un modèle de pyrolyse (Figure Gb),
- (3) Calcul des propriétés du matériau en cours de décomposition pour le pas de calcul suivant.

De manière plus générale, les simulations thermo-mécaniques doivent être étendues à des lois de comportement tenant compte de la sensibilité au taux de chargement, a minima la visco-élasticité, et au formalisme en grandes déformations, de telle sorte à bien représenter les déformations locales élevées induites par la dégradation des propriétés.

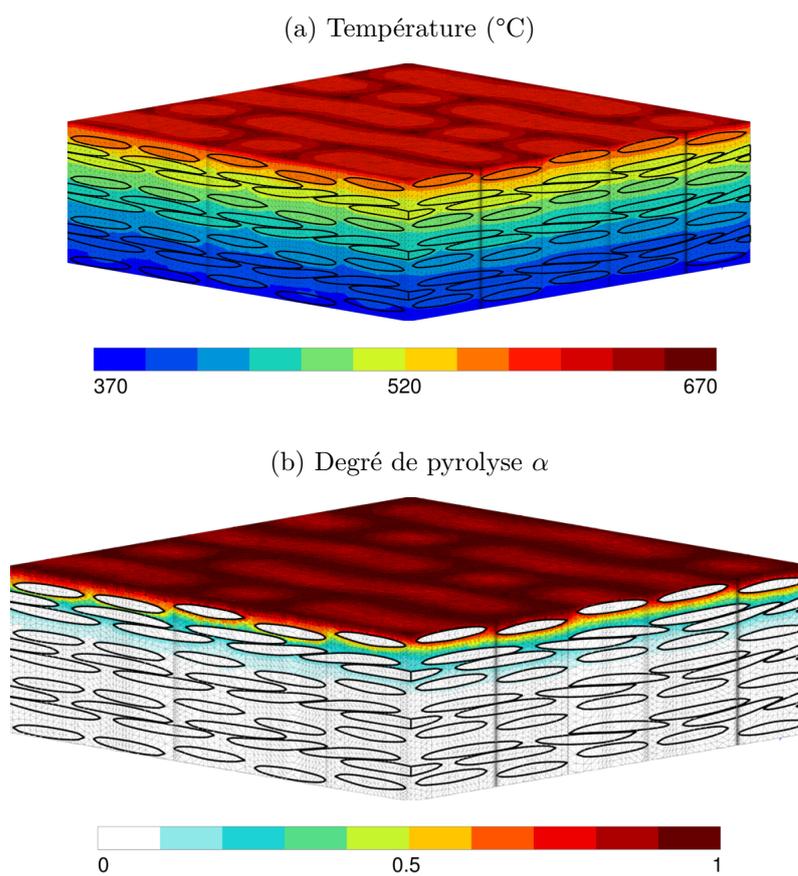


FIGURE G. – Exemple de champs de températures et du degré de pyrolyse dans un matériau composite stratifié tissé en cours de décomposition

# ANNEXE A

## ENDOMMAGEMENT ET RUPTURE DES MATÉRIAUX COMPOSITES

La rupture d'un matériau composite résulte de la combinaison de différents mécanismes élémentaires d'endommagement : rupture des fibres, fissuration de la matrice ou rupture de l'interface fibre-matrice. La rupture des fibres intervient lorsque la contrainte (ou la déformation) dans la fibre atteint la contrainte (ou la déformation) à rupture en traction de cette dernière. Le type de fissuration de la matrice dépend quant à lui de l'état de contrainte. Si c'est la contrainte à rupture en traction qui est d'abord atteinte, la matrice est fissurée transversalement. Si c'est la contrainte à rupture en cisaillement  $\tau_m$ , il y a alors fissuration longitudinale de la matrice, qualifiée de *splitting* lorsqu'elle a lieu à l'interface fibre-matrice. Ce dernier ne peut avoir lieu que lorsque la contrainte en cisaillement de l'interface est supérieure à  $\tau_m$ . Dans le cas contraire, on observe une décohésion de l'interface fibre-matrice.

### A.1. Rupture dans les composites unidirectionnels

**Traction longitudinale** L'amorce de la rupture dans un composite UD soumis à une traction longitudinale se produit par rupture des fibres lorsque l'allongement à rupture des fibres est plus faible que celui de la matrice (ce qui est généralement le cas dans les composites à base de fibres de carbone). Une fois initiée, la propagation de la rupture va dépendre de nombreux paramètres, au premier rang duquel la résistance de l'interface fibre-matrice [1]. Si elle est élevée, la concentration de contrainte en bout de fissure va induire une propagation transverse de la fissure avec une rupture alternée des fibres et de la matrice, donnant lieu à une réponse élastique fragile. Si l'interface est peu résistante, la propagation de la fissure se fait par rupture transverse de la matrice et décohésion de l'interface sans que les fibres rompent. En aval de la fissure, l'ouverture de cette dernière surcontraint les fibres et entraînent finalement leur rupture, mais pas forcément au niveau de la surface de rupture. S'ensuit alors un phénomène de déchaussement des fibres (*pull-out*), à l'origine de fibres nues facilement observables sur le faciès de rupture.

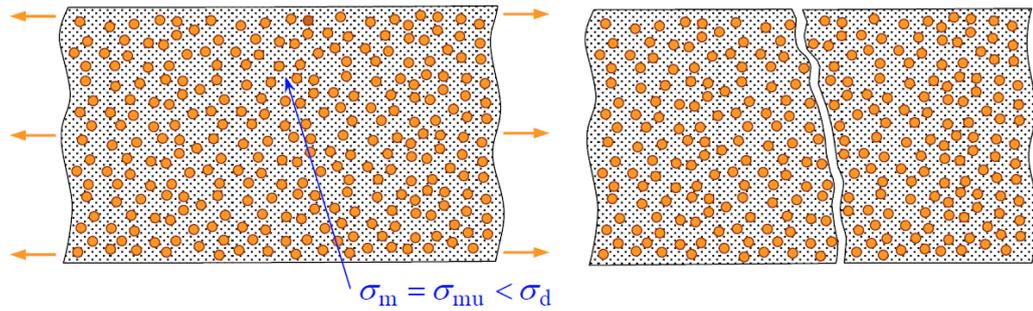


FIGURE A.1. – Rupture d'un composite UD lors d'une sollicitation transverse [1]

**Traction transversale** A l'inverse d'une traction longitudinale, la rupture lors d'une sollicitation transverse est initiée par la fissuration longitudinale de la matrice ou par décohésion de l'interface fibre-matrice (selon laquelle des deux possèdent la plus haute contrainte à rupture en traction).

**Compression** La rupture en compression dans des composites UD peut prendre trois formes : la formation d'une bande de flambement plastique (*kinking*), du *splitting* ou une rupture par cisaillement des fibres (Figure A.2). Le premier mécanisme est le plus répandu dans les matériaux composites. Il consiste en la formation d'une bande le long de laquelle les fibres flambent localement avec la plastification de la matrice. Le second peut intervenir lorsque l'interface fibre-matrice est faible et que des contraintes transverses liées à des différences de coefficient de Poisson favorisent la fissuration longitudinale [211].

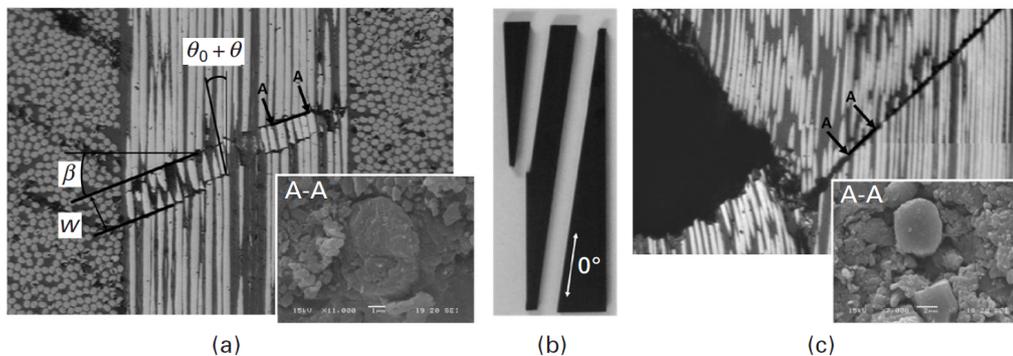


FIGURE A.2. – Rupture d'un composite UD en compression (a) Bande de flambement plastique (b) Splitting (c) Rupture de fibres par cisaillement [212]

## A.2. Rupture dans les stratifiés à plis unidirectionnels

En plus des mécanismes élémentaires d'endommagement décrits précédemment, un mécanisme supplémentaire existe dans les composites stratifiés : la fissuration interlaminaire qui aboutit au délaminage, soit une séparation entre les plis.

Dans les stratifiés composés de plis UD, on observe généralement une combinaison des phénomènes décrits précédemment pour les composites UD.

Dans un stratifié à plis croisés  $[0^\circ, 90^\circ]_n$  soumis à une sollicitation de type traction (dans la direction  $0^\circ$ ), la rupture s'initie perpendiculairement à la direction de sollicitation dans les plis à  $90^\circ$ , par une fissuration matricielle ou la décohésion à l'interface fibre-matrice. Sous charge croissante, la densité de fissures augmente jusqu'à atteindre saturation, moment à partir duquel s'initie en pointe de fissures la fissuration interlaminaire. Cette dernière va se propager jusqu'à rupture transverse de la matrice et des fibres dans les plis à  $0^\circ$ .

### A.3. Rupture dans les stratifiés à plis tissés

Les plis tissés possèdent la particularité de présenter des zones de chevauchement entre fibres perpendiculaires, caractérisées par un angle de chevauchement (*crimp angle*), autour desquelles se trouvent des zones riches en matrice (Figure A.3).

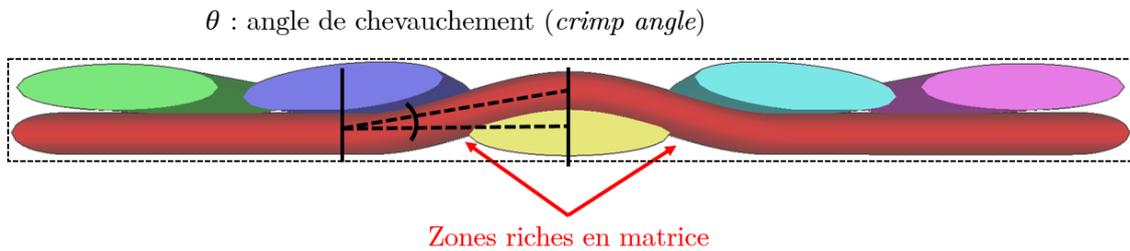


FIGURE A.3. – Représentation d'un pli tissé

Lors d'une traction sur un tissé  $[0^\circ, 90^\circ]$ , l'endommagement s'initie au travers de fissures intra-torons transversaux et de décohésion fibre/matrice dans les torons transversaux. Cette dernière apparaît en premier lieu dans les zones de chevauchement des torons, à cause de l'effort de flexion qu'exercent les torons longitudinaux sur les torons transverses. Ces deux premiers phénomènes sont caractérisés par un début de non-linéarité sur la courbe contrainte déformation [195]. Des ruptures de torons longitudinaux peuvent alors être observées localement en front de fissure. Comme pour les stratifiés UD, la ruine d'un stratifié tissé en traction intervient finalement par la rupture des fibres à  $0^\circ$ . La particularité des tissés est leur meilleure résistance à la fissuration longitudinale de la matrice et au *splitting* grâce aux torons transversaux qui freinent leur propagation.

Pour un tissé  $[\pm 45^\circ]$ , un réseau de micro-fissures se propagent le long des torons sens chaîne et trame. Une fois ce réseau ayant atteint les bords libres du stratifié, un délaminage s'initie et se généralise, entraînant la ruine du stratifié [213].



## RÉFÉRENCES

- [1] J.-M. BERTHELOT : *Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures*. Lavoisier, Paris, 2005. [12](#), [195](#), [196](#)
- [2] S. BENSAÏD : *Contribution à la caractérisation et à la modélisation électromagnétique des matériaux composites anisotropes*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2006. [13](#)
- [3] S. DERMARKAR : Matériaux composites à matrice métallique. *Techniques de l'ingénieur*, 1990. [13](#)
- [4] P. COMBETTE et I. ERNOULT : *Physique des polymères*. Enseignement des sciences. Hermann, Paris, 2005. [14](#), [15](#), [46](#)
- [5] C.-C. M. MA, H.-C. HSIA, W.-L. LIU et J.-T. HU : Thermal and rheological properties of poly(phenylene sulfide) and poly(ether etherketone) resins and composites. *Polymer Composites*, 8(4):256–264, 1987. [16](#), [46](#)
- [6] J. GEIBEL et J. LELAND : Polymers Containing Sulfur, Poly(Phenylene Sulfide). In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2000. [16](#)
- [7] J. AUCHER : *Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2009. [16](#), [18](#), [47](#), [49](#), [106](#), [111](#), [179](#), [180](#), [183](#), [189](#)
- [8] W. ALBOUY : *De la contribution de la visco-élasto-plasticité au comportement en fatigue de composites à matrice thermoplastique et thermodurcissable*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2013. [16](#), [17](#), [110](#), [118](#), [189](#)
- [9] B. VIEILLE, W. ALBOUY, L. CHEVALIER et L. TALEB : About the influence of stamping on thermoplastic-based composites for aeronautical applications. *Composites Part B : Engineering*, 45(1):821–834, février 2013. [16](#)
- [10] TENCATE : Cetex PPS technical data. Rapport technique, Tencate Advanced Composite, USA, 2000. [16](#)

- [11] M. CHABCHOUB : *Contribution à la surveillance de la croissance des fissures par les ondes guidées et émission acoustique des structures stratifiées sous sollicitations statiques et dynamiques*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2017. [16](#), [189](#)
- [12] P. VAUTEY : *Bilan des performances mécaniques des composites carbone/thermoplastiques pour l'aéronautique*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 1993. [16](#)
- [13] P. PASSEBON : L'A350 XWB, premier Airbus avec plus de 50% de composites, 2013. [17](#)
- [14] R. VODICKA : Thermoplastics for airframes applications : a review of the properties and repair methods for thermoplastic composites. Rapport technique, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Victoria, 1996. [18](#)
- [15] M. de VÉRICOURT : Composites : thermoplastiques contre thermodurcissables, le match, 2010. [18](#)
- [16] U. SORATHIA, C. BECK et T. DAPP : Residual Strength of Composites during and after Fire Exposure. *Journal of Fire & Flammability*, 11(3):255–270, 1993. [19](#), [52](#), [61](#)
- [17] D. MARQUIS : *Caractérisation et modélisation multi-échelle du comportement au feu d'un composite pour son utilisation en construction navale*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 2010. [19](#), [57](#), [88](#)
- [18] E. KANDARE, B. K. KANDOLA, P. MYLER et G. EDWARDS : Thermo-mechanical Responses of Fiber-reinforced Epoxy Composites Exposed to High Temperature Environments. Part I : Experimental Data Acquisition. *Journal of Composite Materials*, 44(26):3093–3114, 2010. [23](#)
- [19] E. KANDARE, G. J. GRIFFIN, S. FEIH, A. G. GIBSON, B. Y. LATTIMER et A. P. MOURITZ : Fire structural modelling of fibre-polymer laminates protected with an intumescent coating. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(5):793–802, 2012. [23](#)
- [20] A. E. ELMUGHRABI, A. M. ROBINSON et A. G. GIBSON : Effect of stress on the fire reaction properties of polymer composite laminates. *Engineering Against Fracture*, 93:1877–1883, 2008. [23](#), [53](#)
- [21] A.P. MOURITZ et A.G. GIBSON : *Fire properties of polymer composite materials*. Numéro v. 143 de Solid mechanics and its applications. Springer, Dordrecht, 2006. [23](#), [39](#), [68](#)
- [22] M. M. HIRSCHLER : Smoke and heat release and ignitability as measures of fire hazard from burning of carpet tiles. *Fire Safety Journal*, 18(4):305–324, 1992. [23](#)
- [23] V. BABRAUSKAS et R. D. PEACOCK : Heat release rate : The single most important variable in fire hazard. *Fire Safety Journal*, 18(3):255–272, 1992. [23](#)
- [24] V. BABRAUSKAS : Development of the cone calorimeter—A bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. *Fire and Materials*, 8(2):81–95, 1984. [23](#)

- [25] Alexander B. MORGAN et Charles A. WILKIE : An introduction to polymer flame retardancy, its role in materials science, and the current state of the field. *In Fire retardancy of polymeric materials*, pages 1–14. CRC Press, Boca Raton, 2nd édition, 2010. [23](#), [24](#)
- [26] C. A. WILKIE et A. B. MORGAN, éditeurs. *Fire retardancy of polymeric materials*. CRC Press, Boca Raton, 2nd ed édition, 2010. OCLC : ocn226357431. [23](#)
- [27] S. BOURBIGOT : Comportement au feu des composites. *Techniques de l'ingénieur*, 2006. [24](#)
- [28] V. BIASI : *Modélisation thermique de la dégradation d'un matériau composite soumis au feu*. Thèse de doctorat, ISAE, 2014. [24](#), [25](#), [70](#), [74](#), [166](#)
- [29] Y. I. DIMITRIENKO : *Thermomechanics of Composite Structures under High Temperatures*, volume 224 de *Solid Mechanics and Its Applications*. Springer Netherlands, Dordrecht, 2016. [24](#)
- [30] P.Y. LAGRÉE : Equation de la chaleur. [25](#)
- [31] J.-M. BERGHEAU et R. FORTUNIER : *Simulation numérique des transferts thermiques par éléments finis*. Hermès Science Publications, Paris, 2004. [25](#)
- [32] J. A. CHARLES et D. W. WILSON : A model of passive thermal nondestructive evaluation of composite laminates. *Polymer Composites*, 2(3):105–111, 1981. [25](#)
- [33] C. A. GRIFFIS, R. A. MASUMURA et C. I. CHANG : Thermal Response of Graphite Epoxy Composite Subjected to Rapid Heating. *Journal of Composite Materials*, 15(5):427–442, 1981. [25](#)
- [34] D. DRYSDALE : *An introduction to fire dynamics*. John Wiley & Sons, août 2011. [27](#)
- [35] M.M. HIRSCHLER : Chemical aspects of thermal decomposition of polymeric materials. *In Fire Retardancy of Polymeric Materials*, pages 171–216. Marcel Dekker, New York, 2000. [28](#)
- [36] C. L. BEYLER et M. M. HIRSCHLER : Thermal Decomposition of Polymers. *In SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, pages 111–131. 2002. [28](#)
- [37] S. LEVCHIK et C.A. WILKIE : Char Formation. *In Fire Retardancy of Polymeric Materials*, pages 171–216. Marcel Dekker, New York, 2000. [28](#)
- [38] A. F. GRAND et C. A. WILKIE, éditeurs. *Fire retardancy of polymeric materials*. Marcel Dekker, New York, 2000. [29](#)
- [39] A. I. BALABANOVICH, W. SCHNABEL, G. F. LEVCHIK, S. V. LEVCHIK et C. A. WILKIE : Influence of high energy radiation on the thermal stability of polyamide-6. *In Fire Retardancy of Polymers*, pages 236–251. Elsevier, 1998. [29](#)
- [40] G. F. LEVCHIK, Kun Si, S. V. LEVCHIK, G. CAMINO et C. A. WILKIE : The correlation between cross-linking and thermal stability : Cross-linked polystyrenes and polymethacrylates. *Polymer Degradation and Stability*, 65(3):395–403, 1999. [29](#)

- [41] C.-C. M. MA, H.-C. HSIA, W.-L. LIU et J.-T. HU : Studies on Thermogravimetric Properties of Polyphenylene Sulfide and Polyetherether Ketone Resins and Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1(1):39–49, 1988. 29, 37, 76, 83
- [42] D. PRICE et A.R. HORROCKS : Polymer degradation and the matching of FR chemistry to degradation. In *Fire retardancy of polymeric materials*, pages 15–42. Marcel Dekker, New York, 2000. 29
- [43] P. PATEL, T. R. HULL, R. E. LYON, S. I STOLIAROV, R. N. WALTERS, S. CROWLEY et N. SAFRONAVA : Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites. *Polymer Degradation and Stability*, 96(1):12–22, janvier 2011. 29, 30, 82
- [44] F. YAO, J. ZHENG, M. QI, W. WANG et Z. QI : The thermal decomposition kinetics of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) and its carbon fiber composite. *Thermochimica Acta*, 183:91–97, juillet 1991. 29
- [45] A. BERTHEREAU et E. DALLIES : Fibres de verre de renforcement. *Techniques de l'ingénieur*, 2008. 29
- [46] S. FEIH et A. P. MOURITZ : Tensile properties of carbon fibres and carbon fibre–polymer composites in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(5):765–772, 2012. 29, 31, 49, 50, 58, 65, 80, 132
- [47] A. KHAWAM et D.R. FLANAGAN : Solid-State Kinetic Models : Basics and Mathematical Fundamentals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(35):17315–17328, 2006. 32
- [48] E. GUILLAUME : Modélisation de la décomposition thermique des matériaux en cas d'incendie, 2013. 32, 60
- [49] M. DAY et D. R. BUDGELL : Kinetics of the thermal degradation of poly(phenylene sulfide). *Thermochimica Acta*, 203:465–474, 1992. 32, 36, 38, 76, 88, 90, 96, 113
- [50] S. VYAZOVKIN et C. A. WIGHT : Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 340(Supplement C):53–68, décembre 1999. 32, 33, 36, 76, 92, 93, 96
- [51] A. W. COATS et J. P. REDFERN : Thermogravimetric analysis. A review. *The Analyst*, 88(1053):906, 1963. 33
- [52] P. BUDRUGEAC : The evaluation of the non-isothermal kinetic parameters of the thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials : its use and abuse. *Polymer Degradation and Stability*, 71(1):185–187, 2000. 33, 34
- [53] N. ROSE, M. LE BRAS, S. BOURBIGOT et R. DELOBEL : Thermal oxidative degradation of epoxy resins : evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters. *Polymer Degradation and Stability*, 45(3):387–397, janvier 1994. 33, 93
- [54] L. BUSTAMANTE VALENCIA : *Experimental and numerical investigation of the thermal decomposition of materials at three scales : application to polyether polyurethane foam used in upholstered furniture*. Thèse de doctorat, ISAE-ENSMA Poitiers, 2009. 33

- [55] P. BUDRUGEAC : Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials. *Polymer Degradation and Stability*, 89(2):265–273, 2005. [34](#), [100](#)
- [56] M. J. STARINK : The determination of activation energy from linear heating rate experiments : a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, 404(1):163–176, septembre 2003. [34](#), [35](#), [98](#)
- [57] H. L. FRIEDMAN : Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 6(1):183–195, janvier 1964. [34](#)
- [58] J. H. FLYNN : The ‘Temperature Integral’ — Its use and abuse. *Thermochimica Acta*, 300(1):83–92, octobre 1997. [35](#)
- [59] M. J. STARINK : A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. *Thermochimica Acta*, 288(1):97–104, octobre 1996. [35](#)
- [60] P. MURRAY et J. WHITE : Kinetics of the thermal dehydration of clays. *Transactions and journal of the British Ceramic Society*, 48:187–206, 1949. [35](#)
- [61] P. MURRAY et J. WHITE : Kinetics of the thermal dehydration of clays. Part IV : Interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals. *Transactions and journal of the British Ceramic Society*, 54:204–237, 1955. [35](#)
- [62] C. D. DOYLE : Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 6(24):639–642, novembre 1962. [35](#), [98](#)
- [63] J. H. FLYNN et L. A. WALL : General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 70A(6):487–523, 1966. [35](#), [98](#)
- [64] T. OZAWA : A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11):1881–1886, novembre 1965. [35](#), [98](#)
- [65] G. I. SENUM et R. T. YANG : Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. *Journal of thermal analysis*, 11(3):445–447, juin 1977. [35](#)
- [66] R. E. LYON : An integral method of nonisothermal kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, 297(1):117–124, août 1997. [35](#)
- [67] H. E. KISSINGER : Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(4):217–221, 1956. [35](#)
- [68] H. E. KISSINGER : Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11):1702–1706, novembre 1957. [35](#)
- [69] Y. BAI et T. KELLER : Modeling of post-fire stiffness of E-glass fiber- reinforced polyester composites. *Composites Part A*, 38(10):2142–2153, 2007. [36](#), [43](#)

- [70] G. MONTAUDO, C. PUGLISI et F. SAMPERI : Primary thermal degradation processes occurring in poly(phenylenesulfide) investigated by direct pyrolysis–mass spectrometry. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 32(10):1807–1815, 1994. [37](#)
- [71] D. R. BUDGELL, M. DAY et J. D. COONEY : Thermal degradation of poly(phenylene sulfide) as monitored by pyrolysis—GC/MS. *Polymer Degradation and Stability*, 43(1):109–115, 1994. [37](#)
- [72] L. H. PERNG : Thermal decomposition characteristics of poly(phenylene sulfide) by stepwise Py-GC/MS and TG/MS techniques. *Polymer Degradation and Stability*, 69(3):323–332, septembre 2000. [37](#), [75](#), [89](#), [113](#)
- [73] O. A. PETERS et R. H. STILL : The thermal degradation of poly(phenylene sulfide)—Part 1. *Polymer Degradation and Stability*, 42(1):41–48, 1993. [37](#)
- [74] P. PATEL, T. R. HULL, R. W. McCABE, D. FLATH, J. GRASMEDER et M. PERCY : Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. *Polymer Degradation and Stability*, 95(5):709–718, mai 2010. [37](#)
- [75] Richard T. HAWKINS : Chemistry of the Cure of Poly(p-phenylene sulfide). *Macromolecules*, 9(2):189–194, mars 1976. [37](#)
- [76] L. G. LAGE et Y. KAWANO : Kinetic studies of thermal decomposition of poly(phenylene sulfide). *Polímeros*, 9(4):82–85, décembre 1999. [38](#), [90](#)
- [77] D. Q. CHANG, J. X. LIU, N. MAO et B. Z. CHEN : Study on the Thermal Stability of Polyphenylene Sulfide Filter Media by Non-Isothermal Thermogravimetry. *Advanced Materials Research*, 663:988–992, 2013. [38](#), [90](#)
- [78] J. SCHUSTER, D. HEIDER, K. SHARP et M. GLOWANIA : Thermal conductivities of three-dimensionally woven fabric composites. *Composites Science and Technology*, 68(9):2085–2091, juillet 2008. [39](#)
- [79] G. DUPUPET : Fibres de carbone. *Techniques de l'ingénieur*, 2008. [39](#)
- [80] R.E. LYON : Plastics and rubber. *In Handbook of building materials for fire protection*, McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, New York, 2004. [39](#), [43](#)
- [81] K. EIERMANN et K.-H. HELLWEGE : Thermal conductivity of high polymers from -180°C to 90°C. *Journal of Polymer Science*, 57(165):99–106, 1962. [39](#)
- [82] K. EIERMANN : Thermal conductivity of high polymers. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 6(1):157–165, 1964. [39](#)
- [83] C. PRADÈRE, J. C. BATSALE, J. M. GOYHÉNÈCHE, R. PAILLER et S. DILHAIRE : Thermal properties of carbon fibers at very high temperature. *Carbon*, 47(3):737–743, 2009. [40](#), [43](#), [44](#), [174](#)
- [84] J. B. HENDERSON, M. R. TANT, M. P. DOHERTY et E. F. O'BRIEN : Characterization of the high-temperature behaviour of a glass-filled polymer composite. *Composites*, 18(3):205–215, 1987. [40](#), [41](#)

- [85] P. TRANCHARD, F. SAMYN, S. DUQUESNE, B. ESTÈBE et S. BOURBIGOT : Modelling Behaviour of a Carbon Epoxy Composite Exposed to Fire : Part II—Comparison with Experimental Results. *Materials*, 10:470, avril 2017. 40
- [86] Y. BAI et T. KELLER : *High temperature performance of polymer composites*. Wiley-VCH, Weinheim, 2014. OCLC : 864518902. 41
- [87] R. C. PROGELHOF, J. L. THRONE et R. R. RUETSCH : Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems : A review. *Polymer Engineering & Science*, 16(9):615–625, 1976. 41
- [88] B. Y. LATTIMER et J. OUELLETTE : Properties of composite materials for thermal analysis involving fires. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(7):1068–1081, 2006. 41, 45
- [89] Y. BAI, T. KELLER et T. VALLÉE : Modeling of stiffness of FRP composites under elevated and high temperatures. *Composites Science and Technology*, 68(15–16):3099–3106, 2008. 41
- [90] N. GRANGE, P. TADINI, K. CHETEHOUNA, N. GASCOIN, I. REYNAUD et S. SENAVE : Determination of thermophysical properties for carbon-reinforced polymer-based composites up to 1000°C. *Thermochimica Acta*, 659:157–165, janvier 2018. 41
- [91] Y. I. DIMITRIENKO : Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures : 1. Materials. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 28(5):453–461, 1997. 41
- [92] G. W. H. HOHNE, K. H. BREUER et W. EYSEL : Differential scanning calorimetry : Comparison of power compensated and heat flux instruments. *Thermochimica Acta*, 69(1):145–151, octobre 1983. 42
- [93] B. WUNDERLICH : *Thermal analysis of polymeric materials*. Springer, Berlin, 2005. OCLC : ocm59081185. 42
- [94] J. B. HENDERSON, J. A. WIEBELT, M. R. TANT et G. R. MOORE : A method for the determination of the specific heat and heat of decomposition of composite materials. *Thermochimica Acta*, 57(2):161–171, 1982. 42
- [95] J. B. HENDERSON et W. D. EMMERICH : Measurement of the specific heat of a glass-filled polymer composite to high temperatures. *Thermochimica Acta*, 131:7–14, août 1988. 42
- [96] C. LAUTENBERGER et C. FERNANDEZ-PELLO : Pyrolysis modeling, thermal decomposition, and transport processes in combustible solids. *In Transport phenomena in fires*, numéro 20 de Developments in heat transfer, pages 209–260. WIT Press, Southampton, 2008. 42
- [97] S.I. STOLIAROV et R.N. WALTERS : Determination of the heats of gasification of polymers using differential scanning calorimetry. *Polymer Degradation and Stability*, 93(2):422–427, 2008. 42, 43, 103

- [98] W.J. FREDERICK et C.C. MENTZER : Determination of heats of volatilization for polymers by differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, 19(7), 1975. 42
- [99] J. E. J. STAGGS : The heat of gasification of polymers. *Fire Safety Journal*, 39(8):711–720, novembre 2004. 43
- [100] R.E. LYON : Polymer Flammability. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, pages 1–70. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2015. 43, 57
- [101] S.I. STOLIAROV, N. SAFRONAVA et R.E. LYON : The effect of variation in polymer properties on the rate of burning. *Fire and Materials*, 33(6):257–271, 2009. 43, 103
- [102] C. SAUDER : *Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone*. Thèse de doctorat, Bordeaux 1, 2001. 43, 44, 47, 108
- [103] C. PRADÈRE : *Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique à très haute température*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Centre de Bordeaux, 2004. 43, 44
- [104] D.G. BRADY : The crystallinity of poly(phenylene sulfide) and its effect on polymer properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 20(9):2541–2551, 1976. 43
- [105] A. ATREYA et S. AGRAWAL : An experimental and theoretical investigation into burning characteristics of PPS-glass fiber composites. In *8th AIAA/ASME joint thermophysics and heat transfer conference*, 2002. 43, 51, 52, 54, 55, 126
- [106] B. Y. LATTIMER, J. OUELLETTE et J. TRELLES : Thermal response of composite materials to elevated temperatures. *Fire Technology*, 47(4):823–850, 2011. 43, 57, 75
- [107] Y. BAI, N. L. POST, J. J. LESKO et T. KELLER : Experimental investigations on temperature-dependent thermo-physical and mechanical properties of pultruded GFRP composites. 469:28–35, 2008. 43, 51
- [108] Groupe Français d'Etude des CARBONES : *Les carbonnes*. Masson & Cie, Paris, 1965. 44
- [109] J. SCHULTE-FISCHEDICK, S. SEIZ, N. LÜTZENBURGER, A. WANNER et H. VOGGENREITER : The crack development on the micro- and mesoscopic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38(10):2171–2181, 2007. 44
- [110] J. FLORIO, J. B. HENDERSON et F. L. TEST : Measurement of the thermochemical expansion of porous composite materials. *High Temperatures - High Pressures*, 21:157–165, 1989. 45
- [111] M. R. TANT, J. B. HENDERSON et C. T. BOYER : Measurement and modelling of the thermochemical expansion of polymer composites. 16:121–126, 1986. 45, 138
- [112] P. BOULET, D. BRISSINGER, A. COLLIN, Z. ACEM et G. PARENT : On the influence of the sample absorptivity when studying the thermal degradation of materials. *Materials*, 8(8):5398–5413, 2015. 45, 46

- [113] C. A. MAHIEUX : *A Systematic Stiffness-Temperature Model for Polymers and Applications to the Prediction of Composite Behavior*. Thèse de doctorat, Virginia Tech, 1999. [46](#), [47](#), [106](#), [177](#), [187](#)
- [114] C. A. MAHIEUX et K. L. REIFSNIDER : Property modeling across transition temperatures in polymers : application to thermoplastic systems. *Journal of Materials Science*, 37:911–920, 2002. [46](#), [47](#), [178](#)
- [115] S. WANG, J. ZHANG, Z. ZHOU, G. FANG et Y. WANG : Compressive and flexural behavior of carbon fiber-reinforced PPS composites at elevated temperature. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, pages 1–9, 2018. [47](#), [48](#)
- [116] A. G. GIBSON, M. E. O. TORRES, T. N. A. BROWNE, S. FEIH et A. P. MOURITZ : High temperature and fire behaviour of continuous glass fibre/polypropylene laminates. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 41(9):1219–1231, 2010. [48](#), [64](#), [66](#), [67](#), [72](#), [75](#)
- [117] T. N. A. BROWNE : *A model for the structural integrity of composite laminates in fire*. Thèse de doctorat, University of Newcastle upon Tyne, 2006. [48](#), [49](#), [51](#), [64](#), [66](#), [75](#)
- [118] S. FEIH, A. P. MOURITZ, Z. MATHYS et A. G. GIBSON : Tensile strength modeling of glass fiber–polymer composites in fire. *Journal of Composite Materials*, 41:2387–2410, 2007. [47](#), [65](#)
- [119] J. A. GRAPE et V. GUPTA : The effect of temperature on the strength and failure mechanisms of a woven carbon/polyimide laminate under compression. *Mechanics of Materials*, 30(3):165–180, novembre 1998. [48](#), [49](#)
- [120] N. A. FLECK, P. M. JELF et P. T. CURTIS : Compressive Failure of Laminated and Woven Composites. *Journal of Composites Technology and Research*, 17(3):212, 1995. [49](#)
- [121] N. NAWAZ : *Modelling and experimental analysis of aerospace composites in fire*. Thèse de doctorat, Royal Melbourne Institute of Technology Melbourne, 2011. [49](#), [66](#)
- [122] C. SAUDER, J. LAMON et R. PAILLER : The tensile behavior of carbon fibers at high temperatures up to 2400 °C. *Carbon*, 42(4):715–725, 2004. [49](#)
- [123] A. G. GIBSON : Laminate Theory Analysis of Composites under Load in Fire. *Journal of Composite Materials*, 40(7):639–658, 2006. [51](#), [60](#), [72](#), [126](#)
- [124] S. TIMME, V. TRAPPE, M. KORZEN et B. SCHARTEL : Fire stability of carbon fiber reinforced polymer shells on the intermediate-scale. *Composite Structures*, 178(Supplement C):320–329, octobre 2017. [51](#)
- [125] A. P. MOURITZ et Z. MATHYS : Mechanical properties of fire-damaged glass-reinforced phenolic composites. *Fire and Materials*, 24(2):67–75, mars 2000. [51](#), [61](#)
- [126] A. G. GIBSON : The Integrity of Polymer Composites During and After Fire. *Journal of Composite Materials*, 38(15):1283–1307, août 2004. [51](#), [63](#), [118](#)
- [127] S. E. BOYD, S. W. CASE et John J. LESKO : Compression creep rupture behavior of a

- glass/vinyl ester composite subject to isothermal and one-sided heat flux conditions. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38(6):1462–1472, 2007. 51
- [128] C. M. WESTOVER : The Compressive Behavior of Glass Fiber Reinforced Composites Subjected to Local Thermal Loading. Master Thesis, University of California, Berkeley, 2000. 51
- [129] P. REULET et G. LEPLAT : Méthode inverse pour la détermination expérimentale des conductivités thermiques et de la capacité calorifique de matériaux orthotropes en fonction de la température. Perpignan, mai 2011. 51, 52
- [130] D. SWANSON et J. WOLFRUM : Time to failure modeling of carbon fiber reinforced polymer composites subject to simultaneous tension and one-sided heat flux. *Journal of Composite Materials*, page 0021998317749711, février 2018. 51
- [131] A. ZHOU et A. YU : Validating Thermal Response Models Using Bench-Scale and Intermediate-Scale Fire Experiment Data. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 21(5):412–421, mai 2014. 52, 69
- [132] Z. ACEM, D. BRISSINGER, A. COLLIN, G. PARENT, Pascal BOULET, T. H. Y. QUACH, B. BATIOT, F. RICHARD et T. ROGAUME : Surface temperature of carbon composite samples during thermal degradation. *International Journal of Thermal Sciences*, 112:427–438, 2017. 52, 53
- [133] A. G. GIBSON, Y-S. WU, H. W. CHANDLER et J. A. D. WILCOX : A model for the thermal performance of thick composite laminates in hydrocarbon fires. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 50(1):69–74, 1995. 52, 57, 69
- [134] J. B. HENDERSON, J. A. WIEBELT et M. R. TANT : A Model for the Thermal Response of Polymer Composite Materials with Experimental Verification. *Journal of Composite Materials*, 19(6):579–595, 1985. 52, 68
- [135] J. LI, J. GONG et S. I. STOLIAROV : Gasification experiments for pyrolysis model parameterization and validation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 77:738–744, 2014. 53
- [136] N. CHOLEWA, P. T. SUMMERS, S. FEIH, A. P. MOURITZ, B. Y. LATTIMER et S. W. CASE : A technique for coupled thermomechanical response measurement using Infrared Thermography and Digital Image Correlation (TDIC). *Experimental Mechanics*, 56(2):145–164, 2016. 52
- [137] J. P. MONCHEAU : *Mesure d'émissivité pour la thermographie infrarouge appliquée au diagnostic quantitatif des structures*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2013. 53
- [138] C. 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*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique Chasseneuil-du-Poitou, 2017. 54
- [139] P. TRANCHARD, F. SAMYN, S. DUQUESNE, M. THOMAS, B. ESTÈBE, J.-L. MONTÈS et S. BOURBIGOT : Fire behaviour of carbon fibre epoxy composite for aircraft :

- Novel test bench and experimental study. *Journal of Fire Sciences*, 33(3):247–266, mai 2015. [54](#), [55](#), [56](#), [58](#)
- [140] A.P MOURITZ et Z MATHYS : Post-fire mechanical properties of marine polymer composites. *Composite Structures*, 47(1-4):643–653, décembre 1999. [56](#), [60](#), [61](#), [72](#)
- [141] R. HARIHARAN, F.L. TEST, J. FLORIO et J.B. HENDERSON : Internal pressure and temperature distribution in decomposing polymer composites. *In Proceedings of the Ninth International Heat Transfer Conference*, Israël, août 1990. [56](#), [57](#)
- [142] G. LEPLAT, C. HUCHETTE et V. BIASI : Thermal and damage analysis of laser-induced decomposition within carbon/epoxy composite laminates. *Journal of Fire Sciences*, 34(5):361–384, septembre 2016. [56](#), [57](#), [58](#), [71](#)
- [143] E. SCHUHLER, A. COPPALLE, B. VIEILLE, J. YON et Y. CARPIER : Behaviour of aeronautical polymer composite to flame : A comparative study of thermoset- and thermoplastic-based laminate. *Polymer Degradation and Stability*, 152:105–115, juin 2018. [56](#)
- [144] B. VIEILLE, A. COPPALLE, C. KELLER, M.-R. GARDA, Q. VIEL et E. DARGENT : Correlation between post fire behavior and microstructure degradation of aeronautical polymer composites. *Materials & Design*, 74:76–85, juin 2015. [58](#)
- [145] A. MOURITZ et Z. MATHYS : Post-fire mechanical properties of glass-reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*, 61(4):475–490, 2001. [58](#), [59](#), [61](#)
- [146] C. I. CHANG : Thermal effects on polymer composite structures. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 6(2):113–120, 1986. [58](#)
- [147] B. VIEILLE, C. LEFEBVRE et A. COPPALLE : Post fire behavior of carbon fibers Polyphenylene Sulfide- and epoxy-based laminates for aeronautical applications : A comparative study. *Materials & Design*, 63:56–68, novembre 2014. [60](#), [62](#)
- [148] B. VIEILLE, A. COPPALLE, Y. CARPIER, M. A. MAAROUFI et F. BARBE : Influence of matrix nature on the post-fire mechanical behaviour of notched polymer-based composite structures for high temperature applications. *Composites Part B : Engineering*, 100:114–124, septembre 2016. [60](#)
- [149] M. A. MAAROUFI, Y. CARPIER, B. VIEILLE, L. GILLES, A. COPPALLE et F. BARBE : Post-fire compressive behaviour of carbon fibers woven-ply Polyphenylene Sulfide laminates for aeronautical applications. *Composites Part B : Engineering*, 119:101–113, juin 2017. [60](#), [61](#), [62](#)
- [150] P. BERLIN, O. DICKMAN et F. LARSSON : Effects of heat radiation on carbon/PEEK, carbon/epoxy and glass/epoxy composites. *Composites*, 23(4):235–243, 1992. [61](#)
- [151] J. B. HENDERSON, M. R. TANT, G. R. MOORE et J. A. WIEBELT : Determination of kinetic parameters for the thermal decomposition of phenolic ablative materials by a multiple heating rate method. *Thermochimica Acta*, 44(3):253–264, 1981. [61](#)
- [152] Y. BAI, T. VALLÉE et T. KELLER : Modeling of thermo-physical properties for FRP

- composites under elevated and high temperature. *Composites Science and Technology*, 67(15–16):3098–3109, 2007. 62
- [153] S. FEIH, Z. MATHYS, A. G. GIBSON et A. P. MOURITZ : Modelling the compression strength of polymer laminates in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38(11):2354–2365, 2007. 62, 63, 64, 72, 86
- [154] J. V. BAUSANO, J. J. LESKO et S. W. CASE : Composite life under sustained compression and one sided simulated fire exposure : Characterization and prediction. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(7):1092–1100, 2006. 62, 73
- [155] L. LIU, J. W. HOLMES, G. A. KARDOMATEAS et V. BIRMAN : Compressive Response of Composites Under Combined Fire and Compression Loading. *Fire Technology*, 47(4):985–1016, octobre 2011. 62
- [156] K. GRIGORIOU et A.P. MOURITZ : Influence of ply stacking pattern on the structural properties of quasi-isotropic carbon-epoxy laminates in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 99:113–120, 2017. 63, 64
- [157] S. E. BOYD, J. V. BAUSANO, S. W. CASE et J. J. LESKO : Mechanistic Approach to Structural Fire Modeling of Composites. *Fire Technology*, 47(4):941–983, 2011. 65
- [158] L. A. BURNS, S. FEIH et A. P. MOURITZ : Compression Failure of Carbon Fiber-Epoxy Laminates in Fire. *Journal of Aircraft*, 47(2):528–533, 2010. 65
- [159] S. FEIH, Z. MATHYS, A. G. GIBSON et A. P. MOURITZ : Modelling the tension and compression strengths of polymer laminates in fire. *Composites Science and Technology*, 67(3–4):551–564, 2007. 65
- [160] C. H. BAMFORD, J. CRANK, D. H. MALAN et A. H. WILSON : The combustion of wood. Part I. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 42(02):166, 1946. 67
- [161] H.-C. KUNG : A mathematical model of wood pyrolysis. *Combustion and Flame*, 18(2):185–195, 1972. 68
- [162] J. B. HENDERSON et T. E. WIECEK : A mathematical model to predict the thermal response of decomposing, expanding polymer composites. *Journal of Composite Materials*, 21(4):373–393, 1987. 69, 70
- [163] J. FLORIO, J. B. HENDERSON, F. L. TEST et R. HARIHARAN : Characterization of Forced Convection Heat Transfer in Decomposing, Glass-Filled Polymer Composites. *Journal of Composite Materials*, 25(11):1515–1539, novembre 1991. 69, 71
- [164] S. SHI, J. LIANG, G. LIN et G. FANG : High temperature thermomechanical behavior of silica-phenolic composite exposed to heat flux environments. *Composites Science and Technology*, 87:204–209, 2013. 69
- [165] C. VOVELLE et J.-L. DELFAU : Combustion des plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, 1997. 69
- [166] J. TRELLES et B. Y. LATTIMER : Modelling thermal degradation of composite materials. *Fire and materials*, 31(2):147–171, 2007. 70

- [167] Anne-Charlotte GOUPIL, Jean-Charles CRAVEUR, Benjamin MERCIER et Philippe BARABINOT : Decomposing composite material structures : Practical modelling issues for the large-scale fire tests. *Journal of Structural Fire Engineering*, 8(1):14–27, 2017. [70](#)
- [168] Mahmood M. SHOKRIEH et Hamidreza ABDOLVAND : Three-dimensional modeling and experimental validation of heat transfer in polymer matrix composites exposed to fire. *Journal of Composite Materials*, 45(19):1953–1965, 2011. [70](#)
- [169] G. S. SPRINGER : Model for Predicting the Mechanical Properties of Composites at Elevated Temperatures. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 3(1):85–95, 1984. [70](#)
- [170] J. A. MILKE et A. J. VIZZINI : Thermal response of fire-exposed composites. *Journal of Composites, Technology and Research*, 13(3):145–151, 1991. [70](#)
- [171] H. L. N. MCMANUS et G. S. SPRINGER : High temperature thermomechanical behavior of carbon-phenolic and carbon-carbon composites. Part I : analysis. *Journal of Composite Materials*, 26(2):206–229, 1992. [71](#)
- [172] H. L. N. MCMANUS et G. S. SPRINGER : High Temperature Thermomechanical Behavior of Carbon-Phenolic and Carbon-Carbon Composites. Part II : Results. *Journal of Composite Materials*, 26(2):230–255, 1992. [71](#)
- [173] S. SHI, L. LI, G. FANG, J. LIANG, F. YI et G. LIN : Three-dimensional modeling and experimental validation of thermomechanical response of FRP composites exposed to one-sided heat flux. *Materials & Design*, 99:565–573, 2016. [71](#), [72](#)
- [174] L. LIU et J. W. HOLMES : Experimental Investigation of the Buckling of Polymeric Composites During Simultaneous High Heat Flux Exposure and Compressive Loading. *Journal of Composite Materials*, 41(2):221–241, janvier 2007. [71](#)
- [175] P. T. SUMMERS, B. Y. LATTIMER, S. W. CASE et S. FEIH : Sensitivity of thermostructural model for composite laminates in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(5):783–792, 2012. [71](#)
- [176] D. ANILTURK et W. S. CHAN : Structural stability of composite laminated column exposed to high temperature or fire : rross. *Journal of Composite Materials*, 37(8):687–700, 2003. [73](#)
- [177] B. BUDIANSKY et N. A. FLECK : Compressive failure of fibre composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41(1):183–211, 1993. [73](#)
- [178] P. T. SUMMERS, B. Y. LATTIMER, S. W. CASE et S. FEIH : Predicting compression failure of composite laminates in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(5):773–782, 2012. [73](#)
- [179] C. LAUTENBERGER, G. REIN et C. FERNANDEZ-PELLO : The application of a genetic algorithm to estimate material properties for fire modeling from bench-scale fire test data. *Fire Safety Journal*, 41(3):204–214, 2006. [74](#), [75](#), [156](#)
- [180] M. CHAOS, M. M. KHAN, N. KRISHNAMOORTHY, J. L. de RIS et S. B. DOROFEEV : Evaluation of optimization schemes and determination of solid fuel properties for

- CFD fire models using bench-scale pyrolysis tests. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2):2599–2606, 2011. 74
- [181] L. J. FOGEL, A. J. OWENS et M. J. WALSH : Intelligent decision making through a simulation of evolution. *Behavioral Science*, 11(4):253–272, 1966. 74
- [182] J. H. HOLLAND : *Adaptation in natural and artificial systems : an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence*. Complex adaptive systems. MIT Press, Cambridge, first mit press edition édition, 1992. 74
- [183] B. Y. LATTIMER, J. OUELLETTE et J. TRELLES : Measuring properties for material decomposition modeling. *Fire and Materials*, 35(1):1–17, 2011. 74
- [184] C. CAIN et B. Y. LATTIMER : Measuring Properties for Material Decomposition Modeling. *Journal of ASTM International*, 7(1):1–26, 2009. 74, 166
- [185] G. LEPLAT et V. BIASI : Méthode d’homogénéisation avancée appliquée à l’identification des propriétés thermophysiques des matériaux composites soumis au feu. In *Actes du Congrès Français de Thermique*, La Rochelle, mai 2015. 74
- [186] M. READING et D.J. HOURSTON : *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry : Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterisation*. Springer Science & Business Media, février 2006. Google-Books-ID : mxpCh7jZ6pEC. 81
- [187] J. H. FLYNN : The historical development of applied nonisothermal kinetics. In *Thermal Analysis, Volume 2*, pages 1111–1126. R.F. Schwenker and P.D. Garn, New York, 1969. 81
- [188] R. L. BLAINE et B. K. HAHN : Obtaining Kinetic Parameters by Modulated Thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 54(2):695–704, 1998. 81
- [189] Y. BO, C. YANMO, Y. HAO, S. BIN et Z. MEIFANG : Kinetics of the thermal degradation of hyperbranched poly(phenylene sulfide). *Journal of Applied Polymer Science*, 111(4):1900–1904, 2009. 90
- [190] X.-G. LI, M.-R. HUANG, H. BAI et Y.-L. YANG : High-resolution thermogravimetry of polyphenylene sulfide film under four atmospheres. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(10):2053–2059, 2002. 90
- [191] E. URBANOVICI et E. SEGAL : General Kinetic Equation for Solid State Reactions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55(3):919–924, 1999. 90
- [192] A. W. COATS et J. P. REDFERN : Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 201(4914):68–69, janvier 1964. 91, 92
- [193] S. VYAZOVKIN : A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(2):95–101, février 1996. 98, 100
- [194] D. MARQUIS, V. SCOARNEC, B. HAY, J. HAMEURY et C. CHIVAS-JOLY : Impact de la connaissance des propriétés thermophysiques dans les simulations incendie : exemple des difficultés de mesure de la conductivité thermique du balsa en température. In *Congrès Français de Thermique*, Perpignan, 2011. 105

- [195] T. OSADA, M. MIZOGUCHI et M. KOTAKI : Initial micro fracture behavior of woven fabric composites. *In Proceedings of the 13th International Conference on Composite Materials*, Beijing, 2001. 108, 197
- [196] S.V. LOMOV, Ph. BOISSE, E. DELUYCKER, F. MORESTIN, K. VANCLOOSTER, D. VANDEPITTE, I. VERPOEST et A. WILLEMS : Full-field strain measurements in textile deformability studies. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 39(8):1232–1244, 2008. 109
- [197] P. KRAWCZAK : Essais des plastiques renforcés. *Techniques de l'ingénieur*, 1997. 118
- [198] S. RIVALLANT, C. BOUVET, E. ABI ABDALLAH, B. BROLL et J.-J. BARRAU : Experimental analysis of CFRP laminates subjected to compression after impact : The role of impact-induced cracks in failure. *Composite Structures*, 111(Supplement C):147–157, mai 2014. 118
- [199] P. THUREAU : Fluxmètres thermiques. *Techniques de l'ingénieur*, 1996. 119
- [200] Y. CARPIER, B. VIEILLE, M.A. MAAROUFI, A. COPPALLE et F. BARBE : Mechanical behavior of carbon fibers polyphenylene sulfide composites exposed to radiant heat flux and constant compressive force. *Composite Structures*, 200:1–11, 2018. 134
- [201] P. M. MORAN et C. F. SHIH : Kink band propagation and broadening in ductile matrix fiber composites : Experiments and analysis. *International Journal of Solids and Structures*, 35(15):1709–1722, mai 1998. 136
- [202] P. LADEVEZE et E. LEDANTEC : Damage modelling of the elementary ply for laminated composites. *Composites Science and Technology*, 43(3):257–267, janvier 1992. 140
- [203] Y. CARPIER, F. BARBE, B. VIEILLE et A. COPPALLE : Identification of thermal properties and decomposition modelling of carbon fibers-PPS composites exposed to fire. *In 18th European Conference on Composite Materials*, Athènes, 2018. 153
- [204] R. LE RICHE et G. CAILLETAUD : A mixed evolutionary/heuristic approach to shape optimization. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 41(8):1463–1484, 1998. 156
- [205] A.C. LONG et L.P. BROWN : Modelling the geometry of textile reinforcements for composites : TexGen. *In Composite Reinforcements for Optimum Performance*, pages 239–264. Elsevier, 2011. 161
- [206] S. DAGGUMATI : *Concurrent modelling and experimental analysis of meso-scale strain fields and damage in woven composites under static and fatigue tensile loading*. dissertation, Ghent University, 2011. 163, 179
- [207] TORAYCA : T300 Data sheet N° CFA-001. Rapport technique. 168
- [208] S. VYAZOVKIN : Advanced isoconversional method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 49(3):1493–1499, août 1997. 191

- [209] Sergey VYAZOVKIN : Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *Journal of Computational Chemistry*, 18(3):393–402, 1997. [192](#)
- [210] Y. BAI : *Material and structural performance of fiber-reinforced polymer composites at elevated and high temperatures*. Thèse de doctorat, Citeseer, 2009. [193](#)
- [211] J. LANKFORD : Compressive failure of fibre-reinforced composites : buckling, kinking, and the role of the interphase. *Journal of Materials Science*, 30(17):4343–4348, septembre 1995. [196](#)
- [212] S.T. PINHO, R. GUTKIN, S. PIMENTA, N.V. DE CARVALHO et P. ROBINSON : Fibre-dominated compressive failure in polymer matrix composites. *In Failure mechanisms in polymer matrix composites*, pages 183–223. Elsevier, 2012. [196](#)
- [213] M. KARAYAKA et P. KURATH : Deformation and Failure Behavior of Woven Composite Laminates. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 116(2):222, 1994. [197](#)



## Résumé

L'utilisation croissante des matériaux composites à matrice thermoplastique dans l'industrie aéronautique passe par une meilleure compréhension de leur comportement mécanique lors d'une exposition à un flux rayonnant (conséquence d'un incendie). Cette étude, portant sur le comportement thermo-mécanique de stratifiés tissés quasi-isotropes composés d'une matrice PPS renforcée par des fibres de carbone, se divise en 3 parties. Tout d'abord, la décomposition thermique du matériau et l'évolution de ses propriétés mécaniques avec la température sont étudiées. Ces données permettent ensuite d'appréhender le comportement de ces matériaux soumis à des chargements combinés (flux rayonnant et chargement mécanique en traction ou en compression, de type monotone à rupture et en fluage). La dernière partie vise à identifier les paramètres matériau nécessaires pour la simulation thermo-mécanique aux échelles macroscopique et mésoscopique.

**Mots-clés** : Matériaux composites, thermoplastique, chargements thermo-mécaniques, simulations multi-échelles, multi-physiques, décomposition thermique

---

## Abstract

The increasing use of thermoplastic-based composite materials in the aeronautical industry requires a better understanding of their mechanical behavior when exposed to radiant heat flux (consequence of a fire exposure). This study, which examines the thermo-mechanical behavior of quasi-isotropic woven laminates composed of PPS reinforced with carbon fibers, is divided into 3 parts. First, the thermal decomposition of the material and the evolution of its mechanical properties with temperature is studied. These data help to understand the behavior of these materials subjected to combined loads (radiant heat flux and tensile or compressive loadings). The last part aims to identify the material parameters necessary for thermo-mechanical simulation at macroscopic and mesoscopic scales.

**Keywords**: Composite materials, thermoplastic, thermomechanical loadings, multiscale simulation, multiphysics, thermal decomposition

