



**HAL**  
open science

# Etude et modélisation des effets de l'irradiation laser sur des matériaux composites

Vadim Allheily

► **To cite this version:**

Vadim Allheily. Etude et modélisation des effets de l'irradiation laser sur des matériaux composites. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Haute Alsace - Mulhouse; Institut franco-allemand de recherches (Saint-Louis, Haut-Rhin), 2019. Français. NNT : 2019MULH1339 . tel-03450186

**HAL Id: tel-03450186**

**<https://theses.hal.science/tel-03450186>**

Submitted on 25 Nov 2021

**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.

ÉCOLE DOCTORALE 269

Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT), EA 4365 UHA

**THÈSE** présentée par :

**Vadim ALLHEILY**

soutenue le : **30 Septembre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Mécanique

**Étude et modélisation des effets de  
l'irradiation laser sur des matériaux  
composites**

**THÈSE dirigée par :**

**Monsieur L'HOSTIS Gildas**

Maître de Conférences HDR, Université de Haute-Alsace (LPMT)

**THÈSE co-encadrée par :**

**Monsieur MERLAT Lionel**

Docteur, Institut de recherches franco-allemand de St-Louis (RIM)

**RAPPORTEURS :**

**Monsieur BOURDON Pierre**

Directeur de Recherche HDR, ONERA (DOTA)

**Monsieur GIGLIOTTI Marco**

Professeur des Universités, Université de Poitiers (Institut PPRIME)

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Monsieur GANGHOFFER Jean-F.**

Professeur des Universités, Université de Nancy (LEM3)

**Monsieur DURAND Bernard**

Professeur des Universités, Université de Haute-Alsace (LPMT)

**Madame CORADI Audrey**

Docteur, CEA (CESTA)



*À mes grand-mères, Janina et Émilie*



## REMERCIEMENTS

Ces premiers mots sont en réalité ceux de la fin. Étant donné le caractère multidisciplinaire de ce travail de thèse, son aboutissement est le fruit d'une ouverture d'esprit et d'une capacité d'adaptation personnelle, mais aussi et surtout d'une collaboration entre un grand nombre d'acteurs que je ne pourrai totalement énumérer de mémoire, mais à qui je souhaiterais rendre hommage par ces quelques lignes.

Je tiens à remercier chaleureusement en tout premier lieu mes deux encadrants de thèse qui m'ont accompagné tout au long du chemin. Un grand merci ainsi à Lionel Merlat pour son encadrement au quotidien au sein du groupe RIM (Interaction Laser-Matière) de l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) ainsi qu'à Gildas L'Hostis pour leur soutien sous la gouverne du Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT) de l'Université Haute-Alsace (UHA). Leur vision, toujours pertinente, ainsi que leur bienveillance furent d'une précieuse aide tout au long de ce projet scientifique. Par leurs intermédiaires, je souhaiterais également exprimer toute ma gratitude aux entités m'ayant accueilli, des différents responsables respectifs aux nombreux collaborateurs. Un grand merci donc à Bernard Durand mais aussi à Marie-Ange Bueno, qui se sont partagé la présidence du laboratoire universitaire au cours de ma thèse, ainsi qu'à Bernd Fischer et aux Directeurs français et allemand de l'ISL pour leur confiance.

Je pense également à mes sympathiques acolytes de la vie quotidienne au sein du bâtiment B2 de l'ISL. Merci beaucoup à Fabrice Lacroix pour m'avoir accueilli et encadré lors de ma période de stage initial, à Jens Kokot, Alfred Eichhorn et Rüdiger Schmitt pour leur aide ponctuelle mais toujours bienvenue, à Thierry Ibach pour le partage de ses compétences et la mise au point de systèmes optiques, ou encore à Olivier Muller pour les multiples échanges scientifiques. Il me tarde de poursuivre l'aventure avec vous dans la joie et bonne humeur.

Je souhaiterais également exprimer toute ma reconnaissance envers les différents collaborateurs ayant activement contribué à ces travaux de recherches. Au sein de l'ISL, je pense notamment à Michael Schaeffer pour la réalisation des essais thermogravimétriques ou encore à Juliana Sampaio pour son assistance lors des essais mécaniques de traction en température, mais aussi au personnel de soutien de l'institut (atelier central, groupe d'ingénierie, photographes, etc.) pour la qualité de leur collaboration. Ces mots de reconnaissance s'adressent également à des acteurs extérieurs à l'ISL : merci ainsi à Jean-François Henry et Jaona Randrianalisoa (Université de Reims Champagne-Ardenne) pour le partage de leurs connaissances dans le domaine de la méthode flash et des propriétés radiatives des matériaux, à Dominique Kolb (Lycée Jean-Mermoz de Saint-Louis) pour son expertise apportée lors des mesures calorimétriques, à Gaëtan Garreffa (UHA) et Gauthier Schrodj (Institut de Science de Matériaux de Mulhouse) pour la réalisation des analyses mécaniques dynamiques, et à Laurent Broch (Université de Lorraine) pour les données issues de mesures éllipsométriques. Merci aussi tout particulièrement à Gatien Ravissot et Dounia Zyati qui m'ont confié l'encadrement de leur stage de fin d'études au sein de l'ESI Reims et à qui je souhaite sincèrement réussite et épanouissement tout au long de leur carrière professionnelle.

Pour finir, comment ne pas oublier de remercier sincèrement mes proches, mes parents, mes frères et mes amis pour leur soutien fidèle et continu tout au long de ces dernières années ; à sa manière, chacun a su être là quand le besoin s'en faisait ressentir, et ainsi apporter sa « petite pierre » à l'édifice à la réussite de ce beau projet. Enfin, mes derniers mots seront témoins d'une pensée plus personnelle envers Sarah, sans qui la rédaction de ce manuscrit n'aurait pas été possible puisque l'ordinateur sur lequel j'écris ces dernières lignes lui appartient, et plus sérieusement pour avoir su partager mon quotidien durant cette aventure : tes encouragements ponctuels, ton support permanent et ta présence salvatrice dans les périodes de doutes représentent à mes yeux toutes ces petites choses essentielles à l'accomplissement d'un travail de recherche. Pour tout cela, je te serai éternellement reconnaissant.



## ACTIVITÉ SCIENTIFIQUE

### Production écrite

Allheily, V., Merlat, L., Lacroix, F., Eichhorn, A. & L'Hostis, G. The behavior of translucent composite laminates under highly energetic laser irradiations. *Physics Procedia*. 2016. Vol. 83, pp. 1044-1054.

Allheily, V., Lacroix, F., Eichhorn, A., Merlat, L., L'Hostis, G. & Durand, B. An experimental method to assess the thermo-mechanical damage of CFRP subjected to a highly energetic 1.07  $\mu\text{m}$ -wavelength laser irradiation. *Composites: Part B*. 2016. Vol. 92, pp. 326-331.

Allheily, V., Merlat, L., Lacroix, F., Eichhorn, A. & L'Hostis, G. The thermo-optical behavior of turbid composite laminates under highly energetic laser irradiations. *SPIE Proceedings*. 2017. Vol. 10254.

Lacroix, F., Eichhorn, A., Muller, O., Allheily, V. & L'Hostis, G. Behavior of composite materials subjected to 1.07  $\mu\text{m}$  laser irradiation in the range of 100  $\text{W}/\text{cm}^2$  to 2000  $\text{W}/\text{cm}^2$ . *International Conference Laser Optics*. 2014. pp. 1-1.

Lacroix, F., Allheily, V., Diener, K., Eichhorn, A., Gillet, M. & L'Hostis, G. Thermomechanical behavior of aeronautic structural carbon epoxy composite submitted to a laser irradiation. *Composite Structures*. 2016. Vol. 143, pp. 220-229.

Schmitt, R. & Allheily. Modelling the heating process of CFRP by cw-laser irradiation with special focus on the heat transfer by thermal radiation between the carbon fibers. *Procedia CIRP*. 2018. Vol. 74, pp. 562-567.

### Production orale

- |      |                        |   |
|------|------------------------|---|
| 2015 | <i>Nantes, FR</i>      | Journée Nationale des Procédés Laser Industriels (JNPLI)  |
|      | <i>Lisbonne, PT</i>    | 18 <sup>th</sup> International Conference on Composite Structures (ICCS18)                      |
| 2016 | <i>Saint-Louis, FR</i> | Axis meeting (Workshop annuel ISL)  |
|      | <i>Saint-Louis, FR</i> | 5 <sup>th</sup> Budding Science Colloquium (Journée des Doctorants ISL)                         |
|      | <i>Gmunden, AT</i>     | 21 <sup>st</sup> International Symposium on High Power Laser Systems & Applications (HPLS&A)    |
| 2017 | <i>Nüremberg, DE</i>   | 9 <sup>th</sup> International Conference on Photonic Technologies (LANE)                        |
|      | <i>Saint-Louis, FR</i> | Axis meeting (Workshop annuel ISL)  |
|      | <i>Saint-Louis, FR</i> | 6 <sup>th</sup> Budding Science Colloquium (Journée des Doctorants ISL)                         |
|      | <i>Bologne, IT</i>     | 3 <sup>rd</sup> International Conference on Mechanics of Composites (MECHCOMP3)                 |
| 2018 | <i>Saint-Louis, FR</i> | Axis meeting (Workshop annuel ISL)  |
|      | <i>Mulhouse, FR</i>    | Séminaire LPMT (Workshop UHA)   |
|      | <i>Saint-Louis, FR</i> | 1 <sup>st</sup> Workshop on High Energy Laser Terminal Effects (HELTE)                          |
|      | <i>Marseille, FR</i>   | 3 <sup>ème</sup> Workshop sur l'Interaction Rayonnement Matière – Du Solide au Plasma (IRM-SDP) |
| 2019 | <i>Saint-Louis, FR</i> | Axis meeting (Workshop annuel ISL)  |
|      | <i>Strasbourg, FR</i>  | SPIE Security + Defence   |

### Posters

- |      |                        |   |
|------|------------------------|---|
| 2015 | <i>Saint-Louis, FR</i> | 4 <sup>th</sup> Budding Science Colloquium (Journée des Doctorants ISL) |
|      | <i>Strasbourg, FR</i>  | Brainstorming ISL – UHA – ICube   |
| 2019 | <i>Nantes, FR</i>      | Congrès français de thermique (SFT)                                     |





## TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction générale.....	19
2	Contexte et état de l'art .....	21
2.1	L'arme laser anti-structure .....	21
2.1.1	Préambule.....	21
2.1.2	Historique de l'arme laser .....	22
2.1.3	Prototypes actuels de canons laser .....	24
2.2	La menace drone .....	26
2.2.1	Généralités.....	26
2.2.2	Caractérisation de la cible .....	27
2.2.3	Matériaux composites de structure aéronautique .....	28
2.3	Propriétés des matériaux composites à haute température .....	31
2.3.1	Comportement au feu .....	31
2.3.2	Comportement sous irradiation laser.....	33
2.3.3	Comparaison et perspectives .....	34
2.4	Conclusion.....	35
3	Observations préliminaires.....	41
3.1	Présentation des matériaux.....	41
3.1.1	Fibres de carbone / époxy.....	41
3.1.2	Fibres de verre / époxy .....	41
3.1.3	Fibres de verre / vinylester .....	43
3.2	Tests d'irradiations initiaux.....	43
3.2.1	Polymère à renforts carbone.....	43
3.2.2	Polymère à renforts verre .....	49
3.2.3	Comparaison à caractère empirique .....	53
3.3	Aspects théoriques et moyens de caractérisation .....	55
3.3.1	Couplage optique et spectrométrie.....	55
3.3.2	Changements de phase et influence sur les propriétés physiques .....	59
3.4	Conclusion.....	69
4	Examen du couplage optique .....	73
4.1	Introduction.....	73
4.2	État de l'art.....	74
4.3	Étude de la matrice seule.....	75
4.3.1	Choix des résines et objectifs .....	75
4.3.2	Modélisation optique du comportement purement absorbant .....	77
4.3.3	Analyses spectrométriques .....	78
4.3.4	Identification des propriétés optiques.....	79
4.3.5	Simulation du comportement optique .....	84

4.4	Étude des stratifiés.....	85
4.4.1	Avant-propos .....	85
4.4.2	Lois optiques de comportement absorbant-diffusant.....	86
4.4.3	Mesures spectrométriques .....	88
4.4.4	Évaluation des propriétés optiques équivalentes .....	91
4.4.5	Modélisation du comportement optique .....	93
4.5	Conclusion.....	95
5	Analyse des transitions de phase thermocinétiques.....	101
5.1	Introduction .....	101
5.2	Analyse théorique.....	102
5.2.1	Modèle thermocinétique.....	102
5.2.2	Méthodes d'estimation du triplet cinétique .....	103
5.2.3	Modélisation du degré d'avancement.....	105
5.3	Analyse thermogravimétrique .....	106
5.3.1	Protocole expérimental.....	106
5.3.2	Résultats .....	106
5.3.3	Calcul du triplet cinétique de dégradation .....	108
5.3.4	Simulation.....	109
5.4	Calorimétrie différentielle à balayage .....	112
5.4.1	Protocole expérimental.....	112
5.4.2	Résultats .....	112
5.4.3	Estimation des différents triplets cinétiques .....	115
5.4.4	Modélisation.....	116
5.5	Analyse mécanique dynamique.....	117
5.5.1	Protocole expérimentale .....	117
5.5.2	Analyse des résultats .....	117
5.6	Conclusion.....	119
6	Caractérisation des propriétés thermomécaniques en température.....	123
6.1	Introduction .....	123
6.2	Propriétés thermodynamiques .....	123
6.2.1	Estimation de la masse volumique .....	123
6.2.2	Évaluation de la capacité thermique massique .....	125
6.2.3	Caractérisation de la diffusivité thermique.....	127
6.3	Propriétés mécaniques de traction .....	131
6.3.1	Tests à température ambiante .....	131
6.3.2	Essais à haute température.....	133
6.4	Conclusion.....	136
7	Étude et modélisation sous irradiation laser .....	141
7.1	Introduction .....	141

7.2	Essais de vulnérabilité laser sous sollicitation mécanique .....	142
7.2.1	Présentation du banc laser de traction .....	142
7.2.2	Résultats expérimentaux .....	144
7.3	Simulation thermodynamique sous irradiation.....	150
7.3.1	Schéma de modélisation dynamique .....	150
7.3.2	Résultats numériques.....	156
7.4	Conclusion.....	161
8	Conclusion générale .....	165
8.1	Rappel des objectifs .....	165
8.2	Bilan des travaux.....	165
8.3	Perspectives futures.....	167

## TABLE DES ANNEXES

A	Résolution analytique des modèles optiques.....	170
A.1	Modèle à 2 flux collimatés de type Beer-Lambert .....	170
A.2	Modèle à 2 flux diffus de type Kubelka-Munk .....	171
B	Résolution numérique de l'Équation de Transfert Radiatif.....	175
C	Modèles analytiques dédiés à la méthode flash.....	179
C.1	Modèle adiabatique .....	179
C.2	Modèle 1D avec pertes faciales.....	181

## LISTE DES FIGURES

2.1 Illustration du système de défense imaginé par Archimède [6] .....	22
2.2 Illustration du système ABL à bord d'un Boeing 747-400F [5].....	23
2.3 Vue d'artiste d'un futur système laser de défense sur un théâtre d'opération [4] .....	24
2.4 Vue du LaWS installé sur l'USS Ponce [4].....	24
2.5 Démonstration des effets d'un tir d'arme laser sur véhicule terrestre [2] .....	25
2.6 Drone de combat tactique américain (modèle Raven RQ-11B, illustration constructeur) .....	26
2.7 Expérience en laboratoire ISL d'un tir laser sur un drone civil.....	28
2.8 Matrices usuelles d'un matériau composite.....	29
2.9 Triangle de classification des polymères.....	30
2.10 Renforts usuels d'un matériau composite.....	31
2.11 Test de traction avec brûleur au propane ( $5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) d'un stratifié verre/polypropylène [29].....	32
2.12 Échantillon carbone/epoxy après irradiation ( $107 \text{ W}$ ; $\varnothing 2,77 \text{ mm}$ ; $300 \text{ s}$ ) [77] .....	34
3.1 Échantillon 16 plis de carbone/époxy.....	41
3.2 Échantillon 16 plis de verre/époxy .....	42
3.3 Images MEB du verre/époxy : en surface (gauche) et sur la tranche (droite) .....	42
3.4 Échantillon 5 plis de verre/vinylester .....	43
3.5 Température stationnaire en face avant relevée en zone irradiée .....	44
3.6 Température en face arrière .....	44
3.7 Schéma du banc de mesure de température sur la tranche .....	45
3.8 Profils de température : $200 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (gauche), $500 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (droite).....	45
3.9 Échantillon de carbone/époxy post-irradiation ( $750 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) .....	46
3.10 Schéma du banc d'essai thermomécanique avec flexion cantilever .....	47
3.11 Épaisseur résiduelle vierge en fonction de l'énergie laser déposée en face avant.....	47
3.12 Banc expérimental pour la mesure de transmission durant l'irradiation .....	50
3.13 Température en face avant (gauche) et transmission optique à $1070 \text{ nm}$ (droite) .....	51
3.14 Réponse optique post-irradiation d'un échantillon 8 plis à $1070 \text{ nm}$ .....	52
3.15 Photos d'échantillons 8 plis irradiés jusqu'à différents seuils de température .....	53
3.16 Schéma du comportement d'une onde plane lors d'un saut d'indice .....	55
3.17 Coefficients de réflexion de Fresnel en fonction de l'angle d'incidence .....	56
3.18 Interactions possibles d'un photon avec un milieu diffusant.....	57
3.19 Schéma d'une sphère intégrante pour les mesures de transmission et de réflexion diffuses.....	58
3.20 Spectromètre Agilent Cary 7000 pour les mesures directionnelles.....	59
3.21 Courbe ATG typique d'une résine polymère sous air et sous azote [20] .....	61
3.22 Schéma de principe d'un appareil DSC à flux de chaleur .....	62
3.23 Spectre mécanique conventionnel issu d'une DMA [22].....	63
3.24 Principe d'une mesure de capacité thermique par DSC [21].....	64
3.25 Schéma de la méthode flash .....	65
3.26 Mise en évidence du coefficient de Poisson .....	67
3.27 Courbes de traction conventionnelles pour un matériau : fragile (I), ductile (II) [33] .....	68
4.1 Illustration d'un milieu hétérogène semi transparent et diffusant .....	73
4.2 Lobes de diffusion du verre/époxy à $1070 \text{ nm}$ .....	73
4.3 Lobes de diffusion du verre/vinylester à $1070 \text{ nm}$ (zoom à droite).....	74
4.4 Photographie des échantillons de résine époxy (gauche) et vinylester (droite).....	76
4.5 Modèle optique purement absorbant (type Beer-Lambert).....	77
4.6 Schéma de fonctionnement du spectromètre pour la mesure goniométrique .....	78
4.7 Réflectance et transmittance à $1070 \text{ nm}$ : époxy (gauche) et vinylester (droite).....	78
4.8 Diagramme de l'algorithme d'identification .....	80
4.9 Indice de réfraction du verre N-BK7 ( $1 \text{ mm}$ ) .....	80
4.10 Indice de réfraction du verre N-BK7 ( $10^\circ < \text{AOI} < 20^\circ$ ).....	81
4.11 Coefficient d'absorption des résines : époxy (gauche) et vinylester (droite) .....	82
4.12 Indice de réfraction des résines : époxy (gauche) et vinylester (droite) .....	82
4.13 Indice de réfraction mesuré par spectrométrie et ellipsométrie.....	83

4.14 Transmittance directe de la résine époxy .....	84
4.15 Transmittance directe de la résine vinylester .....	84
4.16 Influence de la présence de fibres de verre sur la transmission optique .....	85
4.17 Modèle optique absorbant-diffusant (type Kubelka-Munk).....	86
4.18 Verre/époxy : réflectance hémisphérique (gauche) et transmittance hémisphérique (droite) .....	89
4.19 Verre/vinylester : réflectance hémisphérique (gauche) et transmittance hémisphérique (droite) .	89
4.20 Absorptance des stratifiés : verre/époxy (gauche) et verre/vinylester (droite).....	90
4.21 Réponse optique à 1070 nm des stratifiés : verre/époxy (gauche) et verre/vinylester (droite) .....	90
4.22 Propriétés optiques du verre/époxy associées à la théorie de Kubelka-Munk .....	91
4.23 Propriétés radiatives du verre/époxy associées à l'ETR.....	92
4.24 Propriétés radiatives du verre/vinylester associées à l'ETR.....	92
4.25 Données expérimentales (—) versus théorie de Kubelka-Munk (---) pour le verre/époxy .....	94
4.26 Données expérimentales (—) versus modèle ETR (□) pour le verre/époxy .....	94
4.27 Données expérimentales (—) versus modèle ETR (□) pour le verre/vinylester .....	94
5.1 Dégradation progressive visible du verre/époxy lors d'un tir laser.....	101
5.2 Courbes ATG du verre/époxy sous N <sub>2</sub> : perte de masse (gauche) et dérivée du signal (droite) ...	106
5.3 Courbes ATG du verre/époxy sous O <sub>2</sub> : perte de masse (gauche) et dérivée du signal (droite) ...	107
5.4 Températures « pics » de dégradation du verre/époxy époxy sous O <sub>2</sub> et N <sub>2</sub> .....	107
5.5 Droite d'interpolation de la méthode de Kissinger .....	108
5.6 Droites d'interpolation de la méthode de Friedman.....	109
5.7 Droites d'interpolation de la méthode d'Ozawa.....	109
5.8 Variation de l'énergie d'activation en cours de dégradation.....	110
5.9 Évaluation des triplets cinétiques par comparaison avec des données d'essai (10 °C·min <sup>-1</sup> ) .....	111
5.10 Degré d'avancement de la dégradation .....	111
5.11 Courbes DSC du verre/époxy sous argon.....	112
5.12 Courbes DSC standard (x2) du verre/époxy sous N <sub>2</sub> (10 °C·min <sup>-1</sup> ).....	113
5.13 Courbes DSC modulée (x2) du verre/époxy sous N <sub>2</sub> (10 °C·min <sup>-1</sup> ; 1 °C ; 60 s).....	114
5.14 Droites d'interpolation de la méthode de Kissinger.....	115
5.15 Degré d'avancement de la transition vitreuse, de la polymérisation et de la dégradation .....	116
5.16 Vue du montage DMA en torsion (four ouvert).....	117
5.17 Courbes DMA du verre/époxy : en flexion 3 points (gauche) et en torsion (droite).....	118
6.1 Modélisation de la masse volumique apparente du verre/époxy en température (10 °C·min <sup>-1</sup> ) ...	125
6.2 Mesure de la chaleur spécifique du verre/époxy en température .....	126
6.3 Modélisation de la chaleur spécifique apparente du verre/époxy en température (10 °C·min <sup>-1</sup> ) ..	127
6.4 Schéma du montage expérimental pour la mesure de diffusivité thermique.....	129
6.5 Mesure de la diffusivité thermique en température : graphite (gauche) et pyroceram (droite).....	129
6.6 Thermogrammes expérimentaux et numériques du verre/époxy à différentes températures .....	130
6.7 Mesure des propriétés thermiques du verre/époxy en température .....	130
6.8 Vue rapprochée du montage expérimental utilisé lors des essais de traction.....	131
6.9 Courbe de contrainte-déformation typique du verre/époxy à température ambiante .....	132
6.10 Faciès de rupture en traction d'une éprouvette de verre/époxy (8 plis) .....	133
6.11 Courbes de contrainte-déformation du verre/époxy à haute température.....	135
6.12 Mesure des propriétés mécaniques en température .....	135
6.13 Mesure du module de Young de traction en température (comparaison avec DMA).....	136
7.1 Photographie d'une éprouvette de traction irradiée (191 W·cm <sup>-2</sup> ; Ø50 mm ; 12,55 s).....	141
7.2 Schéma du banc d'essai laser de traction statique (faisceau élargi).....	142
7.3 Photographie du banc d'essai laser de traction statique .....	143
7.4 Températures relevées lors d'essais sur verre/époxy jusqu'à rupture (150 MPa).....	145
7.5 Observations lors d'un essai sur verre/époxy sans rupture (50 W·cm <sup>-2</sup> ; Ø50 mm ; 150 MPa)....	145
7.6 Observation détaillée de la surface du verre/époxy lors de l'irradiation (191 W·cm <sup>-2</sup> ) .....	146
7.7 Données mécaniques relevées lors d'essais sur verre/époxy jusqu'à rupture (200 MPa) .....	147
7.8 Temps de rupture du verre/époxy.....	147
7.9 Temps de rupture du verre/époxy en fonction de l'énergie laser (faisceau élargi) .....	148
7.10 Observations lors d'un essai avec rupture (225 W·cm <sup>-2</sup> ; Ø20 mm ; 150 MPa) .....	148
7.11 Temps de rupture du verre/époxy en fonction de l'énergie laser (faisceau élargi et focalisé) ....	149

7.12 Mise en relief de la rapidité de rupture mesurée en fonction du diamètre et du flux laser .....	149
7.13 Vue de l'esprit d'un schéma de discrétisation spatiale 1D .....	153
7.14 Représentation graphique du maillage d'un schéma FTCS.....	154
7.15 Illustration de la divergence temporelle d'un schéma aux différences finies.....	155
7.16 Modélisation du degré d'avancement du verre/époxy sous irradiation ( $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) .....	157
7.17 Modélisation des pertes thermiques en face avant sous irradiation ( $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) .....	158
7.18 Évolution du front de dégradation pour des différentes puissances d'irradiation .....	159
7.19 Modélisation du couplage optique du verre/époxy sous irradiation ( $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) .....	159
7.20 Évolution de température en face avant du verre/époxy sous irradiation ( $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) .....	160
7.21 Évolution de température en face avant du verre/époxy sous irradiation ( $97$ et $191 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ....	160
A.1 Schéma de synthèse des flux collimatés .....	170
A.2 Schéma de synthèse des flux diffus .....	172
A.3 Coefficients de réflexions surfaciques internes et externes pour un flux collimaté ou diffus .....	173
B.1 Volume élémentaire pour le bilan énergétique de l'ETR .....	175
B.2 Schéma de discrétisation spatiale (gauche) et de quadrature angulaire irrégulière (droite).....	177
C.1 Illustration du modèle adiabatique.....	179
C.2 Illustration du modèle avec pertes thermiques en surface .....	181

## LISTE DES TABLEAUX

3.1 Coefficients de dégradation mesurés par méthode graphique .....	48
3.2 Flux de dégradation théoriques calculés par la loi du corps noir .....	49
3.3 Méthodes de mesure 1D de la diffusivité thermique .....	66
4.1 Propriétés optiques des résines époxy et vinylester à 1070 nm.....	83
4.2 Épaisseur moyenne des stratifiés de verre/vinylester en fonction du nombre de plis .....	89
4.3 Propriétés optiques équivalentes du verre/époxy et du verre/vinylester à 1070 nm.....	93
5.1 Résultats des triplets cinétiques obtenus par ATG .....	110
5.2 Enthalpies de post-polymérisation et de dégradation du verre/époxy .....	114
5.3 Résultats des triplets cinétiques par DSC .....	116
5.4 Seuils de transition vitreuse du verre/époxy mesurés par DSC et par DMA.....	118
6.1 Masse volumique de chaque constituant du verre/époxy .....	124
6.2 Propriétés en traction du verre/époxy à température ambiante.....	133
7.1 Récapitulatif des propriétés de chaque appareil pyrométrique.....	143
7.2 Données d'entrée du modèle thermodynamique .....	157

## LISTE DES SYMBOLES COURANTS

### Alphabet latin

<i>A</i>		Absorptance	Chapitre 4
<i>A</i>	min <sup>-1</sup>	Facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius	Chapitre 5 et 7
<i>Bi</i>		Nombre de Biot	Chapitre 6
<i>c<sub>p</sub></i>	J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	Capacité thermique massique	Chapitre 6 et 7
<i>CV</i>		Coefficient de variance	
<i>E</i>	MPa	Module de Young	Chapitre 5 et 6
<i>E<sub>a</sub></i>	J·mol <sup>-1</sup>	Energie d'activation de la loi d'Arrhenius	Chapitre 5 et 7
<i>E<sub>d</sub></i>	J·m <sup>-2</sup>	Densité d'énergie laser	Chapitre 3 et 7
<i>f</i>	Hz	Fréquence	Chapitre 5
<i>F</i>		Facteur de jauge	Chapitre 6
<i>F</i>	N	Force mécanique	Chapitre 3
<i>G</i>	MPa	Module de Coulomb	Chapitre 5
<i>h</i>	m	Épaisseur	
<i>h<sub>c</sub></i>	W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup>	Coefficient de pertes par conduction	Chapitre 7
<i>ΔH</i>	J·kg <sup>-1</sup>	Enthalpie de réaction	Chapitre 7
<i>I</i>	W·m <sup>-2</sup>	Flux radiatif – sens identique au flux incident	Chapitre 4
<i>J</i>	W·m <sup>-2</sup>	Flux radiatif – sens opposé au flux incident	Chapitre 4
<i>k</i>	m <sup>-1</sup>	Coefficient d'absorption (loi de Beer-Lambert)	Chapitre 4 et 7
<i>k</i>	W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	Conductivité thermique	Chapitre 6 et 7
<i>K</i>	m <sup>-1</sup>	Coefficient d'absorption (théorie de Kubelka-Munk)	Chapitre 4
<i>l</i>	m	Largeur	
<i>L</i>	m	Longueur	
<i>L</i>	W·m <sup>-2</sup>	Flux radiatif	Chapitre 4
<i>L</i>	W·m <sup>-2</sup> ·sr <sup>-1</sup>	Luminance (Équation de Transfert Radiatif)	Chapitre 4
<i>M</i>	kg	Masse	Chapitre 5
<i>n</i>		Indice de réfraction	Chapitre 4
<i>p</i>		Fonction de phase (Équation de Transfert Radiatif)	Chapitre 4
<i>p</i>		Ordre de réaction	Chapitre 5 et 7
<i>P<sub>d</sub></i>	W·m <sup>-2</sup>	Densité de puissance laser	Chapitre 3 et 7
<i>Q</i>	J·m <sup>-2</sup>	Excitation thermique	Chapitre 6
<i>Q</i>	W	Flux de chaleur	Chapitre 6
<i>Q</i>	W·m <sup>-3</sup>	Source de chaleur volumique	Chapitre 7
<i>r</i>		Coefficient de réflexion de Fresnel	Chapitre 4
<i>R</i>		Réflectance	Chapitre 4
<i>S</i>	m <sup>-1</sup>	Coefficient de diffusion (théorie de Kubelka-Munk)	Chapitre 4
<i>t</i>		Coefficient de transmission de Fresnel	Chapitre 4
<i>t</i>	s	Temps	
<i>T</i>	°C ou K	Température	
<i>T</i>		Transmittance	Chapitre 4
<i>X</i>	MPa	Limite élastique	Chapitre 6
<i>x, y, z</i>	m	Coordonnée spatiale	



## Alphabet grec

$\alpha$	$m^{-1}$	Coefficient d'absorption (Équation de Transfert Radiatif)	Chapitre 4
$\alpha$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Diffusivité thermique	Chapitre 6
$\beta$	$m^{-1}$	Coefficient d'extinction (Équation de Transfert Radiatif)	Chapitre 4
$\beta$	$^{\circ}C \cdot min^{-1}$	Vitesse de chauffe	Chapitre 5
$\varepsilon$		Déformation mécanique	Chapitre 6 et 7
$\varepsilon$		Émissivité	Chapitre 7
$\theta$	deg	Angle	
$\lambda$	m	Longueur d'onde	
$\nu$		Taux volumique	Chapitre 6
$\rho$	$kg \cdot m^{-3}$	Masse volumique	Chapitre 6 et 7
$\sigma$	MPa	Contrainte mécanique	Chapitre 6 et 7
$\sigma$	$m^{-1}$	Coefficient de diffusion (Équation de Transfert Radiatif)	Chapitre 4
$\sigma$	(variable)	Écart-type	
$\nu$		Coefficient de Poisson	Chapitre 6
$\varphi$		Degré de conversion	Chapitre 5 et 7
$\omega$		Albédo (Équation de Transfert Radiatif)	Chapitre 4

## Abréviations

ALL	<i>Airborne Laser Laboratory</i>
AOI	<i>Angle Of Incidence</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BT	Basse Température
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CFL	Courant-Friedrichs-Levy
CMO	Contre-Mesure Optronique
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
DGA	Direction Générale de l'Armement
DIC	<i>Digital Image Correlation</i>
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDF	Électricité de France
EDP	Équation aux Dérivées Partielles
ESI	École nationale Supérieure d'Ingénieurs
ETR	Équation de Transfert Radiatif
FTCS	<i>Forward-Time Central-Space</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
HT	Haute Température
IR	Infrarouge
ISL	Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LaWS	<i>Laser Weapon System</i>

LFA	<i>Laser-Flash Analysis</i>
LPMT	Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MT	Moyenne Température
Nd:YAG	<i>Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet</i>
PA	Polyamide
PAN	Polyacrylonitrile
PES	Polyethersulfone
PMMA	<i>Poly(methyl methacrylate)</i>
PMT	<i>Photomultiplier Tube</i>
RIM	<i>Radiation Interaction with Matter</i>
TE	<i>Transverse Electric</i>
TM	<i>Transverse Magnetic</i>
UHA	Université Haute-Alsace
UV	Ultraviolet
Vis	Visible
WIWeB	<i>Wehrwissenschaftliches Institut für Werk- und Betriebsstoffe</i>



# 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse s'inscrit dans un contexte d'étude quelque peu surprenant au regard du grand public, mais dont le sujet présente depuis les années 2010 un intérêt grandissant auprès de nos tutelles, dont notamment la Direction Générale de l'Armement (DGA) de l'État français. Afin d'optimiser la protection des populations civiles et militaires face à un nouveau genre de menace aérienne qui ne cesse d'augmenter – les drones, la DGA entrevoit en effet de nouveaux moyens de défense – les canons lasers, fondamentalement différents des ressources conventionnelles utilisées aujourd'hui, et dont les promesses technologiques pourraient permettre de parfaire les systèmes de protection actuels.

Cette étude multidisciplinaire répond donc à un besoin exprimé par le Ministère des Armées au sujet de la protection de l'espace aérien civil et militaire à l'aide d'armes laser, et aspire ainsi à étudier la vulnérabilité d'une structure de type aéronautique sous contrainte mécanique face à un faisceau laser de haute puissance. L'absorption d'un faisceau laser de haute intensité par un milieu a pour conséquence différents phénomènes provoqués par l'échauffement local du matériau, dont les effets terminaux sont la perturbation ou la neutralisation de la cible en vol puisque la structure irradiée, plus ou moins affaiblie en fonction du temps d'irradiation, ne pourra plus supporter les contraintes mécaniques en vol pour laquelle elle a été initialement conçue.

Ce document synthétise donc les différents travaux expérimentaux et de modélisation menés lors de ce doctorat. Étant donné les problématiques opérationnelles que peut représenter l'irradiation d'un drone en plein vol, la majeure partie de cette étude a été réalisée sur des échantillons de laboratoire au sein du groupe RIM (*Radiation Interaction with Matter*) de l'ISL. Ce groupe de travail est voué à étudier l'interaction d'ondes électromagnétiques de divers natures avec la matière, et dispose donc d'un arsenal de lasers de forte puissance dérivés de leur utilisation industrielle ainsi que de plusieurs systèmes de mesure permettant d'enregistrer toute sorte de grandeurs physiques utiles à la compréhension des phénomènes (température de surface, contrainte mécanique, spectre électromagnétique, etc.). L'étude s'articule plus précisément autour des quatre champs de recherche suivants :

- l'interaction optique : définition du couplage optique et par conséquent de la source de chaleur induite par la propagation du faisceau laser haute puissance au sein d'un matériau semi transparent et/ou diffusant ;
- la propagation de la chaleur : mesure des propriétés thermodynamiques en fonction de la température pilotant la propagation de la chaleur au sein du matériau ;
- la thermocinétique : caractérisation des transitions de phase induites par échauffement de la matière polymère ayant des conséquences sur les propriétés optiques, thermodynamiques ou thermomécaniques (telles la transition vitreuse, la fusion, la dégradation, etc.) ;
- la vulnérabilité mécanique : mesure des propriétés mécaniques en fonction de la température permettant d'estimer la vulnérabilité d'ensemble d'une structure composite.

L'acquisition des caractéristiques optiques, thermodynamiques, thermocinétiques et mécaniques intrinsèques au matériau composite considéré nécessite donc en premier lieu un travail expérimental conséquent permettant par la suite la mise en place de modèles de simulation dynamiques et évolutifs.

Le Chapitre 2 contient une brève présentation de l'historique de l'arme laser et de son utilisation contemporaine, ainsi que de la menace drone actuelle. Un rapide état de l'art résume par la suite les différentes études pouvant toucher de près ou de loin à la caractérisation de la réponse physique d'un milieu lors d'un échauffement intense.

Le Chapitre 3 met ensuite en avant les différents phénomènes se déroulant lors de l'agression laser d'un matériau composite en présentant les résultats de tests préliminaires d'irradiation laser de matériaux composites à base de fibres de carbone et de verre. Les différents paramètres influençant le comportement du matériau face à l'agression ainsi que les méthodes d'analyse conventionnelles de ces derniers sont recensés, délivrant ainsi les différents axes exploratoires de cette étude.

Le Chapitre 4 marque le début du travail de caractérisation avec la détermination des propriétés optiques du matériau composite sur une vaste plage spectrale du visible au proche infrarouge (400 – 2500 nm). Diverses théories traitant de l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière sont par la suite utilisées afin d'évaluer les propriétés spectrales d'échantillons homogènes et hétérogènes.

Le Chapitre 5 aborde les transitions de phases endurées par la phase polymère lors d'une élévation de température et les paramètres thermocinétiques de la loi d'Arrhenius qui leurs sont associés. L'étude permet par la suite d'anticiper ces changements d'état de la matière en fonction du cycle de chauffe appliqué.

Le Chapitre 6 est l'occasion d'évoquer les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau composite lorsque la température atteint un niveau critique. Des essais permettent ainsi d'obtenir de manière rigoureuse les caractéristiques thermodynamiques et thermomécaniques en fonction de la température d'un stratifié destinées à être implémentées plus tard au sein d'un modèle multiphysique global.

Le Chapitre 7 synthétise les résultats d'essais de traction statiques sous irradiation laser d'une structure composite menés en laboratoire. Plusieurs observations empiriques telles que la mesure des températures de surface, l'élongation au cours d'irradiation ou encore les temps de rupture sont analysés. Les données expérimentales de température enregistrées lors de ces essais sont également comparées aux résultats de simulation obtenus grâce à un modèle thermo-optique 1D développé au cours de ce travail. Une comparaison éphémère avec quelques résultats dans le cas d'irradiations simples permet de juger de la validité des lois utilisées et des différentes hypothèses réalisées lors de la modélisation multiphysique.

## 2 CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART

### 2.1 L'arme laser anti-structure

#### 2.1.1 Préambule

Parmi les derniers systèmes de défense envisagés afin de perturber l'équilibre en vol d'un aéronef, l'arme laser représente une réelle opportunité de mise en œuvre à moyen terme. Les lasers (acronyme de l'anglais *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) ont été historiquement développés au cours des années 1950 [1] et sont aujourd'hui omniprésents dans notre vie quotidienne, dans le monde industriel (pour des travaux de soudure, de découpe, de perçage et de gravure) ainsi que dans un grand nombre de technologies de pointe (comme par exemple la médecine chirurgicale, les télécommunications, ou encore la télémétrie). Cette diversité d'utilisation au sein du domaine civil s'accompagne d'un fort intérêt des armées pour cette technologie, qui permettrait d'aider de manières diverses le combattant dans un contexte opérationnel.

L'intérêt de la technologie laser, également souvent décrite par les termes « concentré de lumière » ou « arme à énergie dirigée » réside dans une capacité rare : la possibilité de piloter, de canaliser l'énergie sous forme électromagnétique. Ce contrôle de l'énergie en sortie de source laser est rendu possible dans trois « dimensions » principales [2] :

- la dimension temporelle, avec des régimes allant de l'émission continue jusqu'à l'émission impulsionnelle très courte (de l'ordre de la picoseconde, voire moins pour les lasers *mode-locked* les plus évolués) ;
- la dimension spatiale, puisque le rayonnement laser offre une directivité sans pareil et une cohérence quasi infinie en milieu atmosphérique ;
- la dimension spectrale, car une émission laser standard est généralement caractérisée par une longueur d'onde bien spécifique selon la terminologie utilisée.

Cette possibilité permettant de réguler librement un flux de lumière donne accès à de multiples applications sur un champ de bataille. Historiquement et car les ressources énergétiques offertes par la technologie ne permettaient pas initialement d'envisager le laser comme une arme de destruction à grande échelle, ce dernier fut tout d'abord, et est toujours, utilisé comme un moyen de mesure ou d'offensive (arme de brouillage, par exemple). Cet emploi spécifique porte le nom de contre-mesure optronique (CMO) et vise à atteindre des composants à la sensibilité optique élevée (détecteurs, fenêtre d'observation, etc.) afin de contrarier les moyens d'observation ennemis, et ce même avec des armes laser dites de moyenne énergie [3]. Plutôt que d'endommager quelconque structure, l'arme laser de moyenne énergie s'attaque donc aux optiques frontales ou aux capteurs en aval afin de rendre le système inutilisable. Une autre utilisation de la technologie laser a été imaginée très peu de temps après grâce au développement rapide de sources laser offrant des puissances d'irradiation de plus en plus élevées : l'arme laser anti-structure.

Les armes laser offrent de nouvelles perspectives de protection que les armes conventionnelles ne peuvent égaler à l'heure actuelle, aussi bien en termes d'efficacité que de rentabilité financière. Parmi ces avantages, on peut citer [4] :

- une capacité accrue à maîtriser l'énergie : directivité spatiale, cohérence temporelle, concentration de l'énergie en une zone définie, etc. ;
- une vitesse de propagation extrêmement rapide : l'onde laser se propage à la vitesse de la lumière ( $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  dans le vide) là où un projectile classique met plusieurs secondes à atteindre sa cible ;

- une portée quasi infinie : seuls des « obstacles optiques » opaques (bâtiments, reliefs, etc.) voire semi transparents, telles l'atmosphère (à certaines longueurs d'ondes) ou des perturbations météorologiques (brouillard, sable, etc.), sont en mesure de perturber un faisceau laser par absorption, diffraction ou diffusion du rayonnement ;
- une durée de vie étendue : les lasers industriels actuels fonctionnent en continu pendant plus de 20000 heures ;
- des contraintes mécaniques réduites : pas ou peu d'effet de recul, pas d'effet de gravité ;
- une utilisation aisée : aucune contrainte liée à l'approvisionnement et au stockage de munitions, seul de l'énergie électrique est nécessaire pour alimenter l'arme ;
- un coût sommaire : les frais par nombre de tirs sont très faibles comparés à un missile standard.

On peut cependant énumérer quelques inconvénients : des dimensions importantes entraînant un poids élevé, une sensibilité aux vibrations, aux turbulences atmosphériques et aux conditions environnementales (lors d'une utilisation en milieu humide ou poussiéreux [3]), un rendement à la prise encore faible et enfin une complexité d'implantation élevée, que ce soit d'un point de vue technologique (une qualité de faisceau importante est requise), financier (installation initiale onéreuse) ou humain (opérabilité encore délicate sur un champ de bataille).

## 2.1.2 Historique de l'arme laser

L'Homme rêve depuis l'Antiquité de pouvoir utiliser un flux lumineux intense pour anéantir des cibles, comme le prouvent les illustrations où Archimède imagine un système de défense concentrant la lumière du soleil sur des bateaux romains afin de protéger sa cité de Syracuse.

L'apparition du laser en pleine « guerre des étoiles » ramena cette idée un peu folle au goût du jour, et les États-Unis, par l'intermédiaire du scientifique très controversé E. Teller, ainsi que l'Union Soviétique décidèrent de reprendre le flambeau. Au cours des années 1980, la technologie laser atteint des niveaux de rendement électro-optique suffisants et permet ainsi de développer les premiers démonstrateurs d'armes laser anti-structure. Il s'agit à l'époque de systèmes laser reposant sur des milieux optiques de pompage à l'état gazeux pour lesquels l'apport en énergie se fait en partie par réaction chimique, d'où leur appellation commune sous le nom de lasers chimiques. Cette technologie fut donc logiquement utilisée par l'État américain au cours du programme *Airborne Laser Laboratory (ALL)* pour la conception de son premier démonstrateur laser connu, à savoir un laser CO<sub>2</sub> installé à bord d'un Boeing KC-A135A. Cet appareillage précurseur, délivrant une puissance moyenne de 480 kW à une longueur d'onde de 10,6 μm [2], attestera au cours des années suivantes de la possibilité de détruire plusieurs cibles aériennes à distance (missiles, drones, etc.) par l'intermédiaire d'un laser de très haute puissance [5]. Ce programme d'arme laser embarquée a été interrompu en 1984 mais fut le point de départ de l'utilisation d'armes laser haute énergie à des fins militaires. D'autres programmes plus ou moins ambitieux ont suivis, non seulement aux États-Unis avec des programmes d'armes laser au sol, aéroportées ou antisatellites, mais aussi au sein des différentes grandes puissances mondiales, comme l'Allemagne, la France, Israël et bien sûr le bloc soviétique, qui malgré son avantage évident en termes d'avancement technologique sur ces autres nations resta très discret concernant ses projets militaires, et dont les travaux restent donc malheureusement très obscurs.



**2.1 Illustration du système de défense imaginé par Archimède [6]**

Durant les années 1990, le développement d'armes laser anti-structure est plus ou moins mis de côté par la plupart des puissances citées ci-dessus. Ce choix politique s'explique en partie à cause des différentes restrictions budgétaires, mais aussi car ces premiers démonstrateurs montrent rapidement des limites significatives en termes d'efficacité opérationnelle – les perturbations atmosphériques se montrant rapidement problématiques pour la portée de tir des prototypes – et de mise en œuvre, les lasers chimiques étant très sensibles aux conditions environnementales bien souvent délicates sur un champ de bataille.

Par l'intermédiaire de divers programmes d'armement, les États-Unis poursuivent quant à eux leurs efforts et élaborent des démonstrateurs lasers de plus en plus puissants et fiables, tout en redirigeant également les recherches vers des technologies laser plus robustes pour remplacer les lasers chimiques : les lasers solides. La logistique accompagnant l'utilisation de lasers solides s'avère en effet beaucoup plus aisée qu'avec des lasers chimiques, dont la mise en œuvre opérationnelle au-delà du prototype se révèle très délicate puisqu'entraînant la manipulation de produits chimiques très corrosifs. Les lasers solides s'épanouissent rapidement et des lasers cristallins, basés sur une architecture à base de plaques céramiques (généralement Nd:YAG) pompées par diodes, atteignent ainsi rapidement des puissances supérieures aux 100 kW pour des durées d'émission supérieures à 300 secondes [2]. La « course aux kilowatts » entre les différents acteurs industriels américains mis en compétition par l'État au travers du programme de recherches *Joint High Power Solid State Laser* est dorénavant lancée.

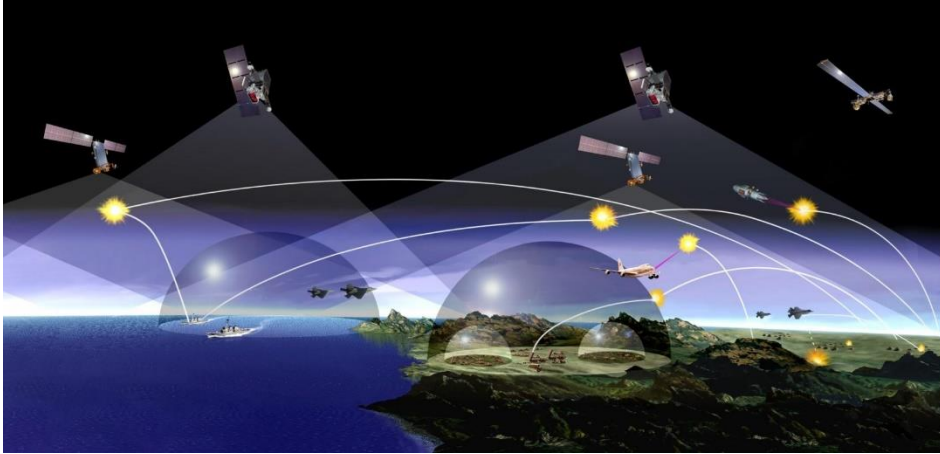


## 2.2 Illustration du système ABL à bord d'un Boeing 747-400F [5]

Depuis le début des années 2000, l'arme laser anti-structure connaît à nouveau un essor fulgurant. Les lasers à fibres de puissance ainsi que les technologies de couplage de faisceaux évoluent et atteignent une certaine maturité. La campagne d'essais très médiatisée menée par les États-Unis sur un nouveau type de cible particulièrement vulnérable et omniprésent, les drones, n'a d'ailleurs fait qu'accroître cette tendance. Outre les États-Unis, l'Allemagne, notamment par le biais de ses puissants industriels (Rheinmetall, MBDA), mais aussi la Russie et la Chine ont récemment mené de nombreuses campagnes d'essais d'armes laser en laboratoire et en plein air. Plusieurs articles de presse relatent ainsi aujourd'hui des essais de destruction de cibles en vol à l'aide de ces générateurs d'énergie dirigée :

- aux États-Unis (2014) [7] : installation par la société Raytheon d'un système compact couplé avec un système de visé multispectral sur un Apache AH-64 pour des tirs sur un aéronef en vol stationnaire à 1,4 km ;
- en Chine (2014) [8] : test par la *China Academy of Engineering Physics* d'un système laser d'une portée de 2 km pouvant éliminer des menaces aériennes volant à  $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et jusqu'à 500 m d'altitude ;
- en Allemagne (2016) [9] : association par la société MBDA d'un système de *tracking* et d'un laser haute énergie pour des essais de destruction de multiples cibles légères en vol ;
- aux États-Unis (2017) [10] : utilisation par la société Lockheed Martin d'un prototype laser monté sur drone afin d'intercepter des missiles lors de leurs phases de propulsion.





### 2.3 Vue d'artiste d'un futur système laser de défense sur un théâtre d'opération [4]

Plus mesurée, la France, par l'intermédiaire de ses laboratoires (CNRS, ONERA, CEA, laboratoires universitaires, etc.) et de ses grandes firmes nationales (Thales, Safran et Nexter, entre autres) s'est également penché sur ce sujet d'études ces dernières années [4], avec pour objectif d'évaluer et d'étudier la vulnérabilité de structures mécaniques à une irradiation laser de haute énergie. Dans un futur proche, l'État souhaite ainsi pouvoir dimensionner de futures sources laser, mais aussi être capable de protéger ses propres appareils/infrastructures contre une telle attaque.

### 2.1.3 Prototypes actuels de canons laser

Il existe aujourd'hui une dizaine de démonstrateurs laser répertoriés, principalement développés aux États-Unis par les différents acteurs nationaux (l'Armée de Terre, l'Armée de l'Air et la Marine) ou industriels (Textron, Northrop Grumman, Lockheed Martin). Les principaux prototypes existants sont actuellement capables d'émettre une irradiation continue dans le proche infrarouge de quelques dizaines de kilowatts pendant plusieurs secondes [3].



2.4 Vue du LaWS installé sur l'USS Ponce [4]

Les systèmes les plus avancés sont généralement constitués de plusieurs sous-systèmes aux fonctions bien différentes (voir le système *Laser Weapon System (LaWS)* en figure 2.4). Au cœur de ceux-ci se trouve en premier lieu la ou les unités de puissance, composées de systèmes de pompage et d'un milieu de résonance optique et qui délivrent, lorsque les faisceaux sont combinés, l'énergie sous la forme d'une onde laser. Cette combinaison peut être réalisée de manière cohérente, c'est-à-dire au sein même de l'unité de puissance, ou incohérente avec la superposition des faisceaux sur cible – cette dernière technologie restant cependant limitée en termes de portée de tir. L'unité de puissance est fatalement accompagnée d'un système de refroidissement (généralement par eau) permettant de dissiper les pertes de chaleur et d'optimiser le rendement de la source, tout en assurant le bon fonctionnement des composants optiques sur le long terme. Un système de correction par optique adaptative peut également être présent afin de contrôler, d'optimiser et de focaliser le faisceau laser sur la cible en fonction des conditions de propagation atmosphérique. Enfin, associé au système laser se trouve ordinairement un système de visée dynamique permettant de piloter l'ensemble et de suivre de manière efficace les cibles potentielles.



### 2.5 Démonstration des effets d'un tir d'arme laser sur véhicule terrestre [2]

La puissance d'un laser caractérise de manière grossière sa capacité à annihiler en quelques secondes les différentes cibles potentielles selon leur structure et leur distance moyenne [4]. Un laser continu de 1 kW peut par exemple suffire à aveugler différents détecteurs électroniques ou à détoner des mines anti-personnelles sur une courte distance. Une puissance plus élevée permet ensuite de réduire le temps nécessaire à la détérioration, d'augmenter la portée et surtout de s'attaquer à des structures plus importantes. 10 kW sont par exemple nécessaires pour endommager des drones légers ou des équipements de télécommunications en un court laps de temps. Plus loin et plus massif encore, l'anéantissement de projectiles lourds en vol tels que les missiles ou les roquettes sur une brève période peut nécessiter jusqu'à 100 kW, seuil qui représente aujourd'hui la valeur « symbolique » nécessaire à un prototype pour être en mesure de détruire des structures sur des distances représentatives d'un champ de bataille. Cette valeur reste difficilement accessible pour des lasers solides actuellement, et en l'absence de démonstrateur de cette envergure, il est impossible de confirmer définitivement qu'une arme laser donnera bien satisfaction avec ce niveau de puissance en sortie de source [2].

À terme, le développement et le déploiement de réseaux d'armes laser sur terre, en mer et dans les airs est envisagé à l'horizon 2030 [4]. Bien que les technologies actuelles puissent d'ores et déjà être implémentées en ce sens, il reste cependant un paramètre de taille à maîtriser : la sécurité oculaire des combattants et des civils. En effet, ces derniers pourraient se retrouver exposés à un faisceau laser dévié de sa trajectoire initiale, voire même réfléchi lors de l'interaction avec la cible. Cet aspect sécuritaire est évidemment inévitable lors du développement de nouvelles technologies militaires et se manifeste notamment au travers de différents traités internationaux comme le traité de Genève, qui prône l'utilisation de lasers aux longueurs d'ondes dites *eyesafe*. Ces longueurs d'ondes proches de 1500 nm correspondent au spectre d'absorption des parties en surface de l'œil humain (cornée, cristallin par exemple), car des dégâts causés en périphérie du globe oculaire sont supposés moins dramatiques que des ravages en son sein par une onde traversante potentiellement dangereuse pour la rétine, que l'on ne sait actuellement pas remplacer. Les technologies émettant aux alentours de 1500 nm restent aujourd'hui toutefois peu nombreuses et sont encore très limitées en matière de puissance d'irradiation ; il est donc actuellement encore impossible d'envisager la neutralisation d'aéronefs avec de telles sources laser.

## 2.2 La menace drone

### 2.2.1 Généralités

Comme toute prouesse technologique, les avancées réalisées ces dernières années en matière de robotisation se sont aujourd'hui démocratisées au sein de la population civile. Les drones, sorte d'aéronefs pilotés à distance plus ou moins grands, n'échappent pas à cette tendance et sont désormais disponibles au grand public sous toutes leurs formes et à des prix relativement accessibles pour les modèles les plus sommaires. Bien que souvent conçue pour un emploi à caractère ludique ou récréatif, une utilisation de cette technologie par des individus mal intentionnés, inspirée de leur usage dans le cadre militaire, représente actuellement un danger grandissant pour les acteurs de la protection civile et armée. Une simple prospection sur n'importe quel outil de recherche en ligne répertorie ainsi d'innombrables cas d'intrusions par les airs de sites ou de manifestations classés sensibles à l'aide d'un de ces appareils.

Parmi les plus retentissantes, on retiendra l'approche d'un drone d'une quarantaine de centimètres d'envergure à quelques mètres de la chancelière allemande Angela Merkel lors d'un meeting politique [11], de multiples collisions entre ces derniers et des avions de ligne commerciaux aux abords des aéroports (jusqu'à 70 incidents en Grande-Bretagne en 2016 [12]), ou bien encore les nombreuses actions protestataires menées régulièrement par Greenpeace qui met en avant la vulnérabilité non pas des réacteurs nucléaires conçus pour résister à ce type de d'incidents, mais des bâtiments toute aussi nécessaires au bon fonctionnement de la centrale situés en périphérie de ces derniers. En France, EDF a recensé en 2015 pas moins de 25 survols de drones au-dessus de 14 des 19 centrales nucléaires que compte le parc français, une manœuvre pourtant interdite autour de ces installations dans un rayon de 5 km et jusqu'à 1000 m d'altitude [13]. Sur un aspect plus militaire également, les drones, déjà couramment utilisés par les forces armées depuis des années, trouvent de nouvelles applications bien plus diverses sur les champs de bataille. Les milices ou organisations terroristes commencent ainsi à utiliser ces appareils « bon marché » pour des missions de reconnaissance ou de propagande, ou plus récemment comme nouvelle arme, à la portée théorique supérieure à un mortier classique, pour semer le trouble au sein des forces d'intervention ou des populations en y attelant des charges d'explosifs [14, 15].



### 2.6 Drone de combat tactique américain (modèle Raven RQ-11B, illustration constructeur)

Les drones grand public notamment, de par leur taille et leur discrétion visuelle et sonore, sont par nature difficiles à repérer. Ces appareils extrêmement furtifs, volant à très basse altitude (quelques dizaines de mètres), sont de plus très maniables et rendent ainsi les lourds systèmes d'intervention actuels totalement dépassés par ce nouveau type de menace. Les utilisateurs de ces engins, pilotés à plusieurs kilomètres de distance ou même préprogrammés, sont en outre intraquables, que ce soit physiquement ou législativement puisque la vente de ce type d'appareils n'est aujourd'hui soumise qu'à une très maigre régulation de la part des autorités. De plus, ces difficultés n'auront de cesse de grandir avec la multiplication à venir des drones dans l'espace aérien envisagée par les grands groupes internationaux de distribution (DHL, Amazon par exemple), dont le nombre est estimé par l'agence d'expertise aérospatiale Teal Group à 32000 spécimens en vol d'ici une dizaine d'années [16].

Devant ce risque accru, la recherche et le développement d'équipements anti-drones progresse. Des radars militaires dédiés à la détection basse altitude comme le système « ANGD » ont d'ores-et-déjà été déployés sur site afin d'améliorer et d'accélérer la détection de ce type de menaces [13]. Mais l'identification n'est qu'une première étape, et les systèmes de neutralisation qui se doivent d'accompagner cette dernière n'en sont encore qu'au stade du prototype. Les moyens de brouillage électroniques représentent un moyen non destructif (*soft kill* en anglais) pour perturber le pilotage ou la géolocalisation de l'appareil mais nécessitent de connaître précisément les caractéristiques des télécommunications utilisées. Plus spectaculaire, le recours à des aigles de mer en France et aux Pays-Bas [17] dressés par les forces d'intervention à intercepter de petits aéronefs en vol fut également envisagé de manière très concrète. Très rapide à mettre en œuvre sur des événements publics, le projet connaît tout de même certaines limites comme le poids de certains drones, la maniabilité de plus en plus poussée de ces derniers, ou encore le risque de blessures pour les rapaces, et reste essentiellement envisagé en tant que solution de complément.

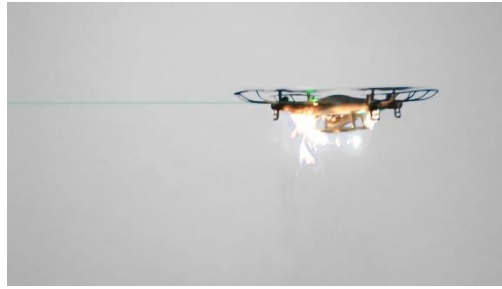
Reste une dernière possibilité, à caractère destructif (*hard kill* en anglais) : « abattre » le drone. Pour cela, le matériel balistique classique peut être plus ou moins efficace, mais son utilisation reste onéreuse en fonction du type de projectile utilisé. Des filets de capture déployés par des projectiles ou des drones de surveillance ont également été développés afin de se saisir d'un drone suspect en vol et de le neutraliser [18]. Reste la solution ultime pour les raisons évoquées au paragraphe ci-dessus, le canon laser, qui semble être la solution la plus efficace, la plus polyvalente et la plus sûre jusqu'à présent considérée. Quoiqu'il en soit, la bataille contre les drones est bien lancée, et ce à tous les échelons de la société.

## 2.2.2 Caractérisation de la cible

La diversité technologique qui caractérise la composition des différents drones civils et militaires rend aujourd'hui difficile la définition d'une cible type universelle. Il existe en effet une disparité de conception importante, que ce soit du côté des matériaux mis en œuvre ou du dimensionnement des structures (une trentaine de centimètres pour les plus petits drones contre presque 20 mètres d'envergure pour le drone *Patroller* utilisé par l'Armée de Terre française). Concernant l'efficacité opérationnelle et les performances globales de l'arme laser, plusieurs questions restent par ailleurs ouvertes et pourraient amener à redéfinir la manière dont on utilise cette dernière. Est-il plus efficace de percer ou de « ramollir » la structure ? Faut-il plutôt focaliser les efforts de recherche sur la vulnérabilité du squelette et des pièces mécaniques ou bien se concentrer sur la possibilité d'atteindre les éléments fonctionnels de l'engin ? Quelle qualité de faisceau permettra d'atteindre le seuil de vulnérabilité laser sur des cibles à plusieurs kilomètres de distance et dans des environnements perturbés ? Les réponses à ces interrogations ne sont pour l'instant pas clairement définies et les avis diffèrent au gré des auteurs [2]. Ainsi, seule une caractérisation précise de nature expérimentale ou numérique des différents effets d'une irradiation laser sur les multiples composants constituant les drones permettra d'y voir plus clair.

Il est cependant possible d'anticiper certains aspects du scénario futur : il est ainsi tout à fait rationnel d'imaginer que la structure externe de l'appareil radiocommandé, à savoir le fuselage – que l'on peut vulgairement nommer « la peau de l'avion » – sera l'élément le plus exposé à une attaque laser puisqu'il recouvre la quasi-totalité de l'appareil. De l'interaction du faisceau électromagnétique avec cette voilure du drone devrait ainsi dépendre la vulnérabilité de la structure mécanique et des éléments fonctionnels situés au cœur du système.

Les aéronefs disponibles sur les marchés publics sont constitués pour les moins onéreux d'une ossature légère en plastique réalisée bien souvent à base de polymères bon marché tel que le PMMA ou le polycarbonate. En montant en gamme, des éléments structuraux de nature composite aux propriétés mécaniques plus avancées apparaissent, typiquement par l'ajout de renforts en fibres de verre au sein de résine organique comme le vinylester, par exemple. Enfin, le fuselage des appareils les plus onéreux, qu'ils soient destinés à une utilisation ludique ou militaire, est quant à lui caractérisé par des matériaux composites aux propriétés optimales constitué d'ordinaire de stratifiés de fibres de verre, d'aramide ou la plupart du temps de carbone et de matrices aux performances élevées.



## 2.7 Expérience en laboratoire ISL d'un tir laser sur un drone civil

Le squelette aérodynamique des drones peut d'autre part être recouvert d'une ou plusieurs couches de peinture à titre de camouflage, ou bien à des fins purement esthétiques. L'influence de ces couches de peinture reste encore à définir, notamment en fonction de leurs propriétés optiques et de leur comportement à haute température, mais les premiers essais menés à l'ISL montrent qu'une agression laser de forte puissance parvient en général à décaper ces couches superficielles en très peu de temps. En cas de perçage de l'enveloppe, les éléments fonctionnels situés au cœur du système peuvent également représenter des points faibles face à une attaque laser. Parmi ces éléments, on peut recenser entre autres les batteries ou les réservoirs de carburant selon le type de moteur exploité, les servomoteurs de direction, les faisceaux et les circuits électriques, etc. Pour atteindre de manière directe ces éléments fonctionnels à l'aide d'un faisceau optique, il est toutefois nécessaire de percer le fuselage de l'appareil, ce dernier faisant donc office de bouclier protecteur face à l'agression laser. Le couplage du squelette aérodynamique généralement réalisé en matériaux composites avec l'onde électromagnétique est ainsi un facteur primordial lorsqu'il s'agit d'estimer la vulnérabilité d'un drone face à une agression laser.

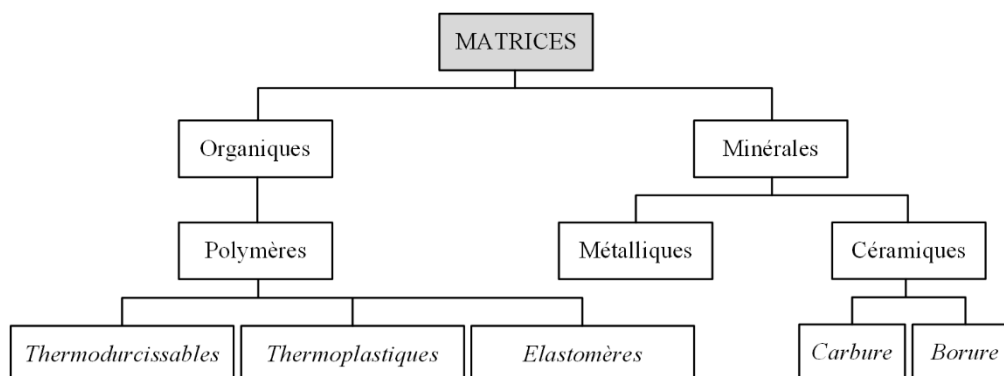
### 2.2.3 Matériaux composites de structure aéronautique

Par définition, un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles dont l'association permet d'attribuer à l'ensemble des propriétés intéressantes, tel qu'un gain de masse, tout en conservant des propriétés physiques avantageuses. Bien qu'aujourd'hui en vogue, le concept de matériaux composite existe depuis fort longtemps à l'image des murs en torchis, un mélange d'argile et de paille dont les premières utilisations sont datées à 3000 avant J.-C., ou plus récemment des structures en béton armé. Il existe ainsi un nombre infini de combinaisons possibles aboutissant à un matériau composite optimisé selon les critères d'utilisation dans des cadres d'applications très variés. Les modes de conception et de fabrication des matériaux composites diffèrent de ceux des matériaux conventionnels car, outre l'aspect « sur mesure » de ces matériaux novateurs, ces derniers doivent répondre à un cahier des charges de plus en plus contraignant et donc présenter des qualités de plus en plus poussées.

Dès lors, la qualité d'un matériau composite ne dépend pas uniquement des matériaux sélectionnés mais aussi des procédés de mise en œuvre utilisés et de la qualité de la cohésion entre les différents matériaux utilisés. Le dimensionnement, la fabrication et à terme l'utilisation se révèlent ainsi plus complexes. Dans le domaine mécanique, les matériaux composites sont généralement classifiés en deux catégories distinctes :

- les sandwichs : ces matériaux résultent de l'assemblage par collage de deux peaux minces sur un cœur épais et léger. Les peaux sont généralement des stratifiés de quelques plis (voir ci-dessous), tandis que la structure du cœur se présente souvent sous la forme d'un nid d'abeille afin d'obtenir une âme la plus légère et la plus épaisse possible ce qui confère à l'ensemble un haut module d'élasticité en flexion ;
- les stratifiés : aussi appelés laminés, ce sont des matériaux composites multicouches constitués par empilement successif de plis. Ces plis peuvent être des nappes unidirectionnelles, des tissus ou des mats constitués d'une résine, appelée matrice, et d'un certain taux de renforts.

Nous nous intéresserons ici uniquement au cas des matériaux stratifiés, qui peuvent donc être représentatifs de la peau d'un sandwich ou d'une structure composite à part entière. Ces matériaux sont issus de la combinaison indépendante d'une matrice et de renforts présentant une forte capacité d'adhésion leur conférant des propriétés nouvelles.



## 2.8 Matrices usuelles d'un matériau composite

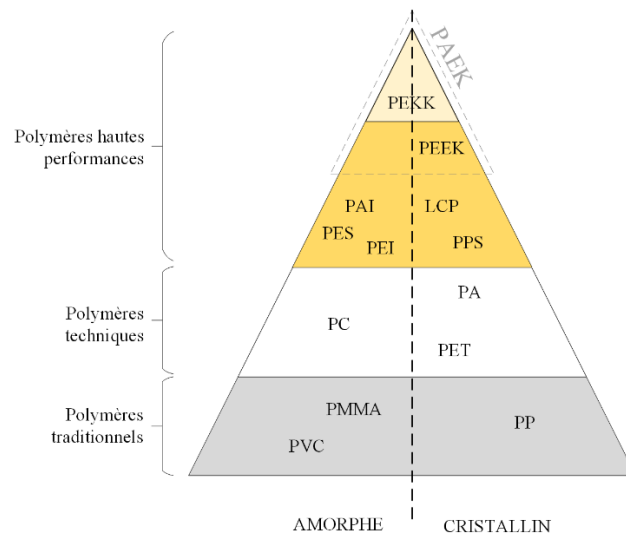
Les fonctions de la matrice au sein d'un matériau composite de type stratifié sont multiples : elle solidarise les renforts entre eux, assure le transfert de charge entre ces derniers, les protège des conditions environnementales et détermine la géométrie finale à la pièce. De l'accomplissement de ces différentes fonctions dépendent en grande partie les performances générales du matériau composite. Les matrices peuvent être soit de nature organique, soit de nature minérale (matrices céramiques ou métalliques). En fonction du cadre d'utilisation, le choix d'une matrice est principalement dicté par ses propriétés d'adhésion aux renforts sélectionnés ou sa tenue aux conditions environnementales. Ici, nous ne développerons que le cas des matrices organiques, donc basées principalement sur des liaisons carbone, et plus précisément des polymères, qui sont de loin les matrices les plus répandues aujourd'hui pour leurs excellentes résistances à la corrosion et leur légèreté.

Un polymère est un matériau macromoléculaire constitué de multiples répétitions de longues chaînes carbonées linéaires et identiques – les monomères – assemblées entre elles lors d'une opération appelée réticulation. Ces chaînes, légères car constituées essentiellement d'atomes C et H, peuvent être isolées les unes des autres ou associées par enchevêtrement pour former des architectures très variées. Les liaisons intra-monomères sont assurées par des liaisons chimiques fortes (principalement covalentes), tandis que les liaisons inter-chaînes sont plus faibles (liaison de type hydrogène, van der Waals, etc.) ; cette diversité apporte au polymère des propriétés physicochimiques particulières [19]. Actuellement, les résines polymères utilisées dans les matériaux composites sont dans la plupart des cas des matrices thermodurcissables à la stabilité accrue une fois mise en œuvre. Cependant, devant les difficultés de réalisation (réticulation à potentiel exothermique) et de recyclage des thermodurcissables, de plus en plus de résines thermoplastiques voire élastomères apparaissent.

De nature plus ou moins semi cristalline – car caractérisées par la présence de cristallites au sein d'une matrice amorphe, les matrices thermoplastiques présentent une structure enchevêtrée linéaire ou ramifiée dont l'association est réalisée par des liaisons chimiques faibles. Ces liaisons sont vulnérables aux hautes températures et un comportement de type viscoélastique peut donc être obtenu par élévation de température. Puisque cette métamorphose est réversible, les matrices thermoplastiques présentent l'avantage de pouvoir être remodelées à l'infini.

Les matrices thermodurcissables sont principalement constituées d'une phase amorphe présentant un réseau tridimensionnel réticulé lors d'une phase initiale de polymérisation. Les liaisons covalentes créées sont alors inamovibles, et la transformation donne lieu à une pièce définitive. Cette architecture « en réseau » profère aux résines thermodurcissables des propriétés mécaniques et une stabilité chimique remarquables selon le taux de polymérisation atteint.

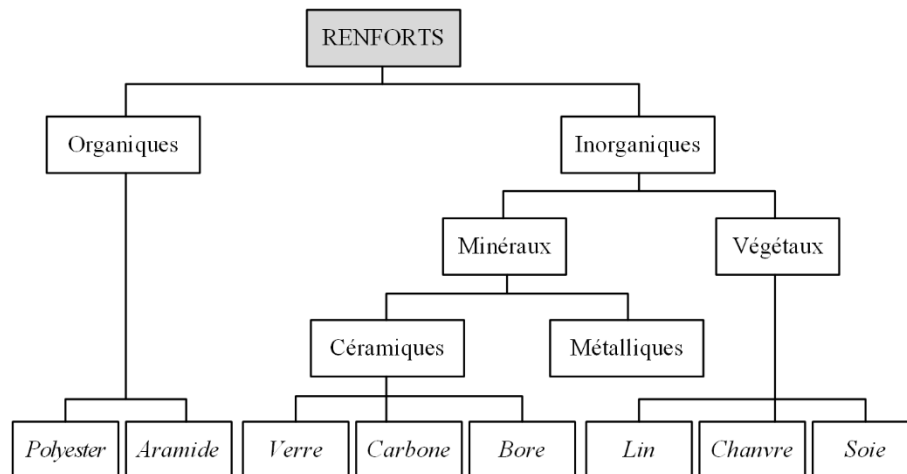
Pour en optimiser les propriétés et notamment la résistance à l'impact à la propagation des fissures, les polymères peuvent également être mélangés entre eux (on parle alors de copolymères) ou avec un additif extérieur. Cette opération n'est cependant pas toujours aisée, car la tendance naturelle de la plupart des polymères est de ne pas se mélanger [20]. Deux procédés peuvent cependant être utilisés à cette fin : un mélange mécanique suivi d'une trempe rapide des chaînes polymériques distinctes, ou une réticulation commune de chaînes présentant une mobilité très réduite due à la viscosité élevée des constituants. Il en résulte un polymère mixte dont les propriétés avantageuses sont choisies selon la fonction future que ce dernier doit remplir.



## 2.9 Triangle de classification des polymères

Les renforts ont pour principale fonction d'assurer une réponse optimisée à une contrainte donnée. Ils sont donc choisis en fonction de l'application visée et des propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou encore chimique qu'ils arborent. La structure, l'organisation et la quantité de ces renforts sont tous des paramètres à prendre en considération lors de l'élaboration d'un matériau composite. En effet, cette architecture dicte par la suite les propriétés générales du produit fini. Il existe aujourd'hui une grande diversité de possibilités en termes d'architecture de renforts, dont on peut isoler les plus répandues selon leur géométrie : les renforts à fibres courtes, les renforts à fibres longues et enfin les renforts particuliers. Cette étude est principalement concernée par les renforts à fibres longues tissées, aussi appelées torons, qui sont constituées de plusieurs milliers de filaments ou fils de quelques microns de diamètre, agencés au sein de la résine selon une géométrie régulière appelée armure [21]. Ces fibres sont en général soit de nature organique (polymère, aramide, etc.), soit de nature inorganique.

Cette dernière catégorie renferme deux des principaux renforts de nature minérale utilisés à l'heure actuelle : les fibres de carbone et les fibres de verre. Les fibres de carbone sont mises en œuvre par carbonisation sous atmosphère neutre d'un précurseur tel le polyacrylonitrile (PAN) ou le brai dans des fours à pyrolyse. Les propriétés mécaniques des renforts ainsi obtenus dépendent principalement du processus de fabrication utilisé : on distingue ainsi les fibres de carbone à module intermédiaire, à haute résistance ou à module élevé. Les fibres de verre sont obtenues à partir de sables (silice) et d'additifs divers (alumine, oxyde de bore, etc.) qui leur confèrent des propriétés particulières. Suivant la proportion des constituants, on distingue par ailleurs les fibres de verre « bon marché » (type A, C ou E) ou les fibres de verre haute performance (type D, H ou S). Ces deux types de fibres sont énormément utilisés en aéronautique pour leur bonne tenue mécanique, notamment les fibres de carbone qui présentent un rapport résistance/poids et des performances à haute température inégalées. Les fibres de verre, plus lourdes mais moins onéreuses, sont cependant les renforts les plus utilisés dans la production de composites à grande diffusion.



**2.10 Renforts usuels d'un matériau composite**

Outre le choix des deux composants constituant le matériau composite, la compatibilité entre ces deux systèmes est d'une importance primordiale afin d'obtenir la performance souhaitée. Cette interface renforts-matrice doit ainsi faciliter la mise en œuvre du matériau de manière à minimiser les défauts locaux, mais aussi transmettre de manière optimale les différentes contraintes entre les renforts et la matrice. C'est ainsi que les fibres sont souvent sujettes à un traitement chimique préalable avant la mise en forme finale du matériau pour en améliorer les propriétés de surface. Un ensimage, c'est-à-dire l'ajout d'un produit auxiliaire en très faible quantité (revêtement d'une épaisseur maximale de 1  $\mu\text{m}$  [22]), est ainsi très souvent réalisé afin d'optimiser le transfert de charge et de faciliter la mise en œuvre des renforts. Ce produit peut être constitué d'agents de couplage, d'agents antistatiques, de colles ou de lubrifiants [23].

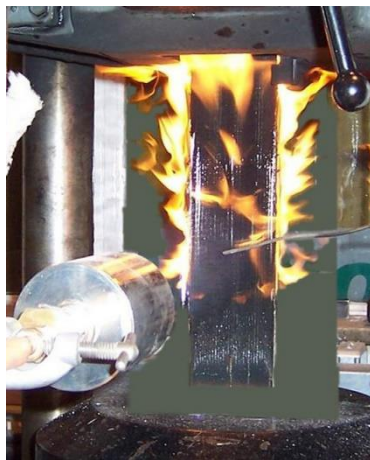
## 2.3 Propriétés des matériaux composites à haute température

### 2.3.1 Comportement au feu

Depuis leur développement, les matériaux composites à base d'une résine polymère se sont fortement répandus au sein d'architectures et de constructions du domaine civil ; il est donc tout à fait concevable de retrouver un grand nombre de publications discutant de la résistance au feu de ce type de structure et de ses multiples dérivés (stratifiés, sandwichs, etc.). En 2009, Mouritz et al. [24] proposent un bilan des principaux modèles structurels permettant de simuler le comportement de matériaux fibres-polymères soumis au feu. Ces derniers s'intéressent principalement à l'étude de la toxicité et au comportement thermodynamique d'un matériau, voire à la réponse thermomécanique lorsque l'échantillon est soumis à différents types de contraintes mécaniques statiques typiquement induites par le propre poids des bâtiments.



Les premiers travaux concernant la vulnérabilité au feu des matériaux composites sont publiés par Pering et al. [25] et étudient les propriétés mécaniques en traction et en cisaillement de stratifiés composés de fibres de carbone et d'une résine époxy en fonction de la température. Un premier modèle thermo-physique 1D permet ainsi de souligner une certaine corrélation entre modules / résistances mécaniques des échantillons et épaisseur dégradée du composite. Au début des années 1980, Henderson et al. [26] mènent quant à eux des essais sur une résine phénolique chargée de verre chauffée par une résistance en carbure de silicium capable produisant un flux de  $27,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Un premier modèle 1D plus complet, prenant en compte les phénomènes de pertes convecto-radiatives, de pyrolyse et de diffusion des gaz de décomposition, est proposé dont les résultats en termes de profils de température et de pertes de masse concordent avec les mesures expérimentales. Par la suite, Gibson et al. [27] utilisent sensiblement le même modèle pour modéliser la réponse thermique d'échantillons polyester renforcés fibres de verre à un flux de chaleur surfacique créé en plaçant une face de l'échantillon dans un four. Poursuivant les travaux d'Henderson, Florio et al. [28] implémentent également les effets de dilatation thermique et de pression interne au sein du modèle initial.



### **2.11 Test de traction avec bruleur au propane ( $5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) d'un stratifié verre/polypropylène [29]**

Au début des années 1990, McManus et al. [30, 31] proposent une étude très complète sur des stratifiés carbone/phénolique, améliorant encore un peu les travaux de simulation en incorporant également des effets de contraintes mécaniques dues aux forces extérieures, aux pressions internes et à l'ablation de matière et les conséquences de ces phénomènes au regard du processus de délamination des plis. Des essais comparatifs menés sous l'effet d'une torche de propane générant un flux radiatif homogène de  $60 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  en surface des échantillons sont par ailleurs réalisés. De leur côté, Dimitrienko et al. [32–37] travaillent sur la modélisation du comportement thermomécanique à des températures extrêmement élevées, mais aussi sur les phénomènes annexes (érosion, oxydation, développement de pores au sein de la phase polymère, etc.). Les efforts de modélisation se poursuivent au cours des années 2000, donnant lieu à d'innombrables publications. Entre autres, on peut relever les travaux de Gibson [29], Mouritz et al. [38–41], Luo & Lua [42–46], Feih [47–50] et Summers [51] qui sont le résultat de différentes collaborations entre des groupes de travail issus notamment du *Centre for Composite Materials Engineering* en Grande-Bretagne, du *Cooperative Research Centre for Advanced Composite Structures* en Australie ou encore de l'Université de Buffalo aux États-Unis. Les propriétés en fonction de la température de divers renforts et des laminés y sont étudiées sous toutes leurs formes (traction, flexion, compression, dilatation, propriétés post-incendie, etc.) et plusieurs modélisations multidimensionnelles par méthode analytique ou par éléments finis (Abaqus) sont élaborés.

### 2.3.2 Comportement sous irradiation laser

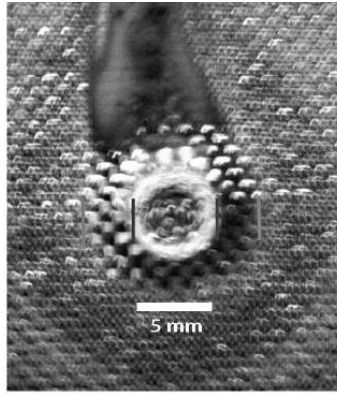
Les premières études concernant l'interaction d'un faisceau laser avec des plaques de stratifiés apparaissent avec le développement de ces nouveaux matériaux en toute fin des années 1970. Ces dernières concernent principalement dans un premier temps des matériaux constitués de fibres de carbone et d'un polymère therm durcissable tel que les matrices à base époxy. Équipés d'un laser CO<sub>2</sub> continu, Kibler et al. [52] mènent ainsi plusieurs tests pour des puissances de 200 et 750 W afin de caractériser la réponse thermique et la dégradation mécanique d'échantillons de traction sous contrainte quasi statique. Les spécimens sont ensuite observés, pesés et leurs propriétés mécaniques résiduelles mesurées par des essais complémentaires.

Au cours des années 1980, Ballantyne et al. [53] réalisent des essais d'irradiation laser CO<sub>2</sub> pulsée (30 Hz) sur des résines renforcées de fibres de verre à des densités de puissance très élevées entre 10<sup>2</sup> et 10<sup>3</sup> W·cm<sup>-2</sup> mais sur des laps de temps très courts (10 à 20 μs). À 10,6 μm, les fibres de verre sont opaques et des phénomènes de délamination des plis sont observés, mesurés puis comparés à un modèle numérique. Dans le même temps, de nombreuses études américaines sont engagées au *Naval Research Laboratory*. Griffis et al. [54, 55] ainsi que Chen et al. [56] s'attèlent ainsi à caractériser la réponse thermomécanique de stratifiés carbone/époxy à des irradiations laser dont les densités de puissance varient de 230 à 2800 W·cm<sup>-2</sup>. Un premier modèle 1D thermomécanique est élaboré prenant en compte la dépendance à la température des propriétés thermodynamiques, les pertes par convection et radiation ainsi que les effets d'ablation des fibres et de décomposition de la résine.

Chen et al. [57–59] poursuivent leurs efforts au début des années 1990 avec des études concernant cette fois le comportement dynamique et le flambement d'échantillons similaires soumis à une irradiation continue. À des fins industrielles et avec le même type de source laser, Pan et al. [60–62] consacrent leurs travaux à l'analyse d'un « zone affectée thermiquement » au cours de la découpe de matériaux composites à base de fibres de carbone et d'aramide. Des modèles thermodynamiques orthotropes sont développés pour des irradiations de type continue et pulsée, et pour lesquelles le faisceau laser mobile est focalisé sur la face supérieure de l'échantillon.

Un virage scientifique a lieu au cours des années 2000 avec l'avènement des lasers à diodes et de nouveaux concepts industriels. Ilie et al. [63] ainsi que Akué-Asséko et al. [64–67] réalisent ainsi de nombreuses recherches dans le cadre de la soudure laser dans le proche infrarouge de pièces homogènes ou composites à base thermoplastique. De nouvelles méthodes d'identification et de simulation plus puissantes, telles que le *Ray Tracing* et des modélisations par éléments finis, apparaissent également. Aujourd'hui, un grand nombre de travaux empiriques [68–71] ou de simulation [72–76] concernant des polymères purs ou renforcés de fibres de carbone sont en cours afin de développer de nouvelles techniques de caractérisation, de mise en œuvre ou de fonctionnalisation de surface.

Ce bref état de l'art permet de constater la faible quantité de publications actuelles concernant les effets terminaux d'irradiation de type arme laser sur des structures composites. La quasi-totalité des travaux aujourd'hui sont en effet portés sur l'optimisation de processus industriels tels que le soudage, le perçage ou le traitement de surface, pour lesquels la détérioration de la matière est minimisée grâce à l'adoption de procédés ultra-rapides ou à une fonctionnalisation optimisée des matériaux. Bien que l'endommagement thermique soit également recherché dans le cas du perçage ou de la découpe, les distances et les conditions environnementales mises en jeu dans notre cas de figure font que les diamètres de faisceaux sont bien plus importants (quelques centimètres contre moins d'un millimètre pour les applications industrielles), et donc que les concentrations d'énergie envisagées sont bien plus faibles pour le cas de l'arme laser anti-structure. Les mécanismes de détérioration ainsi engendrés sont donc relativement lents, et les vitesses de dégradation se situent d'ailleurs entre les cas d'application de soudages – suffisamment lents pour que le procédé se déroule sans endommagement – et de perçage – assez rapides pour éviter toute détérioration collatérale.



### 2.12 Échantillon carbone/epoxy après irradiation (107 W ; Ø2,77 mm ; 300 s) [77]

Très peu de travaux rentrent aujourd'hui dans ce cas de figure. Les études réalisées au *Naval Research Laboratory* au cours des années 1980 à l'aide de sources laser CO<sub>2</sub> sont très largement connues et ce même laboratoire continue de poursuivre ses efforts de recherches pour développer une arme laser capable de protéger les vaisseaux américains contre les menaces type drone ou navire de petites tailles. Des recherches sont ainsi actuellement menées sur des échantillons de PMMA chargés et des stratifiés fibres de carbone pour des diamètres de faisceaux jusqu'à Ø5 mm et avec des densités de puissance laser allant jusqu'à 500 W·cm<sup>-2</sup> [77–81]. En couplant a posteriori les propriétés optiques et thermodynamiques obtenues respectivement par spectrométrie et par calorimétrie, des modèles 1D élaborés sous Matlab et des simulations 3D grâce au logiciel COMSOL Multiphysics sont élaborés, ces dernières prenant virtuellement en compte l'ablation de la phase polymère durant l'irradiation. D'autres entités américaines se penchent également sur le sujet, comme l'*Air Force Institute of Technology* où des études menées grâce à différentes sources laser IPG (2 et 10 kW) sur des échantillons de graphite pur puis de carbone/époxy se sont récemment déroulées [82]. L'émissivité, les propriétés optiques et les pertes de masse sont ici mesurées pour des essais de 5 à 64 W·cm<sup>-2</sup> et un modèle 3D sous Matlab fait l'objet d'un développement avancé. Enfin, le *Lawrence Livermore National Laboratory* se penche également sur le sujet par l'intermédiaire d'essais de caractérisation optique [83, 84] et de compression sous irradiation [84] pour des stratifiés renforcés de fibres de carbone mais aussi de fibres de verre. Ces deux types d'échantillons sont conduits à rupture en moins de 5 secondes, pour des tirs laser sur toute la surface atteignant 40 W·cm<sup>-2</sup> pour les puissances d'irradiation les plus élevées.

### 2.3.3 Comparaison et perspectives

Bien que les flux de chaleur que procure un incendie ne sont pas de même nature et/ou du même ordre de grandeur que pour des irradiations laser de forte intensité (quelques W·cm<sup>-2</sup> contre plusieurs centaines de W·cm<sup>-2</sup>), ces deux cas de figure entraînent une forte hausse de la température et les études citées ci-dessus présentent donc un certain nombre de points communs, puisque les structures sont soumises dans les deux cas de figures à des gradients de température importants.

La modélisation de chaque problème physique de nature différente est en général fondée sur des paramètres fondamentaux obtenus grâce à des essais menés en laboratoire. L'identification de ces paramètres est réalisée sur des échantillons de taille réduite – mais suffisamment grands pour être représentatifs du stratifié – homogènes en température, et sous atmosphère contrôlée, avec l'asservissement de la température ambiante ou du milieu environnant par exemple. Lorsqu'elles ne se basent pas directement sur des paramètres issus de la littérature, il n'est ainsi pas étonnant de retrouver un certain nombre d'analyses standards de laboratoire dans plusieurs des études citées précédemment (spectrométrie, thermogravimétrie, calorimétrie, caractérisation mécanique quasi statique et dynamique en température, etc.).

À des fins de modélisation, ces propriétés fondamentales issues des essais en laboratoire sont ensuite implémentées au sein de lois de comportement permettant de simuler chacune des physiques concernées. Parmi ces lois, on retrouve en général :

- une loi de propagation optique, bien souvent la loi d'absorption exponentielle de Beer-Lambert, pour les aspects de couplage (lorsque le matériau n'est pas opaque à la longueur d'onde laser) ;
- la loi d'Arrhenius permettant de prédire l'état de la matière en fonction des cycles d'agressions environnementales, notamment de la phase polymère ;
- la loi de Fourier ainsi que l'équation de la chaleur afin de modéliser les champs de température, ces dernières prenant respectivement en considération les phénomènes de conduction de la chaleur et les sources d'énergie au sein d'un solide (qu'elles soient internes – énergie consommée ou libérée lors d'une réaction chimique – ou externes – flux laser) ;
- des théories des stratifiés assimilables à des modèles « par couches » basées sur la mécanique des milieux continus ainsi que diverses lois d'endommagement et de rupture, pour la modélisation du comportement des solides élastiques soumis à une contrainte quasi statique ou dynamique.

Une fois implémentées et couplées au sein de modèles multiphysiques, ces lois, associées aux propriétés fondamentales issues des essais de laboratoire, permettent de simuler la réponse d'échantillons dans des conditions plus proches de la réalité en termes de dimensions, mais aussi soumis à des conditions environnementales et des agressions extérieures plus sévères. Les résultats de ces simulations sont en général destinés à être comparés par la suite aux essais expérimentaux réalistes afin d'être validés.

## 2.4 Conclusion

Nous avons pu voir au cours de ce chapitre que l'avènement des lasers vers la fin du XX<sup>e</sup> siècle a relancé l'idée de pouvoir neutraliser une cible en pointant vers la structure de cette dernière une forte concentration d'énergie sous forme électromagnétique. La portée et l'instantanéité du faisceau lumineux en font une arme de choix, tandis que la maîtrise de ce dernier dans les domaines spatial et temporel permet de minimiser les pertes énergétiques entre l'arme et sa cible, l'idée du « tir à 1 dollar » étant d'ailleurs souvent évoquée [85]. Il ne faut cependant pas oublier que l'implantation d'une source laser peut se révéler être une opération coûteuse et épineuse, notamment à cause d'importantes difficultés environnementales, et que son utilisation dans un contexte opérationnel reste soumise à de multiples exigences technologiques puisque la source laser doit être couplée à plusieurs autres sous-systèmes afin de pouvoir assurer un fonctionnement optimal.

De l'autre côté du miroir, les drones font aujourd'hui office de cibles préférentielles puisqu'ils représentent une menace potentielle grandissante au sein du paysage aussi bien militaire que civil. Parmi les différents organes atteignables par un faisceau laser, le fuselage extérieur de l'aéronef reste la partie la plus accessible. Ce dernier est en général réalisé à partir d'un stratifié constitué d'une résine polymère et de fibres de renforts, et tout l'intérêt de ces travaux repose donc dans la faculté à pouvoir anticiper la réponse globale d'un tel matériau composite face à une agression laser de forte puissance.

Le défi est ici conséquent, puisque de nombreuses physiques entrent en jeu, en outre avec un matériau de nature fortement hétérogène. Qu'il s'agisse d'une agression issue d'un laser ou d'un feu, de nombreuses études au sujet de structures stratifiées soumises à un échauffement intense ont déjà été réalisées, et les solutions imaginées pour pouvoir modéliser le comportement structurel convergent pour la plupart vers une même méthode : une caractérisation en température de la physique impliquée, puis une implémentation des résultats obtenus au sein d'un modèle de comportement global. C'est donc cette même approche qui sera retenue au cours de cette étude.

- [1] Laser. *Wikipedia* [en ligne]. 2017. Version ID: 803692621
- [2] Bourdon, P. *Technologies laser pour applications militaires*. Paris : Université Paris Sud, 2016.
- [3] Hecht, J. Laser for Defense: pushing the envelope. *Laser Focus World*. 2015.
- [4] Fontaine, B. Les armes laser. *Direction Générale de l'Armement*. Bagneux. 9 Janvier 2015.
- [5] Boeing YAL-1. *Wikipedia* [en ligne]. 2017. Version ID: 801486605
- [6] Miroir ardent. *Wikipédia* [en ligne]. 2017. Page Version ID: 141561348
- [7] Huberdeau, E. Une arme laser testée sur Apache. *Air & Cosmos* [en ligne]. 26 Juin 2017.
- [8] Belan, G. La Chine teste un laser anti-drone. *Air & Cosmos* [en ligne]. 10 Novembre 2014.
- [9] Huberdeau, E. MBDA Deutschland teste une arme laser. *Air & Cosmos* [en ligne]. 16 Novembre 2016.
- [10] Boquet, J. Lockheed Martin développe un laser anti-missile pour l'armée américaine. *Air & Cosmos* [en ligne]. 10 Octobre 2017.
- [11] Allemagne : un drone perturbe un meeting d'Angela Merkel. *Le Figaro* [en ligne]. 16 Septembre 2013.
- [12] Normand, J. M. Les « incidents » entre avions et drones ont plus que doublé en 2016. *Le Monde* [en ligne]. 28 Janvier 2017.
- [13] Bocquet, P.-Y. Les drones constituent-ils une réelle menace ? *Science & Vie*. Janvier 2015. pp. 32-35.
- [14] Normand, J. M. Le drone de loisir, nouvelle arme du terrorisme ? *Le Monde* [en ligne]. 11 Octobre 2016.
- [15] Lecomte, E. Quelle menace représentent les drones explosifs de l'État islamique ? *Sciences et Avenir* [en ligne]. 17 Octobre 2016.
- [16] Zolfagharifard, E. Drones are about to make our skies a lot busier - but will it be safe? *Daily Mail* [en ligne]. 7 Janvier 2015.
- [17] Machoukow, G. L'armée française enrôle des aigles pour combattre les drones. *Le Parisien* [en ligne]. 16 Février 2017.
- [18] Pfmilin, E. La course aux armes anti-drones décolle. *Le Monde* [en ligne]. 27 Septembre 2016.
- [19] Etienne, S. & David, L. *Introduction à la physique des polymères*. Dunod, 2012. ISBN 978-2-10-058167-2.
- [20] Boudet, A. *Voyage au cœur de la matière plastique*. CNRS Editions, 2003. ISBN 978-2-271-06160-7.
- [21] Scida, D. *Etude et modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renforts tissés hybrides et non hybrides*. Compiègne : Université de Technologie de Compiègne, 1998.
- [22] Giraud, I. *Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone*. Toulouse : Université de Toulouse, 2011.
- [23] Trotignon, J. P., Verdu, J., Dobracginsky, A. & Piperaud, M. *Précis de matières plastiques : structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*. Nathan. 2006.
- [24] Mouritz, A. P., Feih, S., Kandare, E., Mathys, Z., Gibson, A. G., DesJardin, P. E., Case, S. W. & Lattimer, B. Y. Review of fire structural modelling of polymer composites. *Composites: Part A*. 2009. Vol. 40, pp. 1800-1814.
- [25] Pering, G. A., Farrell, P. V. & Springer, G. S. Degradation of tensile and shear properties of composites exposed to fire or high temperature. *Journal of Composite Materials*. Janvier 1980. Vol. 14, pp. 54-68.
- [26] Henderson, J. B., Wielbelt, J. A. & Tant, M. R. A model for the thermal response of polymer composite materials with experimental verification. *Journal of Composite Materials*. 1985. Vol. 19, pp. 579-595.
- [27] Gibson, A. G., Wu, Y., Chandler, H. W. & Wilcox, J. A. D. A model for the thermal performance of thick composite

- laminates in hydrocarbon fires. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. Février 1995. Vol. 50, n° 1, pp. 69-74.
- [28] Florio, J., Henderson, J. B., Test, F. L. & Hariharan, R. A study of the effects of the assumption of local-thermal equilibrium on the overall thermally-induced response of a decomposing, glass-filled polymer composite. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1991. Vol. 34, n° 1, pp. 135-147.
- [29] Gibson, A. G., Otheguy Torres, M. E., Browne, T. N. A., Feih, S. & Mouritz, A. P. High temperature and fire behaviour of continuous glass fibre/polypropylene laminates. *Composites: Part A*. 2010. Vol. 41, pp. 1219-1231.
- [30] McManus, H. L. N. & Springer, G. S. High temperature thermomechanical behavior of carbon-phenolic and carbon-carbon composites, I Analysis. *Journal of Composite Materials*. 1992. Vol. 26, n° 2, pp. 206-229.
- [31] McManus, H. L. N. & Springer, G. S. High temperature thermomechanical behavior of carbon-phenolic and carbon-carbon composites, II Results. *Journal of Composite Materials*. 1992. Vol. 26, n° 2, pp. 230-255.
- [32] Dimitrienko, Y. I. Thermal stresses and heat-mass transfer in ablating composite materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1995. Vol. 38, n° 1, pp. 139-146.
- [33] Dimitrienko, Y. I. Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures: 1. Materials. *Composites: Part A*. 1997. Vol. 28A, pp. 453-461.
- [34] Dimitrienko, Y. I. Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures: 2. Structures. *Composites: Part A*. 1997. Vol. 28A, pp. 463-471.
- [35] Dimitrienko, Y. I. A structural thermo-mechanical model of textile composite materials at high temperatures. *Composites Science and Technology*. 1999. Vol. 59, pp. 1041-1053.
- [36] Dimitrienko, Y. I. Thermomechanical behaviour of composites under local intense heating by irradiation. *Composites: Part A*. 2000. Vol. 31, pp. 591-598.
- [37] Dimitrienko, Y. I. & Dimitrienko, I. D. Effect of thermomechanical erosion on heterogeneous combustion of composite materials in high-speed flows. *Combustion and Flame*. 2000. Vol. 122, pp. 211-226.
- [38] Mouritz, A. P., Feih, S., Kandare, E. & Gibson, A. G. Thermal-mechanical modelling of laminates with fire protection coating. *Composites: Part B*. 2013. Vol. 48, pp. 68-78.
- [39] Kandare, E., Griffin, G. J., Feih, S., Gibson, A. G., Lattimer, B. Y. & Mouritz, A. P. Fire structural modelling of fibre-polymer laminates protected with an intumescent coating. *Composites: Part A*. 2012. Vol. 43, pp. 793-802.
- [40] Gardiner, C. P., Mathys, Z. & Mouritz, A. P. Tensile and compressive properties of FRP composites with localised fire damage. *Applied Composite Materials*. 2001. Vol. 9, pp. 353-367.
- [41] Bhat, T., Kandare, E., Gibson, A. G., Di Modica, P. & Mouritz, A. P. Tensile properties of plant fibre-polymer in fire. *Fire and Materials*. 2017. Vol. 41, n° 8, pp. 1040-1050.
- [42] Luo, C. *Thermo-mechanical damage modeling of a glass-phenolic composite material*. Buffalo : Faculty of the Graduate School of State University of New York, 2005.
- [43] Luo, C., Chen, L., Lua, J. & Shi, J. *A 3D Abaqus toolkit for thermal-mechanical damage prediction of composite sandwich structures subjected to fire*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2009.
- [44] Luo, C., Lua, J. & DesJardin, P. E. Thermo-mechanical damage modeling of polymer matrix sandwich composites in

- fire. *Composites: Part A*. 2012. Vol. 43, pp. 814-821.
- [45] Luo, C. & DesJardin, P. E. Thermo-mechanical damage modeling of a glass-phenolic composite material. *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67, pp. 1475-1488.
- [46] Lua, J., O'Brien, J., Key, C. T., Wu, Y. & Lattimer, B. Y. A temperature and mass dependent thermal model for fire response prediction of marine composites. *Composites: Part A*. 2006. Vol. 37, pp. 1024-1039.
- [47] Feih, S., Mathys, Z., Gibson, A. G. & Mouritz, A. P. Modelling the tension and compression strengths of polymer laminates in fire. *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67, n° 2007, pp. 551-564.
- [48] Feih, S., Boiocchi, E., Kandare, E., Mathys, Z., Gibson, A. G. & Mouritz, A. P. Strength degradation of glass and carbon fibres at high temperature. *Journal of Material Science*. Décembre 2008. Vol. 44, n° 2, pp. 392-400.
- [49] Feih, S., Mathys, Z., Gibson, A. G. & Mouritz, A. P. Modelling the compression strength of polymer laminates in fire. *Composites: Part A*. 2007. Vol. 38, pp. 2354-2365.
- [50] Feih, S. & Mouritz, A. P. Tensile properties of carbon fibres and carbon fibre-polymer composites in fire. *Composites: Part A*. 2012. Vol. 43, pp. 765-772.
- [51] Summers, P. T., Lattimer, B. Y., Case, S. & Feih, S. Predicting compression failure of composite laminates in fire. *Composites: Part A*. 2012. Vol. 43, pp. 773-782.
- [52] Kibler, K. G., Carter, H. G. & Eisenmann, J. R. *Response of graphite composites to laser irradiation*. 1977.
- [53] Ballantyne, A., Woodroffe, J. A. & Cronburg, T. L. Modeling of the interaction of 10.6  $\mu\text{m}$  laser radiation with reinforced plastics. *AIAA Journal*. Juin 1981. Vol. 19, n° 6, pp. 731-737.
- [54] Griffis, C. A., Masumura, R. A. & Chang, C. I. Thermal response of graphite epoxy composite subjected to rapid heating. *Journal of Composite Materials*. 1981. Vol. 15, pp. 427-442.
- [55] Griffis, C. A., Nemes, J. A., Stonesifer, F. R. & Chang, C. I. Degradation in strength of laminated composites subjected to intense heating and mechanical loading. *Journal of Composite Materials*. Mai 1986. Vol. 20, pp. 216-235.
- [56] Chen, J. K., Sun, C. T. & Chang, C. I. Failure analysis of graphite/epoxy laminate subjected to combined thermal and mechanical loading. *Journal of Composite Materials*. Septembre 1985. Vol. 19, pp. 408-423.
- [57] Chen, W. J., Lin, P. D. & Chen, L. W. Thermal buckling behavior of thick composite laminated plates under nonuniform temperature distribution. *Computers & Structures*. 1991. Vol. 41, n° 4, pp. 637-645.
- [58] Chen, J. K., Perea, A. & Allahdadi, F. A. A study of laser/composite material interaction. *Composites Science and Technology*. 1995. Vol. 54, pp. 35-44.
- [59] Chen, J. K., Perea, A. & Allahdadi, F. A. Laser effects on the dynamic response of laminated composites. *Composites Engineering*. 1995. Vol. 5, n° 9, pp. 1135-1147.
- [60] Pan, C. T. & Hocheng, H. The anisotropic heat-affected zone in the laser grooving of fiber-reinforced composite material. *Journal of Materials Processing Technology*. 1996. Vol. 62, pp. 54-60.
- [61] Uhlmann, E., Spur, G., Hocheng, H., Liebelt, S. & Pan, C. T. The extent of laser-induced thermal damage of UD and crossply composite laminates. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*. 1999. Vol. 39, pp. 639-650.
- [62] Pan, C. T. & Hocheng, H. Evaluation of anisotropic thermal conductivity for unidirectional FRP in laser machining. *Composites: Part A*. 2001. Vol. 32, pp. 1657-1667.

- [63] Ilie, M., Kneip, J. C., Mattei, S., Nichici, A., Roze, C. & Girasole, T. Through-transmission laser welding of polymers – temperature field modeling and infrared investigation. *Infrared Physics & Technology*. 2007. Vol. 51, pp. 73-79.
- [64] Akué Asséko, A. C., Cosson, B., Deléglise, M., Schmidt, F., Le Maout, Y. & Lafranche, E. Analytical and numerical modeling of light scattering in composite transmission laser welding process. *International Journal of Material Forming*. 2013. Vol. 8, n° 1, pp. 127-135.
- [65] Akué Asséko, A. C., Cosson, B., Schmidt, F., Gilblas, R., Le Maout, Y. & Lafranche, E. Thermal modeling in composite transmission laser welding process: light scattering and absorption phenomena coupling. *Key Engineering Materials*. 2014. Vol. 611-612, pp. 1560-1567.
- [66] Akué Asséko, A. C., Cosson, B., Schmidt, F., Le Maout, Y. & Lafranche, E. Laser transmission welding of composites - Part A: Thermo-physical and optical characterization of materials. *Infrared Physics & Technology*. 2015. Vol. 72, pp. 293-299.
- [67] Akué Asséko, A. C., Cosson, B., Schmidt, F., Le Maout, Y., Gilblas, R. & Lafranche, E. Laser transmission welding of composites - Part B: Experimental validation of numerical model. *Infrared Physics & Technology*. 2015. Vol. 73, n° 304-311.
- [68] Minbo, H., Ma, Z., Chen, Z., Lin, X. & Zhou, M. Experimental investigation on thermal ablation of carbon-fiber /epoxy composite irradiated by continuous wave laser. *Third International Symposium on Laser Interaction with Matter*. 2014.
- [69] Long, L.-C., Wang, T.-T. & Liu, L.-T. Tensile and compression test of carbon/epoxy composite laminate under combined action of laser irradiation and load. *Materials Research Innovations*. 2015. Vol. 19, n° 9, pp. S9-171-S9-176.
- [70] Pagano, N., Ascari, A., Liverani, E., Donati, L., Campana, G. & Fortunato, A. Laser interaction with carbon fibre reinforced polymers. *Procedia CIRP*. 2015. Vol. 33, pp. 423-427.
- [71] Leplat, G., Huchette, C. & Biasi, V. Thermal and damage analysis of laser-induced decomposition within carbon/epoxy composite laminates. *Journal of Fire Sciences*. 2016. Vol. 34, n° 5, pp. 361-384.
- [72] Stockes-Griffin, C. M. & Compston, P. Optical characterisation and modelling for oblique near-infrared laser heating of carbon fibre reinforced thermoplastic composites. *Optics and Lasers in Engineering*. 2015. Vol. 72, pp. 1-11.
- [73] Takahashi, K., Tsukamoto, M., Masuno, S. & Sato, Y. Heat conduction analysis of laser CFRP processing with IR and UV laser light. *Composites: Part A*. 2016. Vol. 84, pp. 114-122.
- [74] Wu, C. W., Wu, X. Q. & Huang, C. G. Ablation behaviors of carbon reinforced polymer composites by laser of different operation modes. *Optics & Laser Technology*. 2015. Vol. 73, pp. 23-28.
- [75] Liu, Y. C., Wu, C. W., Song, H. W. & Huang, C. G. Interaction between pulsed infrared laser and carbon reinforced polymer composite laminates. *High Power Lasers, High Energy Lasers, and Silicon-based Photonic Integration*. Octobre 2016.
- [76] Liu, Y. C., Wu, C. W., Huang, Y. H., Song, H. W. & Huang, C. G. Interlaminar damage of carbon fiber reinforced polymer composite laminate under continuous wave laser irradiation. *Optics and Lasers in Engineering*. 2017. Vol. 88, pp. 91-101.
- [77] Tresansky, A. C., Joyce, P. J., Radice, J. J. & Watkins, R. J. Numerical modeling of high-energy laser effects in polymer and composite materials. *Journal of Directed Energy*. 2014. Vol. 5, pp. 137-158.
- [78] Radice, J. J., Joyce, P. J., Tresansky, A. C. & Watkins, R. J. Numerical modeling of heat transfer and damage evolution due to HEL irradiation. *COMSOL Conference*. Boston. 2012.



- [79] Tresansky, A. C. USNA-1531-2: *Numerical modeling of high irradiance electromagnetic beam effects on composite and polymer materials*. US Naval Academy, 2013.
- [80] Garcia, J. D., Joyce, P. J. & Brownell, C. Thermal damage behind HEL irradiated CFRP skin. *Journal of Directed Energy*. 2017. Vol. 6, n° 2.
- [81] Radice, J. J., Joyce, P. J., Tresansky, A. C. & Watkins, R. J. A COMSOL model of damage evolution due to high energy laser irradiation of partially absorptive materials. *COMSOL Conference*. Boston, 2012.
- [82] Herr, N. C. *Degradation of carbon fiber reinforced and graphite by laser heating*. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio : Air Force Institute of Technology, 2016.
- [83] Boley, C. D. & Rubenchik, A. M. Modeling of laser interactions with composite materials. *Applied Optics*. Mai 2013. Vol. 52, n° 14.
- [84] Wu, S. S., Boley, C. D., Florando, J. N., LeBlanc, M. M., Lowdermilk, W. H., Rubenchik, A. M. & Stanley, J. R. LLNL-TR-608235: *Deep penetration in aerospace composite materials using near-infrared laser radiation*. Lawrence Livermore National Laboratory, 2012.
- [85] US navy laser cannon shoots down planes. *The Guardian* [en ligne]. 9 Avril 2013.

## 3 OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

### 3.1 Présentation des matériaux

#### 3.1.1 Fibres de carbone / époxy

Des études initiales ont été réalisées sur des polymères renforcés de fibres de carbone mis à disposition par la société Hexcel Composites sous la référence G939/M18-1. Il s'agit ici d'une résine époxy haute performance d'une densité de  $1220 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  renforcée de fibres de carbone tissées en satin de 4, d'un grammage de  $220 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  et d'une masse volumique de  $1780 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Le taux de renforts massique atteint 43 %, ce qui représente 50 % du volume du produit fini obtenu par autoclave de 16 plis de pré-imprégnés  $[(0/45)_4]_s$  dont les orientations à  $0^\circ$  et à  $45^\circ$  en font un stratifié symétrique robuste, très résistant à l'humidité et dont la température maximum d'utilisation indiquée par le fabricant est supérieure à la moyenne ( $135^\circ\text{C}$ ).

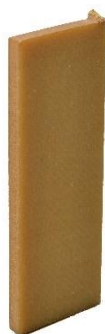


**3.1 Échantillon 16 plis de carbone/époxy**

#### 3.1.2 Fibres de verre / époxy

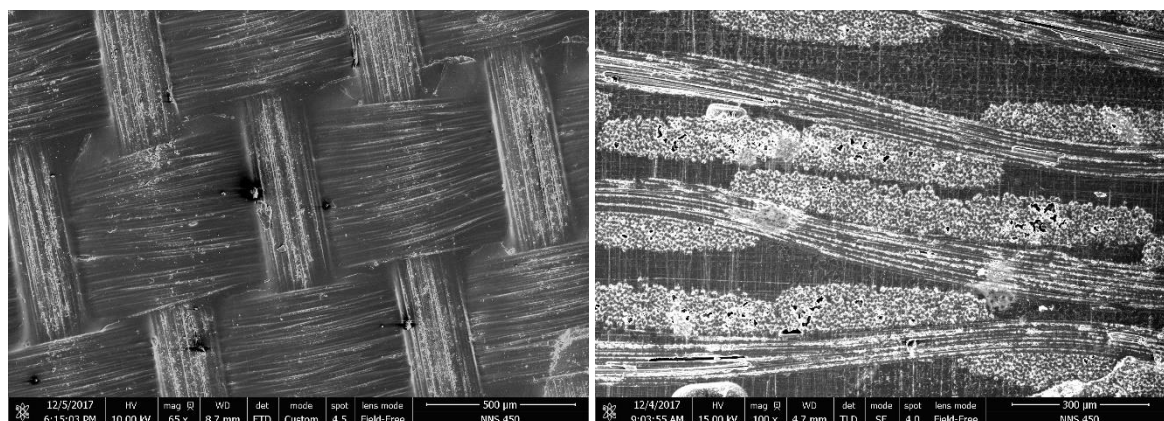
Le matériau étudié en très grande partie au cours de ce travail est un stratifié à base époxy renforcé par des fibres de verre et commercialisé par Hexcel Composites sous la référence 7581/M21. Le renfort utilisé, qui représente 37 % de la masse totale du stratifié (50 % du volume), est un tissu équilibré de fibres de verre E très courant, tressé en satin de 8 avec un grammage de  $300 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Plusieurs plis de pré-imprégnés ont été assemblés suivant une même orientation et réticulés par autoclave pour aboutir à des plaques de stratifiés de 8, 12 et 16 plis à la tenue en température ( $120^\circ\text{C}$ ) et à la résistance mécanique très élevées.

Puisque ce stratifié a été le sujet d'étude de la quasi-totalité de ce travail, une observation plus approfondie a été menée. Les fibres utilisées pour les renforts tissés disposent d'un diamètre moyen d'environ  $10 \mu\text{m}$  et ont très probablement subis un ensimage, traitement de surface spécifique améliorant la cohésion fibres-matrice au cours de l'élaboration du composite.



### 3.2 Échantillon 16 plis de verre/époxy

Les informations au sujet de ce renfort sont cependant très restreintes. Les renseignements au sujet de la résine M21 sont tout aussi difficiles à obtenir puisque la description exacte de sa composition chimique est tenue au secret industriel. Certains renseignements sont cependant disponibles dans plusieurs brevets de mise en œuvre rédigés par le fabricant. La matrice est ainsi basée sur un système époxy/amine réactionnel dense et complexe dont la température de transition vitreuse finale est estimée à 195 °C par le fournisseur. La partie ainsi réticulée est renforcée par la présence de constituants thermoplastiques, procurant à l'ensemble une excellente résistance aux impacts mécaniques et aux fissures. La constitution exacte de la résine ainsi obtenue reste cependant floue, bien que la présence de polyethersulfone (PES) et de polyamides (PA 6, PA 12) soit clairement identifiée [1].



### 3.3 Images MEB du verre/époxy : en surface (gauche) et sur la tranche (droite)

Une observation au Microscope Électronique à Balayage (MEB) de la surface et de la tranche d'un échantillon préalablement poli et métallisé par un dépôt d'or d'une épaisseur de 10 nm permet de retracer quelques-uns des aspects énoncés ci-dessus. Tout d'abord, l'arrangement et la disposition des fibres au sein de la résine est parfaitement identifiable. L'armure en satin de 8 est visible sur la figure 3.3 de gauche, tandis que l'embuvage<sup>1</sup> des fibres dans le sens longitudinal est mis en avant sur la figure avoisinante de droite. Une analyse détaillée des zones polymériques permet de constater la présence de nodules au sein de la matrice réticulée. Ces hétérogénéités peuvent s'expliquer par l'ajout d'une résine de nature thermoplastique non miscible au sein de la matrice thermodurcissable [1], cette caractéristique étant d'ailleurs commune à tout copolymère conventionnel [3].

<sup>1</sup> Ondulation des fils au sein du tissu.

### 3.1.3 Fibres de verre / vinylester

Un dernier polymère à renfort fibres de verre a été examiné au cours de cette étude, notamment concernant les aspects optiques. Il s'agit d'une résine vinylester chargée de tissus de fibres de verre produite par Noma Composites, principalement utilisée dans le domaine naval. Le cahier des charges au sujet de l'aspect final de ce type de matériaux étant bien moins exigeant que pour des matériaux composites issus du domaine aéronautique, ces plaques de stratifié sont mises en œuvre par infusion à chaud de la résine, procédé qui ne délivre pas des états de surface aussi soignés qu'une mise en œuvre par autoclave. Ce matériau présente en revanche l'avantage d'être disponible sur commande et selon les caractéristiques souhaitées – plaques de stratifiés composites à l'épaisseur variable (de 1 à 25 plis).



**3.4 Échantillon 5 plis de verre/vinylester**

## 3.2 Tests d'irradiations initiaux

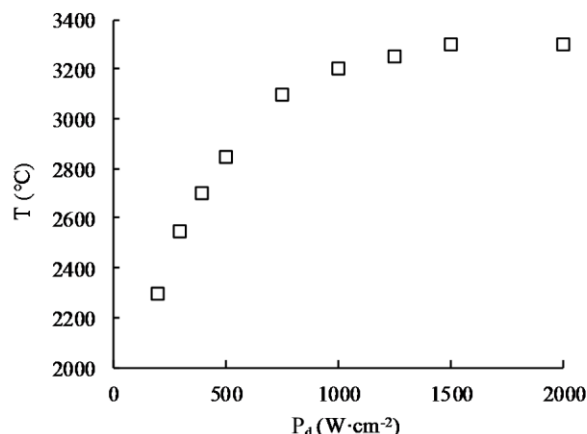
### 3.2.1 Polymère à renforts carbone

Les premiers essais réalisés lors de cette étude ont portés sur les stratifiés fibres de carbone à base époxy et ont permis d'évaluer le comportement thermomécanique de ce type de matériaux soumis à une irradiation laser intense [2, 4]. Trois essais différents ont été menés à de multiples puissances d'irradiation :

- une mesure des températures de surface en cours d'irradiation ;
- un relevé du profil de température au sein de l'échantillon durant l'irradiation ;
- un test sous contrainte de flexion de type cantilever avec irradiation simultanée.

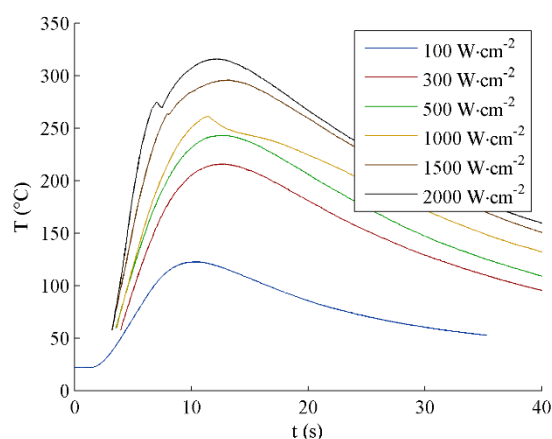
Une première série de tests fut réalisée avec un faisceau laser Ø18 mm pointé au centre d'échantillons de dimension 75 x 37 x 3,9 mm et balayés par un flux d'air comprimé ou d'azote<sup>2</sup>. La température en face arrière fut mesurée par une caméra FLIR (modèle SC3000), et en face avant par l'intermédiaire d'un système spectrométrique haute température développé à l'ISL. Calibré à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène, ce système enregistre le spectre de rayonnement électromagnétique dans le visible (sur la bande 400-800 nm) émis en surface de l'échantillon et compare ce dernier au rayonnement théorique d'un corps gris en fonction de la température selon la loi de Planck. Par convergence, des températures de surface très élevées peuvent ainsi être appréciées à chaque pas de mesure.

<sup>2</sup> La méthode  $1/e^2$  est utilisée au cours de cette étude pour mesurer les diamètres de faisceaux laser.



### 3.5 Température stationnaire en face avant relevée en zone irradiée

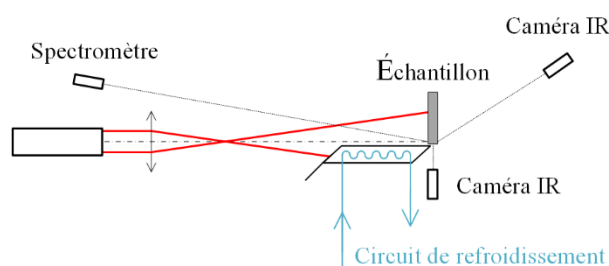
Pour des densités des tirs laser d'une durée de 4 secondes de 200 à 2000  $W \cdot cm^{-2}$  (0,5 à 5 kW) et quel que soit le flux d'air en face avant utilisé – air comprimé ou  $N_2$ , la température en face avant des échantillons atteint une valeur constante en un laps de temps extrêmement court, ce dernier étant trop bref pour être correctement mesurable avec les appareils présentés ci-dessus. La figure 3.5 illustre ainsi les températures maximales relevées par le système spectrométrique au niveau de la zone irradiée en fonction de la densité de puissance laser utilisée lorsque la surface atteint un niveau de température stationnaire. On observe en face avant une nette dépendance de la température mesurée à la densité de puissance laser pour des essais inférieurs à 1000  $W \cdot cm^{-2}$  alors qu'un seuil de température maximale d'environ 3200-3300  $^{\circ}C$  est atteint pour des essais supérieurs à 1000  $W \cdot cm^{-2}$ . Ce seuil de température, de l'ordre de grandeur de la température de sublimation du carbone, est en accord avec les différentes études [5–7] et correspond à la température de vaporisation des renforts en graphite. Cette observation est confirmée par l'étude post-irradiation des échantillons composites : un endommagement des fibres prononcé est visible lorsque la densité de puissance laser supérieures à 1000  $W \cdot cm^{-2}$ , tandis que seule la résine est ablatée pour des densités de puissance inférieures à ce niveau de densité de puissance (voir figure 3.9).



### 3.6 Température en face arrière

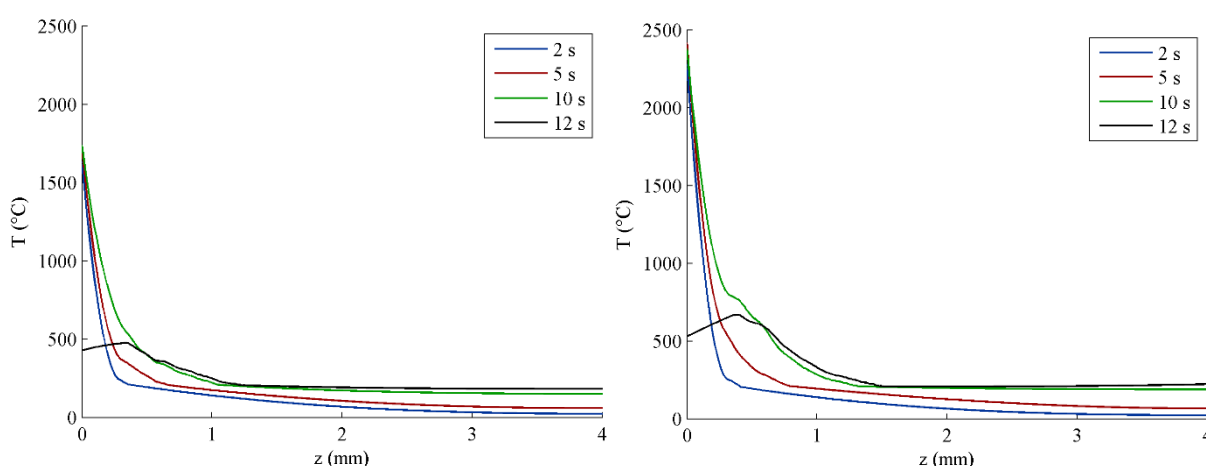
Le fait que les fibres de carbone atteignent des températures si élevées, que ce soit en présence d'un milieu riche en dioxygène ou non, permet également de constater qu'aucune inflammation du matériau combustible n'a lieu, puisque la température de dégradation du carbone en présence d'un comburant est bien inférieure aux températures relevées ici (de l'ordre de 650  $^{\circ}C$  d'après des analyses thermogravimétriques en milieu oxygéné [8, 9]). Ceci pourrait s'expliquer par l'effet protecteur des produits gazeux issus de la pyrolyse de la matrice dont la composition ne semble pas propice à des phénomènes de combustion.

Les relevés de température en face arrière figure 3.6 montrent que plusieurs secondes sont nécessaires afin que la température en face arrière de l'échantillon augmente de manière significative. Comme attendu [7], la température atteint une valeur maximale quelques secondes après la fin de l'irradiation laser. Cette même figure montre également un léger décrochage observable lorsque la température en face arrière atteint 250 – 270 °C. Ce phénomène a été observé au cours d'une étude précédente [8] et est attribué à la désolidarisation du milieu continu introduisant des points de résistance thermique : à cause de cette modification structurelle, la propagation de la chaleur au sein de l'échantillon est perturbée durant un cours instant, conduisant à un refroidissement momentané de la face arrière, avant que la chauffe ne reprenne la forme d'un régime établi. Dans le cas de stratifiés, cette rupture marque très certainement la délamination des plis de fibres de carbone, ayant pour conséquence la modification locale du stratifié initial considéré comme continu en un milieu poreux, où le transfert thermique par conduction est rendu plus difficile.



### 3.7 Schéma du banc de mesure de température sur la tranche

Une seconde batterie de tests quasi identique a été menée, avec pour objectif d'observer plus en détail la propagation de chaleur au sein du matériau. Pour cela, le faisceau laser  $\varnothing 18$  mm utilisé ci-dessus fut tronqué de moitié par un absorbeur de faisceau à refroidissement hydraulique élaboré à l'ISL, et la forme semi circulaire obtenue grâce à ce montage fut dirigée vers le bord de la face avant des échantillons de dimension 75 x 20 x 3,9 mm. La température en face avant fut mesurée par l'intermédiaire du même montage spectrométrique que précédemment et en face arrière par une caméra FLIR (modèle A655sc). Couplée à un objectif de microscope, la caméra FLIR SC3000 fut utilisée pour mesurer les profils de température le long de la tranche de l'échantillon. Étant donné la proximité des optiques, le montage requiert cependant une fenêtre de protection en germanium ( $T = 76\%$ ) afin de protéger les éléments placés juste à côté de la zone irradiée. Un schéma représentant la globalité du banc expérimental est visible en figure 3.7.

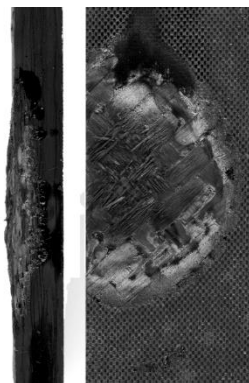


3.8 Profils de température :  $200 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (gauche),  $500 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (droite)

Les températures en face avant, sur la tranche et en face arrière de l'échantillon sont mesurés au cours d'irradiations de 10 secondes et pour des densités de puissance laser entre 100 et 1000 W·cm<sup>-2</sup>. Les figures 3.8 montrent une vue détaillée à plusieurs instants du gradient de température au sein de l'échantillon reconstruite par l'intermédiaire du logiciel Matlab à partir des relevés issus des trois appareils. Un fort gradient thermique le long de l'épaisseur de l'échantillon d'épaisseur 3,9 mm est ainsi observé entre la face avant – qui atteint rapidement des températures supérieures à 1500 voire 2000 °C – et la face arrière dont la température reste moindre. Cet important gradient a déjà fait l'objet d'études antérieures [10] et permet de confirmer les bonnes propriétés d'isolation des polymères renforcés de fibres de carbone face à une irradiation laser. Cette élévation de température modérée en face arrière s'explique par deux raisons majeures :

- l'opacité des fibres de carbone : l'épaisseur optique du matériau composite est donc importante car le faisceau est absorbé dès les premières fibres situées en face avant ;
- les propriétés thermiques de la matrice : la résistance thermique du stratifié le long de l'épaisseur de l'échantillon est accentuée par les propriétés isolantes du polymère, ce qui a pour effet de limiter la propagation de chaleur dans le sens transverse.

La température d'ablation de la résine est cependant rapidement atteinte, et un nouveau mode de transfert thermique se manifeste, reposant principalement sur des échanges par rayonnement entre les différents plis de renforts. Ces derniers apparaissent dès lors comme un « bouclier optique » face au faisceau de chauffe, capable de surcroît de résister à des puissances d'irradiation considérables : en effet, les gaz de pyrolyse du polymère semblent protéger les fibres de carbone de toute combustion en formant une barrière avec l'oxygène ambiant, et ce transfert de chaleur se retrouve donc entretenu par la très bonne tenue en température des fibres de carbone en milieu inerte. L'ensemble de ces éléments expliquent ainsi les énormes écarts de température mesurés malgré des durées d'irradiation relativement longues.



### 3.9 Échantillon de carbone/époxy post-irradiation (750 W·cm<sup>-2</sup>)

Enfin, une dernière séquence de caractérisation expérimentale a été effectuée, avec cette fois-ci l'ajout d'une contrainte de flexion afin d'évaluer l'affaiblissement thermomécanique d'une pièce soumise à une contrainte mécanique et à une irradiation laser simultanées. Un banc de flexion type cantilever a été réalisé et le déplacement de la flèche de l'échantillon fut mesuré par un capteur de position Enertec Schlumberger (modèle 4421/1). Un schéma du banc d'essai est visible en figure 3.10. La procédure de test fut la suivante : une contrainte de flexion statique de 100 N est d'abord appliquée aux éprouvettes de dimensions 45 x 20 x 3,9 mm, puis l'irradiation laser continue et homogène en face avant par un faisceau Ø45 mm peut débuter. Le capteur de position enregistre dès lors l'amplitude du fléchissement au cours du tir jusqu'à rupture, et le déplacement, associé à la théorie mécanique des poutres, permet de déduire une épaisseur résiduelle vierge en fonction de la durée d'irradiation tel que :

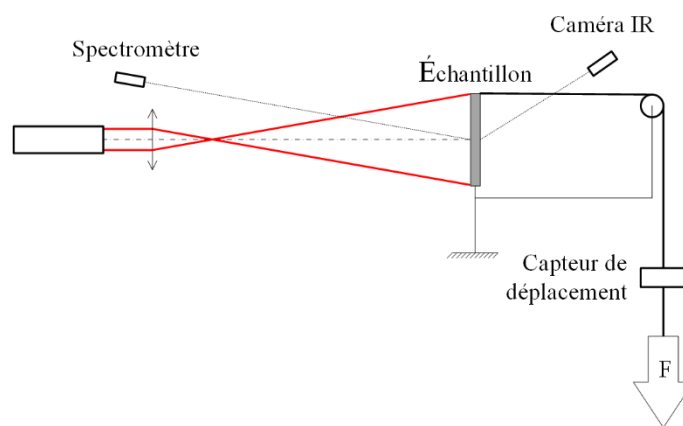
$$h_{res}(t) = \sqrt[3]{\frac{4FL^3}{E l \cdot w(t)}} \quad (3.1)$$

avec  $h_{res}$  épaisseur résiduelle vierge (mm),  $F$  force de flexion (N),  $E$  module de Young initial en flexion (MPa),  $L$  et  $l$  longueur et largeur de l'éprouvette (mm),  $w$  flèche ou déplacement maximal à l'extrémité de l'échantillon (mm) et  $t$  temps (s).

L'évolution de l'épaisseur résiduelle vierge permet de suivre l'endommagement thermique induit dans l'épaisseur par l'agression laser en surface des échantillons. La formule (3.1) permettant d'extrapoler cette valeur requiert toutefois l'hypothèse d'une éprouvette divisée en deux zones bien distinctes sur son épaisseur :

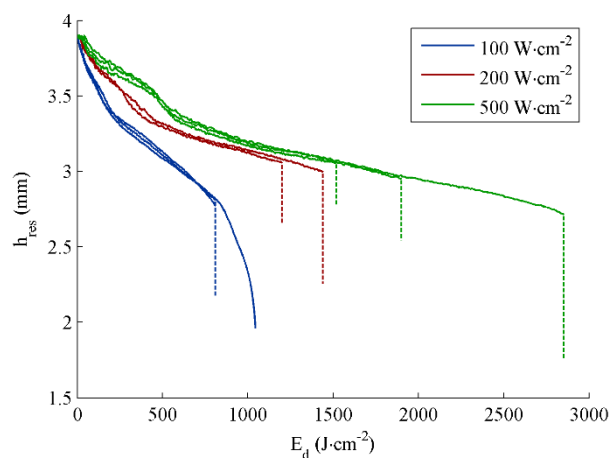
- une zone endommagée, depuis la face avant jusqu'au front de pyrolyse induit par les températures extrêmes atteintes au cœur de l'échantillon. Cette épaisseur n'est plus en mesure de supporter les contraintes mécaniques car la matrice a atteint le seuil de transition vitreuse et/ou de dégradation ;
- une zone mécaniquement viable, depuis le front de pyrolyse cité ci-dessus jusqu'en face arrière de l'échantillon. Cette épaisseur résiduelle vierge est donc constituée de renforts et d'une matrice, tous deux considérés comme intacts et à même de soutenir la contrainte de flexion initiale jusqu'à rupture.

Cette dernière hypothèse est raisonnable, puisque les propriétés mécaniques des plis pour des contraintes de traction, de compression et de cisaillement sont fortement dépendantes de la bonne tenue de la matrice [11].



### 3.10 Schéma du banc d'essai thermomécanique avec flexion cantilever

La figure 3.11 affiche la variation temporelle de l'épaisseur résiduelle vierge en fonction de la densité d'énergie émise par le laser (densité de puissance laser multiplié par le temps d'irradiation) pour plusieurs essais réalisés avec des flux laser de 100, 200 et 500  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (1,5 à 8 kW). Les lignes continues représentent l'évolution de cette variable en cours d'irradiation, tandis que les lignes en pointillées soulignent la réduction de l'épaisseur vierge post-irradiation – une fois le laser éteint – causée par la propagation de la chaleur au sein de l'échantillon qui se poursuit après la fin de l'irradiation laser.



### 3.11 Épaisseur résiduelle vierge en fonction de l'énergie laser déposée en face avant



À première vue, la reproductibilité des tests, matérialisée par la superposition des mesures issues des différents essais, est excellente. Bien que les temps de rupture soient plus longs, les tirs réalisés à puissance réduite nécessitent pourtant moins d'énergie pour provoquer la rupture totale de l'échantillon. Cette observation peut s'expliquer par les températures de surface supérieures engendrées par des tirs à puissance élevée, pour lesquelles la conversion d'une partie de l'énergie en pertes radiatives est donc plus importante. D'après la figure 3.5, un tir laser à  $500 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  génère ainsi très rapidement une température de surface d'environ  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui occasionne, si l'on estime une émissivité des fibres de carbone constante et égale à 0,9, des pertes radiatives en face avant de l'ordre de  $300 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Dans le cas d'une irradiation laser de  $100 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la température de la surface irradiée atteint seulement  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , et les pertes radiatives n'atteignent alors qu'une valeur théorique de  $30 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  bien inférieure au flux calculé ci-dessus. D'autre part, la propagation de la chaleur après irradiation, déjà relevée lors des deux tests précédents (voir figures 3.6 et 3.8), est encore une fois perceptible, marquée par la réduction notable de l'épaisseur résiduelle vierge suite à l'extinction du laser. Cet affaiblissement mécanique se matérialise sur la figure 3.11 par des lignes verticales, puisque plus aucune énergie laser n'est déposée à ce moment, et son ampleur dépend de la puissance et de la durée de l'irradiation initiale.

Coefficient de dégradation	$100 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$	$200 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$	$500 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$
$A_1 \text{ (cm}^3\cdot\text{kJ)}$	0,25	0,13	0,09
$A_2 \text{ (cm}^3\cdot\text{kJ)}$	0,09	0,04	0,03
$A_2 / A_1$	36 %	30 %	33 %

### 3.1 Coefficients de dégradation mesurés par méthode graphique

Une analyse complémentaire de l'évolution de l'épaisseur résiduelle vierge permet de constater que la diminution de cette dernière se déroule en deux étapes linéaires bien distinctes, dont les « vitesses » de dégradation matérialisées par la pente de la courbe diffèrent. Quelle que soit la puissance laser utilisée, le régime initial est rapide, puis ralentit lorsque l'épaisseur résiduelle vierge atteint une valeur d'environ  $3,4 \text{ mm}$ , soit lorsqu'une épaisseur équivalente à deux plis se retrouve détériorée. À l'aide d'une approximation linéaire à partir des relevés expérimentaux en figure 3.11, les régimes de dégradation linéaires  $A_1$  et  $A_2$  de chaque étape sont mesurées et répertoriées au sein du tableau 3.1 ; on constate une diminution de la cinétique par trois entre la première et la seconde phase de dégradation indépendamment de la densité de puissance laser programmée.

Pour expliquer ce ralentissement, faisons l'hypothèse suivante : lorsqu'une détérioration équivalente à l'épaisseur des deux premiers plis est atteinte, un phénomène de délaminage a lieu par ablation de la phase polymère sans toutefois altérer les renforts puisque les densités de puissance utilisées lors des essais se situent sous le seuil d'ablation des fibres de carbone ( $1000 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , voir page 44). L'énergie de dégradation atteignant la cible n'est dès lors plus issue du couplage optique direct entre le faisceau de chauffe et l'échantillon tel qu'au cours de la première étape, mais résulte d'un transfert thermique par rayonnement entre les plis délaminés et la surface solidaire de l'échantillon, c'est-à-dire le troisième pli dans notre cas. Connaissant les températures caractéristiques des plis désolidarisés en fonction de la densité de puissance laser, il est possible d'estimer ce nouvel apport d'énergie lors de la seconde étape en faisant un bilan énergétique sur les plis délaminés. Cet apport est en grande partie alimenté par la partie du rayonnement thermique des plis délaminés se propageant en direction de l'échantillon, l'autre moitié étant due aux pertes radiatives vers l'ambient. Pour une émissivité des plis désunis de 0,9 et en supposant que le rayonnement de ces derniers suit la loi du corps noir, les flux de détérioration  $P_2$  générés lors de cette seconde phase peuvent être calculés et comparés aux flux laser initiaux  $P_1$  (voir tableau 3.2 pour les irradiations à  $200$  et  $500 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). La similitude entre les ratios des flux d'endommagement  $P_2 / P_1$  et des coefficients de dégradation  $A_2 / A_1$  est flagrante et démontre ainsi que les hypothèses de comportement envisagées dans le cadre de cette étude s'avèrent réalistes. Les légers écarts constatés peuvent s'expliquer par une méthode d'approximation linéaire parfois imprécise ou par la non prise en compte de certains phénomènes expérimentaux, tels que l'influence des gaz de pyrolyse sur la transmission du rayonnement thermique par exemple.

Ces trois premiers essais nous permettent ainsi de tirer des premières conclusions concernant la réponse thermodynamique et thermomécanique d'un matériau composite renforcé par des fibres de carbone, caractérisée par quelques particularités dues à la structure hétérogène du milieu. D'un point de vue optique tout d'abord, bien que la phase polymère soit translucide, l'opacité des renforts suscite une absorption optique totale du faisceau laser dès le premier pli, ayant pour incidence une forte concentration d'énergie en surface de l'échantillon. Les températures engendrées par cette accumulation d'énergie en face avant augmentent ainsi très rapidement au-dessus de la température d'ablation de la matrice, qui disparaît donc. Cette volatilisation de la matière ne s'applique cependant pas aux fibres de carbone, qui semblent protégées du milieu ambiant oxygéné par les gaz de réaction issus de la dégradation chronique du matériau. Les renforts se retrouvent donc désolidarisés de la partie « intacte » de l'échantillon et un équilibre thermodynamique se met dès lors en place, faisant intervenir des phénomènes de rayonnement intenses entre les plis de fibres et donnant lieu à un nouveau mode de transfert thermique au sein de l'échantillon, non plus par conduction de la chaleur au sein du solide mais par rayonnement en milieu participatif – de pli délaminé à pli délaminé. Cette délamination des fibres par ablation de la matrice semble par ailleurs fortement ralentir la propagation de chaleur au sein du stratifié.

Flux de dégradation	200 W·cm <sup>-2</sup>	500 W·cm <sup>-2</sup>
$P_1$ (W·cm <sup>-2</sup> )	200	500
$P_2$ (W·cm <sup>-2</sup> )	72	169
$P_2 / P_1$	36 %	34 %

### 3.2 Flux de dégradation théoriques calculés par la loi du corps noir

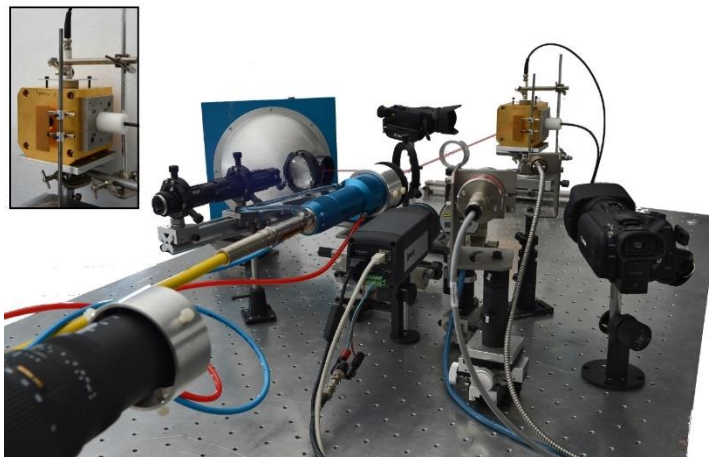
Pour conclure, les polymères renforcés de fibres de carbone se révèlent être de bons remparts face aux tirs initiés par une arme laser. La nature isolante de la résine ainsi que l'opacité et la bonne tenue des renforts aux irradiations en font un remarquable bouclier contre les agressions laser et atténuent fortement les températures observables en face arrière engendrées par l'absorption du faisceau électromagnétique. Une fois assemblé, le stratifié bénéficie donc des excellentes propriétés de chaque composant, les produits de la dégradation de l'un – la matrice – allant même jusqu'à atténuer la vulnérabilité de l'autre – les renforts – d'une combustion prématurée. Il faut ainsi parvenir à apporter une quantité d'énergie laser importante sur la cible pour envisager d'affaiblir une structure composite réalisée à partir de fibres de carbone, et donc perturber ou neutraliser un drone. Dans le futur, des études grandeur nature seront cependant nécessaires afin de confirmer cette dernière hypothèse.

#### 3.2.2 Polymère à renforts verre

Afin de mettre en avant les différences notables causées par la composition du renfort – graphite ou silice, des essais exploratoires sur des stratifiés renforcés de fibre de verre ont également été menés. Les essais expérimentaux ci-dessous ont ainsi été réalisés à l'aide du composite à base époxy :

- une mesure des températures de surface et de la transmission optique du faisceau laser en cours d'irradiation ;
- une caractérisation au spectromètre des échantillons post-mortem ayant été soumis à différentes irradiations de puissance et de durée bien définies.

Dans le cadre de la première série d'essais, des échantillons de 8 et 12 plis (épaisseur 1,98 et 2,97 mm) et de dimension 70 x 25 mm dans le plan furent soumis à une irradiation laser homogène Ø14 mm jusqu'à initiation des phénomènes de dégradation de la résine. La température moyenne en face avant a été mesurée sur une surface de 15 mm de diamètre par l'intermédiaire d'une caméra FLIR (modèle A655sc) et plusieurs pyromètres. Une sphère intégrante, équipée de deux photodiodes BPX 65 dont une pourvue d'un filtre passe-bande Thorlabs (modèle FL1064-10) proche de la longueur d'onde laser, a été placée juste derrière l'échantillon afin de récupérer et de mesurer la quantité lumineuse transmise en aval de l'échantillon pendant l'irradiation. L'acquisition des mesures avec ou sans filtre permet de s'assurer que seule l'énergie fournie par le faisceau laser est mesurée, et non un quelconque rayonnement thermique parasite pouvant apparaître lors de la chauffe de l'échantillon. La bande passante ainsi que la linéarité de la réponse issue de cette chaîne de mesure optique ont été calibrées en amont des essais grâce à des tirs lasers à vide – c'est-à-dire sans échantillon – sur une large plage de puissance programmée.



### 3.12 Banc expérimental pour la mesure de transmission durant l'irradiation

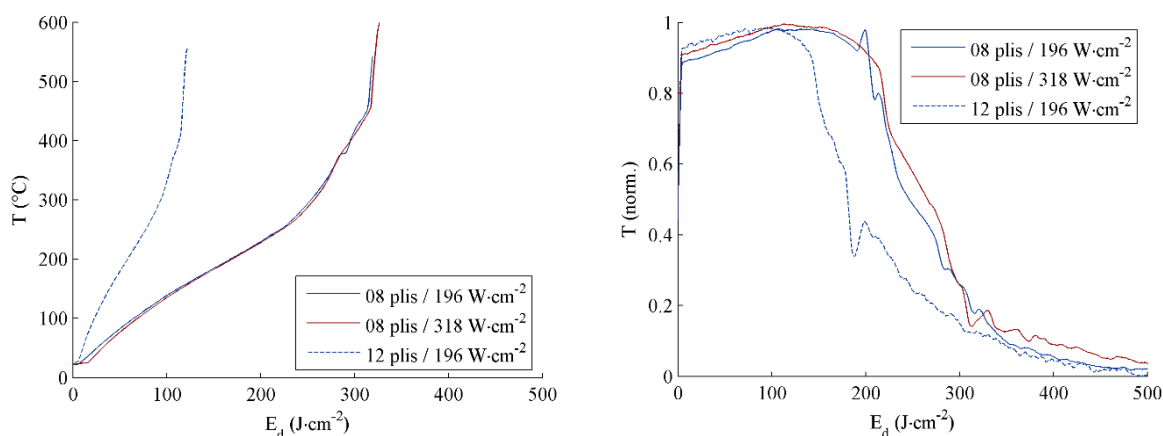
Pour des flux laser de 196 et 318  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (0,3 et 0,5 kW), les temps d'ignition de la réaction de décomposition de la matrice sont de l'ordre de la seconde. La montée en température constatée en face avant s'avère donc beaucoup plus lente qu'avec des échantillons renforcés de fibres de carbone, et paraît dépendante de la puissance d'irradiation et de l'épaisseur de l'échantillon – une puissance plus élevée et une épaisseur plus importante entraînent une chauffe plus rapide. L'explication de ces dissemblances se situe au niveau du couplage optique de nature semi transparente entre le faisceau laser et l'échantillon : tandis que les fibres de carbone absorbent l'énergie en surface, les fibres de verre autorisent la propagation de l'onde laser au cœur du matériau. La concentration d'énergie en surface est donc bien inférieure et le gradient de température local, directement dépendant de l'apport énergétique extérieur, est beaucoup plus faible.

Lorsque l'on trace cependant la température en face avant en fonction de l'énergie émise par le laser (voir figure 3.13), on peut voir que les mesures pour différentes puissances laser se superposent, au contraire des relevés réalisés avec différentes épaisseurs. Si l'on considère l'élévation de température surfacique comme uniquement dépendante de l'énergie locale accumulée en surface, une première explication serait que le profil d'absorption du flux laser est tributaire de l'épaisseur de la cible et qu'il n'obéit donc pas à la théorie de décroissance exponentielle classique qu'est la loi de Beer-Lambert. Ce comportement optique singulier reste cependant à explorer par la suite. À la suite de cette phase initiale, l'échauffement en face avant s'emballe lorsque la température en face avant dépasse un certain seuil – entre 300 et 400 °C. Cette augmentation de la vitesse de chauffe mesurée semble coïncider avec une « excroissance carbonique » de la zone irradiée en surface qui sera explorée plus en détail ci-dessous.

La figure ci-dessous montre également l'évolution du signal de transmission enregistré par la photodiode équipée du filtre optique passe-bande, en fonction de l'énergie émise par le laser. Le signal brut fortement bruité a été lissé sur 2000 points pour une meilleure visibilité et inclut un signal « de sonde » synchrone émis toutes les secondes par le faisceau de chauffe. L'amortissement de ce dernier (visible initialement à 196 et 318 J·cm<sup>-2</sup>) ainsi que la chute plus générale du signal lumineux transmis mesuré par la photodiode soulignent une forte décroissance de la transmission du faisceau laser pendant l'irradiation. On peut trouver certaines explications à cette régression en observant le comportement de l'échantillon sous irradiation :

- en début d'irradiation, peu de changements sont visibles et le comportement optique est quasi stable, avec une très faible hausse de la transmission à 1070 nm ;
- à partir d'un certain seuil d'énergie / de température, un « blanchiment » (correspondant à l'apparition d'une zone optiquement diffusante) est perceptible en face avant, initialement centré puis se propageant au large de la zone irradiée, expliquant une première chute graduelle de la transmission optique à 1070 nm ;
- lorsqu'un niveau d'énergie / de température suffisant est atteint, un « noircissement » de la surface de l'échantillon est initié au centre et se répand vers les bords de la surface irradiée, causant une seconde réduction de la transmission optique à 1070 nm jusqu'à ce que l'échantillon devienne totalement opaque.

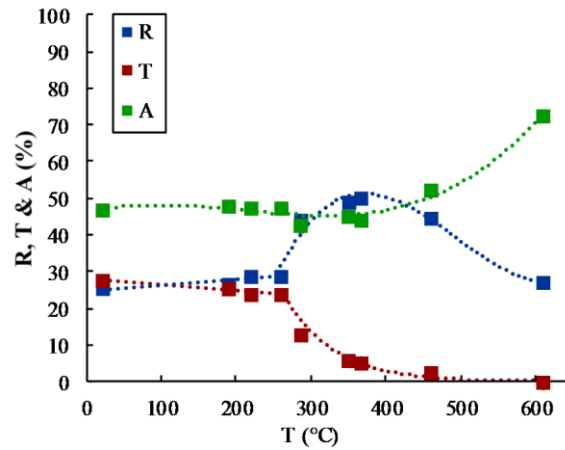
Ce que l'on pourrait vulgairement appeler des variations de couleurs – d'une couleur originelle jaunâtre à une teinte beige puis marron et noire – sont en vérité des modifications du milieu irradié provoquées par les hautes températures mises en jeu lors de l'irradiation laser. Ces transitions, qui modifient l'aspect visuel et donc le comportement optique de l'échantillon, font ainsi chuter de manière drastique la transmission de l'onde laser au travers de l'échantillon, et un dernier test a été réalisé afin de mieux comprendre et de mieux caractériser ces transformations d'ordre chimique.



### 3.13 Température en face avant (gauche) et transmission optique à 1070 nm (droite)

Une série de tirs sur des échantillons 8 plis dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment a été réalisée avec cette fois l'arrêt du laser avant noircissement complet de la zone irradiée. Cette procédure permet de stopper les transitions subies par la matière afin par la suite de caractériser la réponse optique à l'aide d'un spectromètre UV-Vis-IR de la marque Agilent (modèle Cary 7000) équipé d'une sphère intégrante (modèle DRA 2500). Étant donné que les modifications ne sont homogènes ni en surface, ni a priori dans l'épaisseur du milieu irradié, les valeurs mesurées ne peuvent être interprétées comme des grandeurs exactes mais peuvent toutefois permettre de d'identifier une première tendance empirique du comportement optique en fonction de la température maximale atteinte en surface.

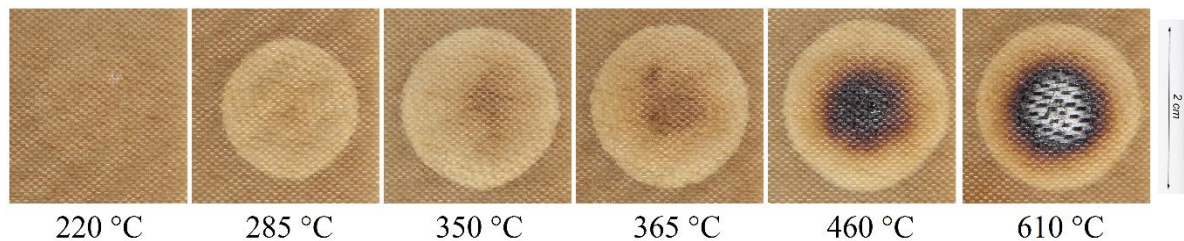
La figure 3.14 met en valeur les mesures de transmission, réflexion et absorption mesurées post-irradiation à 1070 nm en fonction de la température maximale atteinte en fin de tir en face avant de chaque échantillon. Grâce à ce tracé, on peut estimer l'évolution de la réponse optique d'un spécimen en fonction de la température et trouver une explication après coup aux différents changements notoire observés en y couplant l'observation de l'état de surface des échantillons, visibles en figure 3.15. On observe ainsi à nouveau les trois phases énumérées précédemment.



### 3.14 Réponse optique post-irradiation d'un échantillon 8 plis à 1070 nm

Une phase initiale a lieu jusqu'à 285 °C où le comportement optique est plutôt stable et l'échantillon ne semble pas spécialement affecté par les températures induites lors de l'irradiation. S'en suit une deuxième étape entre 280 et 350 °C pendant laquelle la quantité de lumière absorbée reste constante mais où la réflexion augmente et la transmission baisse. Cette phase est matérialisée par un net « blanchiment », témoin donc d'une rétrodiffusion également accrue en face avant dans le visible. Étant donné que l'absorption reste constante, semblant indiquer qu'aucune modification chimique du milieu n'a lieu, et que des essais complémentaires en enceinte thermostatée ont souligné l'absence d'un tel phénomène lorsque la chauffe de l'échantillon est homogène, ce dernier est très certainement issu de multiples décollements microscopiques aux interfaces fibres-matrice provoqués par des contraintes thermomécaniques dues au gradient important de température dans le plan. Bien que plausible, cette hypothèse doit cependant faire l'objet d'analyses plus poussées, notamment au sujet de l'ensimage des fibres de verre lors de la fabrication, afin d'être validé. Enfin, une dernière évolution se déroule à partir de 365 °C avec le « noircissement » en surface de l'échantillon expliquant la baisse de transmission et de réflexion ainsi que la hausse exponentielle de quantité de lumière absorbée. Ces observations sont caractéristiques d'une détérioration du milieu, résultant de la pyrolyse du réseau époxy en l'absence d'un milieu ambiant riche en oxygène et dégradant le polymère initial en une substance opaque. Ce reliquat est le produit d'une thermolyse de la résine, réaction de rupture des chaînes macromoléculaires en radicaux libres [12, 13], générant bien souvent des produits gazeux – d'où une association fréquente avec une perte de masse – ainsi qu'un résidu carbonéux solide entraînant une absorption accrue de la lumière. Cette hausse de la quantité d'énergie absorbée en surface explique par ailleurs l'emballement thermique visible sur la figure 3.13 puisqu'elle est donc à l'origine d'une transition comportementale d'un point de vue optique, la lumière étant dans un premier temps distribuée dans l'épaisseur de l'échantillon puis absorbée en surface de ce dernier lorsque la dégradation a eu lieu.

Ces premiers essais de caractérisation comportementale sous flux laser réalisés avec des polymères renforcés de fibres de verre permettent grâce à des chauffes beaucoup plus lentes de mieux comprendre les phénomènes de dégradation du stratifié, tout en mettant en valeur un comportement à caractère évolutif durant la chauffe. La transparence initiale de la résine et des fibres de verre autorise en effet la propagation diffuse et aléatoire du faisceau laser au cœur de la structure hétérogène, l'énergie laser étant ainsi soit réfléchi en amont, soit transmise en aval, soit absorbée par le milieu. Cette distribution énergétique entraîne donc une élévation de température en face avant moins rapide mais la structure interne risque de chauffer de manière beaucoup plus significative. Au cours de l'irradiation, certains phénomènes peuvent cependant se produire, tel que la décohésion des fibres de la matrice, pouvant ainsi totalement modifier le profil d'absorption du faisceau laser et donc la source de chaleur au sein du stratifié. Parmi ces phénomènes, le plus marquant se déroule lorsque la température de dégradation de la résine est atteinte, puisque le polymère original se décompose alors en un résidu carboné opaque qui engendre le passage à une absorption en surface.



### 3.15 Photos d'échantillons 8 plis irradiés jusqu'à différents seuils de température

Dès lors, on assiste à un emballement des mesures de température réalisées en face avant, puisque l'énergie laser se retrouve accumulée au niveau de la couche oxydée, et les températures mesurées grimpent puis se stabilisent rapidement à une valeur proche de la température de fusion des fibres de verre. Ce caractère évolutif crée ainsi un régime thermodynamique variable où les sources de chaleur évoluent de manière dynamique.

En finalité, les polymères renforcés de fibres de verre présentent un comportement extrêmement variable face à une agression laser. Dans ce contexte, les propriétés isolantes de la résine restent un atout essentiel afin de réduire les flux de chaleur au sein de la structure, mais le caractère translucide des fibres de verre et de la résine peut toutefois engendrer une chauffe notable du cœur de l'échantillon et n'offre de plus qu'une faible protection optique contre tout système situé derrière ce dernier. La température de fusion des fibres de verre est par ailleurs atteinte en quelques secondes, mais la nature visqueuse du liquide issu de la fusion a plutôt tendance à ralentir les phénomènes de perçage de l'échantillon. Plus de recherches à ce sujet sont cependant nécessaires pour en tirer quelque conclusion.

### 3.2.3 Comparaison à caractère empirique

Les renforts en fibres de carbone sont généralement réservés à des applications de pointe. En effet, leurs performances mécaniques sont bien supérieures à celles des fibres de verre, tout en présentant une masse volumique fortement avantageuse. Dans notre cas, les différences importantes entre les matériaux constitués de ces deux types de renforts ne s'arrêtent cependant pas là, et ces essais préliminaires ont le mérite d'avoir pu souligner l'importance fondamentale des propriétés de chaque constituant du matériau composite subissant une irradiation laser.

Pour un large spectre optique allant de l'ultraviolet jusqu'aux alentours de 10  $\mu\text{m}$ , la silice constituant les fibres de verre est plus ou moins transparente selon le type de verre utilisé, tandis que les fibres à base de graphite sont au contraire totalement opaques. Il en résulte une différence notable lorsqu'un faisceau laser infrarouge va interagir avec un matériau constitué d'une résine polymère tel que l'époxy – communément semi transparente dans l'infrarouge – et d'un de ces deux types de renforts : alors que les photons seront absorbés dans leur quasi-totalité par le premier pli de fibres de carbone, ils auront dans le cas des fibres de verre la possibilité de se propager au cœur du stratifié. Le profil d'absorption du faisceau laser au sein du matériau est donc totalement différent, puisque l'énergie laser est concentrée en surface lorsque les renforts sont opaques tandis que des renforts transparents permettent aux radiations électromagnétiques de se propager dans le volume, voire même de traverser totalement l'échantillon. L'échauffement de la surface irradiée est donc extrêmement plus rapide en présence de renforts carbone.

D'un point de vue thermodynamique ensuite, la nature des renforts ainsi que du milieu ambiant justifie également les températures maximales mesurées sur la surface d'impact puisque ces derniers sont capables d'endurer des températures nettement supérieures à la température d'endommagement de la résine. Les températures mesurées dans le cas des fibres de carbone atteignent ainsi plus de 3000 °C avant que les renforts ne se subliment, tandis que la température de fusion des fibres de verre, entre 1400 et 1600 °C expliquent les températures bien plus faibles enregistrées lors des essais avec les renforts en silice. À ces températures-là, il est important de noter que cette transparence ne concerne pas uniquement le flux laser, et que des phénomènes de rayonnement thermique au cœur du matériau peuvent se produire. Dès lors, le transfert thermique au sein du milieu n'est plus uniquement de nature conductive, mais est également matérialisé par un flux de chaleur radiatif dû à l'émission propre du corps considéré. Cet aspect ne sera cependant pas abordé au cours de ce travail.

Les propriétés de la matrice jouent elles aussi un rôle important lorsqu'un matériau composite est soumis à une irradiation laser. En présence de fibres de verre, les propriétés optiques de la résine à la longueur d'onde laser relèvent ainsi d'une importance capitale puisqu'elles impactent directement la distribution du faisceau laser au sein du milieu hétérogène. D'autre part, les propriétés thermodynamiques du polymère offrent au matériau une capacité d'isolation thermique importante qui réduit les flux de propagation de chaleur par conduction au sein du système. Enfin, la tenue aux hautes températures de cette dernière est fondamentale, puisque les seuils de transition de phase du polymère – qu'il s'agisse de la transition vitreuse ou de la dégradation – représentent des seuils de modification comportementale importants au-delà desquels la matrice ne se retrouve plus en mesure d'assurer ses fonctions initiales (tenue mécanique, isolation thermique, cohésion du stratifié, etc.). Plus ces seuils thermocinétiques propres à la résine sont élevés, plus l'affaiblissement mécanique de la structure est retardé.

*Note : nous avons fait le choix pour la suite de ce travail de nous concentrer uniquement sur le cas très particulier des polymères renforcés de fibres de verre. En effet, la transparence des renforts et dans une moindre mesure de la matrice complexifie grandement les aspects de couplage optique, ce qui n'a finalement fait qu'accroître notre curiosité et notre ambition scientifique. De plus, il est tout à fait envisageable d'adapter ultérieurement aux matériaux opaques un modèle multiphysique d'ores-et-déjà capable de prendre en compte le caractère évolutif de la source de chaleur induite par l'absorption et la diffusion du faisceau laser au sein du stratifié.*

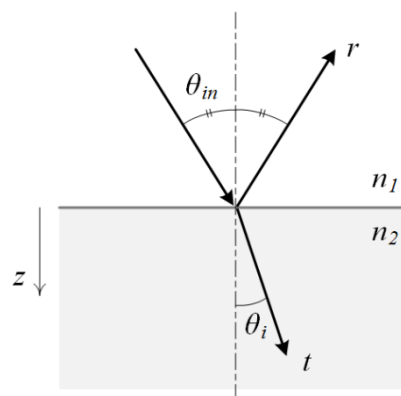
### 3.3 Aspects théoriques et moyens de caractérisation

#### 3.3.1 Couplage optique et spectrométrie

L'interaction optique du faisceau laser avec un corps solide a une influence déterminante sur les événements intervenant au cours de l'irradiation d'une cible ordinaire. En effet, l'absorption d'une certaine quantité d'énergie de lumière par un volume engendre la génération d'une source de chaleur en son sein dont les caractéristiques sont à l'origine des phénomènes ultérieurs. La détermination de la distribution de l'énergie laser sous sa forme électromagnétique au sein du matériau composite est donc un point clé de ce travail de recherche.

##### 3.3.1.1 Théorie du milieu diffusant

Un stratifié présente une structure hétérogène puisqu'étant le résultat d'un assemblage de deux composants non miscibles, dans notre cas des fibres de verre et une matrice polymère. Dans le proche infrarouge, le premier cité est fortement transparent et n'absorbe qu'une quantité infime d'énergie sous forme lumineuse. Bien que couramment qualifiées de « verre organique » pour leur transparence sur le spectre visible, ce constat ne s'applique pas nécessairement aux résines polymères, dont le comportement optique dans le proche infrarouge est fortement dépendant de la structure chimique du polymère. Les modes de vibration propre des structures moléculaires, comme la liaison C-H caractéristique des polymères usuels, peuvent en effet grandement affecter la transparence des matériaux organiques dans l'infrarouge et créent ainsi des bandes d'absorption plus ou moins larges à des longueurs d'ondes bien spécifiques [14]. Enfin, la présence de deux corps distincts aux propriétés électromagnétiques différentes engendre un comportement optique particulier que nous allons éclaircir ci-dessous.



#### 3.16 Schéma du comportement d'une onde plane lors d'un saut d'indice

L'interaction optique d'un faisceau de lumière aux propriétés spectrales (fréquence) et spatiales (direction) bien définies avec un milieu homogène non magnétique de dimension plus grande que la longueur d'onde concernée associe généralement deux phénomènes bien particuliers dépendants des caractéristiques de l'onde électromagnétique et du milieu considéré :

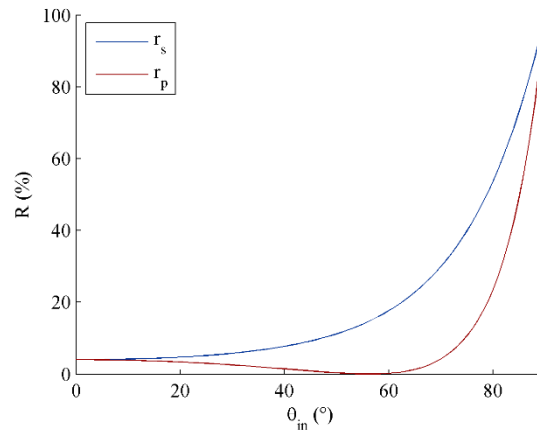
- la réfraction ou dispersion de l'onde à l'interface optique : une partie ou la totalité de l'onde incidente est déviée de sa trajectoire initiale, aboutissant soit à la transmission, soit à la réflexion de cette dernière ;
- l'absorption de l'onde dans le milieu : l'onde est atténuée lorsqu'elle se propage au sein du milieu, et une partie de son énergie est absorbée par ce dernier.

Dans le domaine optique, ces deux phénomènes sont matérialisés par l'intermédiaire d'une grandeur sous forme complexe baptisée indice optique. Ce dernier est donc dépendant de la longueur d'onde, mais aussi des caractéristiques de l'environnement (température et pression, notamment). L'indice optique s'exprime ainsi par la forme complexe suivante :



$$\underline{n} = n + i\kappa \quad (3.2)$$

avec  $n$  indice de réfraction et  $\kappa$  coefficient d'extinction ( $m^{-1}$ ). Ici, la partie réelle de l'indice de réfraction est le rapport des vitesses de la lumière dans le vide et dans le matériau considéré, tandis que la partie imaginaire traduit la faculté de la matière à absorber l'énergie sous sa forme électromagnétique. Chacune des grandeurs ci-dessus est propre à chaque matériau mais aussi monochromatique, c'est-à-dire qu'elle est tributaire de la longueur d'onde du faisceau concerné. Selon la longueur d'onde, on note ainsi une grande différence entre le comportement optique de la phase polymère et des fibres de verre, se traduisant par une disparité plus ou moins forte de la partie réelle et de la partie imaginaire des indices de réfraction. De ces multiples contrastes naissent des phénomènes optiques complexes lorsqu'une onde lumineuse pénètre un corps hétérogène présentant de telles divergences, induits notamment par les multiples déviations que peut donc subir le faisceau.



### 3.17 Coefficients de réflexion de Fresnel en fonction de l'angle d'incidence

Les phénomènes de réfraction de la lumière au passage d'une interface optique suivent plusieurs lois dont les principes sont aujourd'hui à la base de tout modèle d'optique géométrique. Les premières relations définissant le comportement de la lumière à l'interface de deux milieux sont les lois de Snell-Descartes, traitant simultanément de la réflexion et de la transmission de l'onde lorsque celle-ci rencontre un saut d'indice. Ces dernières définissent plus précisément les angles de réfraction de l'onde réfléchie (égal à l'angle d'incidence), et de l'onde transmise par la relation suivante :

$$n_1 \sin \theta_{in} = n_2 \sin \theta_i \quad (3.3)$$

avec  $\theta_{in}$  angle d'incidence du faisceau (deg) et  $\theta_i$  angle de propagation du faisceau après interaction (deg). La capacité d'un corps à réfracter la lumière est baptisé réfringence du milieu. Ainsi, plus un matériau dispose d'un indice de réfraction élevé, plus il est réfringent. En complément des relations de Snell-Descartes, la loi de Fresnel permet quant à elle d'exprimer l'intensité des ondes réfléchies et transmises lors d'un saut d'indice par rapport à l'intensité de l'onde incidente. La loi de Fresnel prend cependant en compte la polarisation du champ de l'onde électromagnétique, et distingue ainsi le cas des ondes transverses électriques (souvent notées  $s$  ou TE pour *Transverse Electric*) et le cas des ondes transverses magnétiques (généralement décrites par le symbole  $p$  ou TM pour *Transverse Magnetic*), comme indiqué par les formules suivantes où l'intensité de l'onde réfléchie est exprimée en fonction de l'angle d'incidence et des propriétés optiques du milieu :

$$r_s = \left| \frac{n_1 \cos \theta_{in} - n_2 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_{in} + n_2 \cos \theta_i} \right|^2 \quad (3.4)$$

$$r_p = \left| \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_{in}}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_{in}} \right|^2 \quad (3.5)$$

avec  $r$  intensité de l'onde réfléchie, ou coefficient de réflexion de Fresnel. L'intensité de l'onde réfléchie en fonction de son angle d'incidence est représentée sur le graphique 3.17 pour le passage d'un milieu d'indice  $n_1 = 1$  à un corps d'indice  $n_2 = 1.5$ . En faisant l'hypothèse qu'un saut d'indice n'occasionne aucune perte électromagnétique, on obtient également l'intensité des ondes transmises en appliquant le principe de conservation d'énergie :

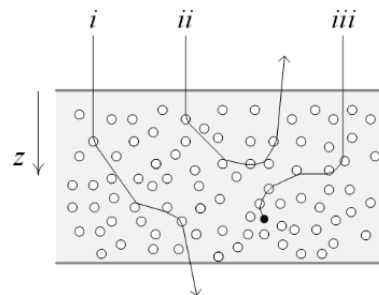
$$t_s = 1 - r_s \quad (3.6)$$

$$t_p = 1 - r_p \quad (3.7)$$

avec  $t$  intensité de l'onde transmise, ou coefficient de transmission de Fresnel. Si le milieu de propagation concerné est composé de deux constituants immiscibles, comme c'est le cas pour un matériau composite, chacune de ces lois intervient donc et conditionne par la même occasion le parcours propre de plusieurs milliers de photons. Au regard de la multitude d'interfaces fibres-matrice au sein d'un stratifié (quelques millions de fibres sur quelques millimètres, voir figure 3.3), on peut rapidement affirmer que le développement d'un modèle basé sur les lois d'optique géométrique pourrait s'avérer délicat, d'autant que l'arrangement exact des tissus de fibres au sein de la résine polymère est difficilement accessible et n'est pas forcément périodique. Basés sur le principe du lancer de rayons (aussi connu sous le nom de *Ray Tracing* en anglais) qui consiste à simuler le parcours d'un nombre important de rayons [15, 16], certains algorithmes le permettent toutefois mais nécessitent des temps de calcul extrêmement longs malgré les supercalculateurs actuels.

Une alternative afin de contourner ce problème consiste à considérer le milieu hétérogène comme un corps homogène équivalant présentant des propriétés d'absorption et de diffusion de la lumière, ces dernières étant donc imputables aux multiples interfaces optiques distribuées au cœur du milieu de propagation. Dès lors, comme le montre la figure 3.18, plusieurs phénomènes peuvent se dérouler lorsqu'un photon interagit avec un corps au comportement absorbant-diffusant :

- i. la transmission du photon, qui peut être soit de nature collimatée si ce dernier ne rencontre aucune perturbation optique sur son trajet, soit de nature diffuse dans le cas contraire ;
- ii. la réflexion du photon (ou rétrodiffusion) issu de multiples déviations du photon inversant son sens de propagation ;
- iii. l'absorption du photon au sein du milieu.



### 3.18 Interactions possibles d'un photon avec un milieu diffusant

Modéliser le milieu optique d'un point de vue macroscopique permet ainsi de pouvoir faire abstraction des aspects microscopiques difficilement accessibles sans toutefois oublier l'objectif initial, qui est de modéliser la distribution de l'énergie laser au sein du matériau composite. La difficulté de ces modèles réside cependant dans l'identification des paramètres globaux d'absorption et de diffusion qui leur sont propres. Cette tâche est souvent réalisée par méthode inverse, à partir de données expérimentales obtenues par spectrométrie.

### 3.3.1.2 Spectroscopie UV-Vis-IR

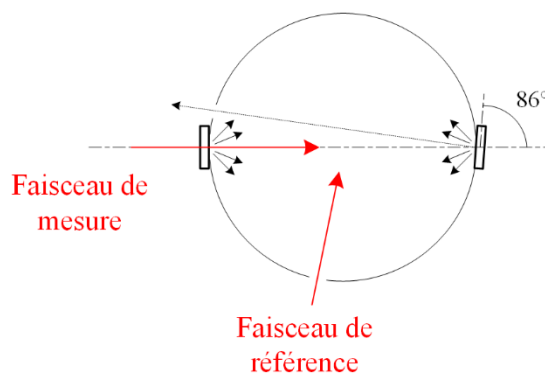
Un spectromètre, aussi appelé spectrophotomètre, est un appareil de mesure permettant d'évaluer les propriétés optiques de corps sous forme solide, liquide ou gazeuse, sur un domaine de longueur d'onde défini. Le système est généralement composé d'une source polychromatique (généralement une lampe, une LED ou un laser accordable) permettant d'émettre un spectre lumineux plus ou moins large, et d'un ou plusieurs capteurs photosensibles afin de mesurer le signal suite à l'interaction de ce dernier avec le sujet d'étude. Dans notre cas, la majeure partie des mesures spectroscopiques ont été réalisées avec un spectromètre commercial de la marque Agilent (modèle Cary 7000) disposant d'une lampe à filament de tungstène ainsi que d'une lampe à décharge au xénon permettant de balayer un large domaine spectral, d'un monochromateur, et enfin d'un système de conditionnement optique (filtres motorisés, miroirs, lentilles, etc.) afin d'obtenir un faisceau de mesure idéal. Différents paramètres tels que la taille du spot de mesure sur l'échantillon, la polarisation de la lumière ou encore le temps d'intégration des mesures peuvent également être ajustés. Outre ces possibilités, cet appareil présente l'avantage de pouvoir être modulé sous les différentes configurations ci-dessous selon les besoins de l'étude.

#### 3.3.1.2.1 Mesures en ligne

Une première configuration permet la mesure simple de la transmission directe d'un échantillon dans le sens de propagation initiale du faisceau. La mesure est différentielle, puisqu'elle compare des signaux de référence et de mesure obtenus par l'intermédiaire de deux faisceaux analogues. Cette méthodologie s'avère plus précise qu'une mesure directe, et permet de compenser certains artefacts dus aux paramètres expérimentaux. La chaîne d'acquisition est équipée de capteurs Silicium (Si) et Plomb-Sulfure (PbS) autorisant ainsi des relevés sur un large spectre allant de 170 à 3300 nm.

#### 3.3.1.2.2 Mesures hémisphériques

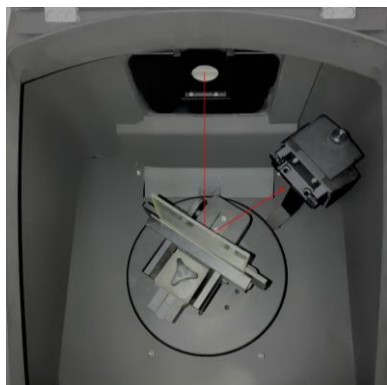
Une deuxième configuration de mesure différentielle est utilisée afin de caractériser des échantillons au comportement cette fois-ci diffusant. Pour cela, une sphère optique Ø150 mm présentant un revêtement interne en polytetrafluoroéthylène et équipée d'un tube photomultiplicateur (PMT) pour la plage UV/visible, et d'un capteur PbS photosensible dans le domaine proche infrarouge, est intégrée au système afin de récupérer et de mesurer les données de transmission et de réflexion hémisphériques sur une plage de 200 à 2500 nm. Lors des mesures de réflexion diffuse, l'échantillon est incliné de  $4^\circ$  par rapport à l'angle d'incidence du faisceau de mesure et un couvercle de fermeture permet d'intégrer ou non la lumière réfléchie de manière spéculaire à la quantité de lumière mesurée (voir figure 3.19).



**3.19 Schéma d'une sphère intégrante pour les mesures de transmission et de réflexion diffuses**

### 3.3.1.2.3 Mesures directionnelles

Une dernière configuration autorise la caractérisation de la distribution spatiale de la lumière transmise ou réfléchiée par l'échantillon étudié. Les faisceaux de référence et de mesure sont analysés par un photodétecteur Si sensible sur le spectre UV/visible, et par une photodiode Indium-Gallium-Arséniure (InGaAs) pour le proche infrarouge. Tandis que la chaîne de mesure du faisceau de référence est fixe, celle du faisceau de mesure est montée sur un bras de rotation aligné dans le plan horizontal et pouvant naviguer entre 10 et 350°. Un miroir hémisphérique et un jeu de diaphragmes permettent de collecter la lumière sur un angle solide plus ou moins large pour des longueurs d'onde de 190 à 2800 nm. Le porte-échantillon est également monté sur un axe de rotation, pouvant lui pivoter à 360° afin de faire varier l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon étudié.



**3.20 Spectromètre Agilent Cary 7000 pour les mesures directionnelles**

## 3.3.2 Changements de phase et influence sur les propriétés physiques

Les transitions de phase observables lors d'un tir laser sur une cible composée d'une partie polymère sont dues aux températures élevées engendrées par cette irradiation. Ces transitions thermocinétiques entre les différents états de la matière relèvent d'une importance fondamentale puisque la majeure partie des propriétés physiques changent en fonction de la structure interne du milieu. L'étude et la modélisation de ces différents changements de phase tout comme la caractérisation de leurs influences sur les propriétés optiques, thermodynamiques et mécaniques représentent ainsi un aspect essentiel de cette étude.

### 3.3.2.1 Polymères thermoplastiques et thermodurcissables

Une transition de phase décrit une transformation significative de la structure interne d'un milieu suscitant un changement des propriétés physiques du système étudié. Ces changements de phase sont bien souvent provoqués par la variation d'un paramètre extérieur, comme c'est le cas ici lorsque des polymères sont soumis à un changement de température. Selon le type de polymère rencontré, plusieurs transitions sont ainsi possibles en fonction de la structure moléculaire du matériau, représentant par la même occasion des seuils de passage entre différents états caractéristiques de la matière. Parmi les systèmes caractéristiques, on distingue ainsi les polymères à structure dominante amorphe, les thermoplastiques, et les polymères majoritairement constitués de phase cristalline, les thermodurcissables – bien que ces deux structures cohabitent au sein de la plupart des polymères [17].

À température ambiante, les polymères thermoplastiques et thermodurcissables se trouvent dans un état vitreux où la compacité est maximale, et les segments de chaînes primaires et secondaires, intacts, présentent une mobilité quasi nulle. Dans cet état, les propriétés mécaniques élastiques sont optimales.

Lorsque la température augmente, les liaisons entre les multiples chaînes macromoléculaires enchevêtrées sont les premières à se dégrader [18], permettant ainsi un léger mouvement des chaînes entre elles mais sans glissement, ce qui a pour effet de conserver le milieu dans son état solide. Cette première modification structurelle est appelée transition vitreuse et concerne donc principalement les polymères thermodurcissables, donc les milieux amorphes. Elle marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux du milieu qui présente dorénavant des propriétés élastiques amoindries ; la transition vitreuse conditionne ainsi le domaine d'utilisation d'un matériau polymère. En raison de son caractère cinétique, cette transformation est parfois classifiée comme étant une transition de 2<sup>nd</sup> ordre dans la classification empirique d'Ehrenfest, car elle n'entraîne pas de changement d'état de la matière et n'implique donc pas d'enthalpie de réaction. Le seuil de température de la transition vitreuse dépend de nombreux paramètres comme la nature des groupements, le taux de cristallisation ou le taux de réticulation du système [14].

Si l'augmentation de température se poursuit, on assiste à la détérioration des liaisons primaires de la phase cristalline, laissant ainsi la liberté à la structure enchevêtrée de se désolidariser. Cette transition, que seuls les thermoplastiques endurent, est une fusion de la phase cristalline et témoigne du passage à l'état visqueux du milieu. On assiste alors à des écoulements de chaînes entières car les liaisons fortes ont disparu, entraînant ainsi un changement d'état de la matière – on passe d'un état solide à un état visqueux où les propriétés mécaniques sont assimilables à celles des liquides. Il s'agit donc ici d'une transition de 1<sup>er</sup> ordre selon la classification d'Ehrenfest puisqu'elle induit une enthalpie de réaction. Le seuil de cette transition dépend principalement de la stabilité en température et de la rigidité des chaînes macromoléculaires du polymère [14].

Enfin, lorsque le niveau de température atteint des seuils extrêmes, l'intégrité du polymère se trouve menacée et la nature du matériau elle-même est modifiée de manière irréversible par rupture des segments de chaînes. On parle alors d'un phénomène de destruction moléculaire appelé décomposition où les espèces chimiques présentes au sein de la matière évoluent. Cette dernière transition concerne aussi bien les thermoplastiques que les thermodurcissables dont les liaisons carbone de diverses natures se dissocient (C-H, C-C, etc.), provoquant ainsi souvent un dégagement gazeux et une perte de masse. Le seuil de dégradation est bien souvent fonction de la stabilité propre du polymère, mais est aussi parfois influencé par la présence d'additifs stabilisants ou ignifugeants [13].

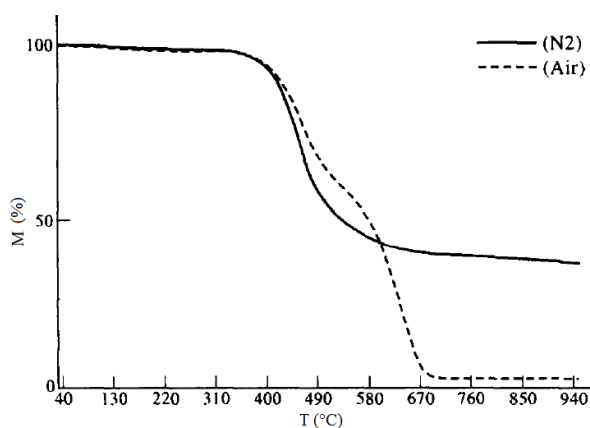
### 3.3.2.2 Transitions thermocinétiques des polymères

Il existe un grand nombre de méthodes expérimentales permettant de caractériser les transitions de phase d'un matériau. Elles sont en général toutes basées sur un même principe : la variation d'un paramètre extérieur de manière homogène (température, pression, champ magnétique ou sollicitation mécanique...) pouvant mener à une transition de phase d'un volume élémentaire représentatif du milieu considéré. Ce travail se concentre principalement sur les approches thermiques afin d'observer et de distinguer des possibles phénomènes de transition vitreuse, de fusion ou de décomposition de la phase polymère du matériau composite en fonction donc de la température.

#### 3.3.2.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une acquisition continue de l'évolution de la masse d'un échantillon soit en fonction de la température, soit en fonction du temps pour des essais de caractérisation isothermes. Ce type d'expérimentation, dont la procédure est décrite au sein de la norme ISO 11358 [19], permet ainsi d'obtenir très rapidement des informations concernant des transitions pour lesquelles la masse de l'échantillon évolue, comme c'est le cas par exemple pour des réactions de déshydratation, d'oxydation ou encore de décomposition. L'analyse des courbes évolutives plus ou moins marquées permet par la suite de définir des températures d'initiation des réactions et des plages de transitions propres à chaque matériau.

La méthode consiste à remplir un récipient d'une faible quantité du matériau à étudier, puis de positionner l'ensemble dans un four à atmosphère contrôlée et de programmer le cycle thermique souhaité, dans notre cas un balayage en température. Une analyse ATG est cependant soumise à plusieurs paramètres expérimentaux pouvant influencer les mesures, tels que le choix du creuset ainsi que le conditionnement des échantillons permettant d'optimiser le contact thermique et de réduire les gradients de température. Le milieu ambiant choisi durant l'essai est également un paramètre majeur, car le choix du gaz utilisé peut alors permettre de provoquer ou non des réactions sous atmosphère contrôlée (la combustion est observable en milieu oxygéné mais pas en milieu inerte, sous argon ou sous azote par exemple). Enfin, les résultats peuvent également être influencés par la vitesse de chauffe utilisée lors de l'expérimentation : à vitesse élevée, les gradients de température au sein de l'échantillon et les décalages entre la température réelle de ce dernier et la température mesurée par le système sont susceptibles d'être amplifiés.



### 3.21 Courbe ATG typique d'une résine polymère sous air et sous azote [20]

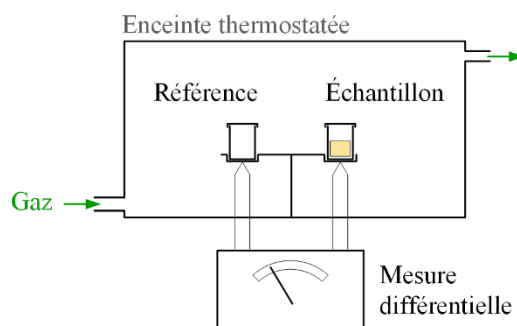
#### 3.3.2.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (pour l'anglais *Differential Scanning Calorimetry*) est une mesure physique au cours de laquelle le flux de chaleur absorbé ou libéré par un échantillon soumis à un cycle de chauffe est mesuré en fonction de la température et comparé à un corps de référence placé à proximité du corps étudié. En ce sens, cette expérimentation normalisée sous la référence ISO 11357 [21] permet d'analyser toute réaction chimique pour laquelle un échange de chaleur entre le spécimen et son environnement a lieu. Des essais DSC permettent ainsi d'identifier un nombre important de réactions chimiques pour lesquelles une perte de masse n'intervient pas forcément. Parmi les phénomènes les plus couramment étudiés par DSC, on retrouve ainsi la transition vitreuse, la cristallisation ou encore la réticulation des matériaux polymères. Lorsqu'une telle transition a lieu, une variation significative de la quantité de chaleur mesurée est ainsi observable ; cette dernière peut prendre la forme d'un pic – endothermique ou exothermique selon que la réaction consomme ou crée de l'énergie – ou d'un palier. Les plages de températures et les enthalpies des réactions peuvent donc être mesurées, faisant de la mesure DSC l'un des moyens les plus complets pour détecter et quantifier les changements de phases d'un matériau.

Le principe de la mesure est le suivant : une faible quantité du matériau à étudier est introduite au sein d'un creuset, puis un second creuset, vide mais en tout point identique au creuset de mesure, est préparé afin de servir de référence pour la mesure différentielle. Deux types d'appareils existent alors : soit les deux creusets sont placés dans la même enceinte thermostatée et l'ordinateur mesure les différences entre les flux de chaleur échangés avec chaque creuset – DSC à flux de chaleur, soit l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents et l'appareil se charge de réguler l'apport en énergie afin de conserver une température identique pour chaque creuset, la mesure différentielle étant réalisée cette fois au niveau des flux nécessaires au maintien de cette dernière condition – DSC à compensation de puissance. Le cycle de température ensuite appliqué simultanément aux deux creusets peut prendre la forme d'une montée en température soit linéaire, soit modulée, l'intérêt de cette dernière étant de pouvoir séparer les phénomènes réversibles des phénomènes irréversibles.

Les analyses DSC étant basées sur un principe différentiel se traduisant par une mesure comparative entre une référence et un échantillon, les essais DSC requièrent rigueur et précaution afin que le conditionnement propre à chacun soit rigoureusement identique. Les résultats sont de plus soumis à des paramètres de tests pouvant influencer la mesure. En effet, le signal mesuré lors d'une analyse est dépendant de la masse et de la capacité thermique de l'échantillon, de la vitesse de chauffe configurée lors de l'essai et de la sensibilité de mesure de l'appareil. Parmi les critères d'influence paramétrables lors des essais, on retrouve ainsi :

- la nature du contenant : le creuset utilisé doit respecter la gamme de température envisagée, assurer un bon contact avec le support de mesure, mais aussi et surtout favoriser le transfert thermique vers l'échantillon afin d'assurer une bonne homogénéité en température du matériau testé. Un couvercle peut également être disposé sur le creuset afin d'améliorer l'homogénéité en température de l'échantillon et de protéger l'enceinte thermique contre toute réaction non souhaitée, mais peut également créer une surpression au sein du creuset en cas de réaction entraînant un dégagement gazeux ;
- le conditionnement des échantillons : un bon contact thermique entre le creuset et l'échantillon est en premier lieu fortement recommandé, généralement obtenu en utilisant une face plane de ce dernier comme surface de contact ou en le réduisant sous forme de poudre. Nous avons opté ici pour la première solution. La masse de l'échantillon est aussi un paramètre essentiel : une faible quantité de matière entraîne une bonne inertie thermique mais peut s'avérer peu représentative du produit testé, tandis qu'une quantité de matière trop importante assure une amplitude de signal élevée mais peut créer un gradient de température au sein de l'échantillon, et donc un décalage en température des mesures ;
- la vitesse de chauffe : la vitesse de balayage joue également un rôle majeur, puisqu'une montée en température lente assure une bonne homogénéité en température et une distinction optimale des pics de réaction, tandis qu'un balayage rapide enregistre un signal de mesure plus important mais peut là aussi créer des gradients de température au sein du creuset, voire même occulter les pics de réaction les moins énergétiques.



**3.22 Schéma de principe d'un appareil DSC à flux de chaleur**

### 3.3.2.2.3 Analyse mécanique dynamique (DMA)

La DMA (pour l'anglais *Dynamic Mechanical Analysis*) est une méthode de mesure du comportement viscoélastique d'un échantillon en fonction de la température. En enregistrant l'évolution des propriétés mécaniques complexes d'un échantillon soumis à une montée en température, une telle étude permet ainsi d'identifier des seuils de relaxation mécanique caractérisant les transitions thermocinétiques typiques des polymères telles que la transition vitreuse – pour les thermodurcissables – ou la fusion – pour les thermoplastiques.

Une mesure DMA se traduit par la mise sous contrainte d'un échantillon de dimension connue positionné sur un montage mécanique au sein d'une enceinte climatique. Selon la forme de l'échantillon ou les grandeurs recherchées, le spécimen peut être soumis à une contrainte soit de traction, soit de torsion, soit de flexion en faisant attention à rester sous la limite d'élasticité du matériau étudié. La contrainte évolue ensuite de manière sinusoïdale au cours du temps, tel qu'indiqué ci-dessous :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (3.8)$$

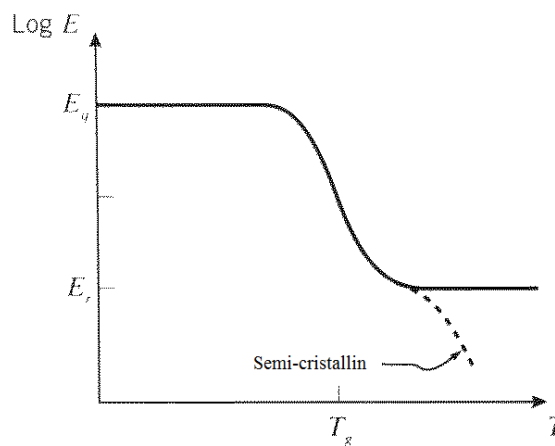
avec  $\sigma_0$  amplitude maximale de la contrainte mécanique (MPa),  $t$  temps (s) et où la pulsation de la contrainte mécanique  $\omega$  est définie comme :

$$\omega = 2\pi f \quad (3.9)$$

avec  $f$  fréquence de modulation de la contrainte mécanique (Hz). Le signal de réponse en déformation d'un matériau viscoélastique est déphasé par rapport au signal de contrainte initial, et s'exprime donc sous la forme :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.10)$$

avec  $\varepsilon_0$  amplitude maximale de la déformation mécanique et  $\delta$  angle de phase entre le signal de contrainte et le signal de déformation (rad). La mesure du couple contrainte/déformation à chaque instant permet ainsi de caractériser les propriétés élastiques et viscoélastiques du matériau en fonction de la température, respectivement définies par un module de conservation  $E'$  (en phase avec le déplacement) et un module de perte  $E''$ . Le facteur d'amortissement  $\tan\delta$ , aussi appelé facteur de perte, symbole du décalage entre les deux courbes, représente la fraction d'énergie dissipée lors d'un cycle de charge et donc les phénomènes de relaxation du polymère.



### 3.23 Spectre mécanique conventionnel issu d'une DMA [22]

Comme pour les essais précédents, une certaine vigilance est requise concernant plusieurs paramètres de tests afin d'obtenir une mesure correcte et représentative du matériau étudié. Les sources d'imprécision lors d'essais DMA sont les suivantes :

- la taille des échantillons : leur dimension doit être suffisamment importante pour que la mesure soit représentative du matériau étudié, mais doit rester raisonnable afin d'éviter tout gradient thermique trop important au sein du solide ;
- la vitesse de chauffe : la montée en température doit être suffisamment lente pour encore une fois minimiser toute variation de température au sein de l'échantillon ;
- la fréquence de sollicitation mécanique : une fréquence de sollicitation mécanique plus élevée entraîne le décalage des phénomènes de relaxation moléculaire vers les hautes températures car les chaînes polymériques n'ont pas le temps de répondre totalement à la sollicitation, mais réduit également la probabilité de détecter les réponses de faible amplitude au niveau du module de perte [23, 24].



### 3.3.2.3 Propriétés thermodynamiques en fonction de la température

En physique, le transfert d'énergie calorifique par conduction au sein d'un solide a été introduit mathématiquement par Fourier au XIX<sup>e</sup> siècle, dont les travaux se sont attelés à décrire sous sa forme générale les phénomènes de propagation de la chaleur au sein d'un milieu homogène grâce à l'équation suivante :

$$-k\Delta T + \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = Q \quad (3.11)$$

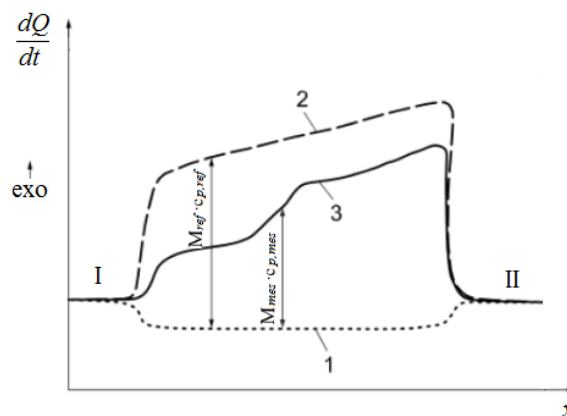
avec  $k$  conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $\rho$  masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $c_p$  capacité thermique massique ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $Q$  source de chaleur volumique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $T$  température ( $^{\circ}\text{C}$ ) et  $t$  temps (s). Cette équation permet donc théoriquement de calculer l'évolution temporelle de la température en tout point du corps solide concerné, qu'il soit en régime thermodynamique stationnaire ou transitoire. Chaque propriété concernée peut cependant s'avérer plus ou moins dépendante de la température et/ou de l'état du milieu de propagation, ce qui peut introduire des modifications comportementales à l'échelle locale. Le milieu présente alors des propriétés thermodynamiques variables qu'il est nécessaire de prendre en considération lorsque les gradients de température correspondants atteignent des valeurs significatives. Le développement d'un modèle global de comportement sous irradiation se doit donc de tenir compte de cette dépendance à la température, et il est donc primordial de caractériser les propriétés intrinsèques du corps solide listées ci-dessus en fonction de la température.

#### 3.3.2.3.1 Mesure de la masse volumique par ATG

La mesure volumique est une propriété physique qui caractérise la masse d'un milieu par unité de volume. Les variations de la masse volumique en fonction de la température peuvent donc être évaluées à partir des courbes issues de mesures thermogravimétriques, puisque ce type d'expérimentation permet de suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température.

#### 3.3.2.3.2 Mesure de la capacité thermique par DSC

Anciennement appelée chaleur spécifique ou chaleur massique, la capacité thermique reflète la quantité d'énergie qu'il faut apporter à un corps de masse donnée pour augmenter sa température d'un degré. La mesure de cette grandeur en fonction de la température peut être obtenue par l'intermédiaire d'une mesure DSC, puisque cette dernière mesure la variation d'énergie interne en fonction du cycle de température appliqué. L'évolution de la ligne de base mesurée par l'appareil lorsqu'aucune réaction endothermique ou exothermique n'a lieu est dépendante de la capacité thermique, de la masse de l'échantillon, de la sensibilité de l'appareil et de la vitesse de chauffe utilisée. La connaissance des trois derniers critères permet donc de réaliser une mesure DSC représentative de la capacité thermique de l'échantillon.



### 3.24 Principe d'une mesure de capacité thermique par DSC [21]

Détaillée au sein de la norme ISO 11357-4 [21], la mesure peut être réalisée soit par méthode directe en suivant un balayage en température continu, soit par une méthode discrète, plus longue, consistant à réaliser plusieurs paliers isothermes puis à intégrer la réponse mesurée. Quelle que soit la méthode choisie, il convient toutefois de procéder à des étapes de calibration de la sensibilité de l'appareil en amont de la mesure afin d'obtenir des résultats exploitables. Pour des conditions expérimentales rigoureusement identiques, cet étalonnage préliminaire comprend deux cycles distincts :

- un premier cycle « à blanc » de correction avec un creuset vide permettant de mesurer la ligne de base, c'est-à-dire la dérive de l'appareil (courbe 1 sur la figure 3.24) ;
- un deuxième cycle de calibration avec un matériau étalon dont on connaît précisément la chaleur spécifique, généralement de la poudre d'alumine- $\alpha$ . (courbe 2 sur la figure 3.24).

Puisque l'on connaît la masse et la capacité thermique de l'échantillon étalon ainsi que la masse de l'échantillon analysé, la capacité thermique de l'échantillon peut ensuite être obtenue en appliquant la formule suivante, aussi appelée méthode des ratios (les exposants *mes*, *ref* et *blanc* représentant respectivement les données de l'échantillon, de l'étalon et du cycle à blanc) :

$$c_{p,mes} = c_{p,ref} \frac{M_{ref}}{M_{mes}} \frac{Q_{mes} - Q_{blanc}}{Q_{ref} - Q_{blanc}} \quad (3.12)$$

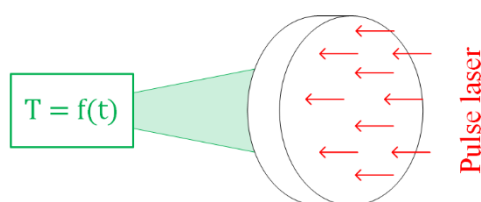
avec  $M$  masse de l'échantillon (g) et  $Q$  flux de chaleur mesuré (W). Étant donné la sensibilité de cette méthode calorifique comparative, il est nécessaire de réaliser les mesures de calibration avec un matériau étalon dont le produit de la masse par la capacité thermique est similaire à celui de l'échantillon étudié pour obtenir des résultats optimaux. Une correction linéaire basée sur des segments de stabilisation isothermes relativement longs en début et en fin de cycle permet également d'améliorer les résultats (voir segments I et II sur la figure 3.24).

### 3.3.2.3.3 Mesure de la diffusivité thermique par LFA

La diffusivité thermique est une grandeur physique qui caractérise la capacité d'un corps à transmettre de la chaleur. Elle est donc directement dépendante de la conductivité thermique et de la capacité thermique du matériau comme indiqué par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (3.13)$$

avec  $\alpha$  diffusivité thermique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). La mesure de la diffusivité thermique en fonction de la température est aujourd'hui rendue possible par différentes méthodes, présentant chacune des avantages et des inconvénients dont une partie est répertoriée au sein du tableau 3.3. Parmi ces dernières, nous nous sommes principalement intéressés au cours de ce travail à la méthode flash, pour laquelle un banc d'essai a été développé.



### 3.25 Schéma de la méthode flash

Développée au début des années 1960, la méthode flash (ou LFA pour l'anglais *Laser-Flash Analysis*) est une méthode sans contact aujourd'hui largement utilisée afin de mesurer les propriétés thermodynamiques d'un matériau. Les essais, réalisés en régime transitoire, sont basés sur un principe simple : une impulsion d'énergie laser est initialement déposée en face avant d'un échantillon, puis l'évolution temporelle de la température en face arrière de ce dernier est enregistrée sous la forme d'une courbe typique couramment dénommée thermogramme. Par méthode inverse d'identification, il est alors possible grâce au thermogramme de mesurer avec précision la capacité thermique, et surtout la diffusivité thermique de l'échantillon.

La méthode flash fut historiquement développée pour des milieux isotropes pour lesquels les conditions de tests suivantes étaient respectées :

- l'échantillon se trouve en condition adiabatique, les pertes thermiques par convection et par radiation étant négligeables ;
- l'impulsion énergétique, absorbée en surface de l'échantillon opaque, est uniforme et infiniment brève de manière à pouvoir être assimilée à une fonction de Dirac.

Au fil des années, les modèles mathématiques permettant de résoudre le problème thermodynamique ont cependant évolué et il est désormais possible de prendre en compte les pertes de chaleur et l'influence de la durée de l'impulsion, que ce soit par méthode analytique ou plus récemment par méthode numérique.

Paramètres	Plaque chaude gardée	Source chaude limitée	Méthode flash
État de la matière	solide	solide, liquide	solide
Régime thermo. [25]	stationnaire	transitoire	transitoire
Coût en matière	-	++	++
Plage de température	+	-	++
Plage de mesure	-	+	++
Durée de mesure	+	-	+
Prérequis pour la mesure	+	-	-- (temps de préparation)

### 3.3 Méthodes de mesure 1D de la diffusivité thermique

La méthode flash, aujourd'hui standardisée par la norme ISO 22007 [26], offre de nombreux avantages :

- sans contact, elle permet de s'affranchir des incertitudes concernant la résistance de contact thermique entre l'échantillon et le moyen de chauffe utilisé sur les autres méthodes, mais elle autorise également une caractérisation du milieu sur un domaine de température très large, puisque elle permet de conditionner l'échantillon à distance de la chaîne d'acquisition ;
- elle est une méthode absolue et ne nécessite donc pas d'étalonnage spécifique de la chaîne d'acquisition avec des étalons de référence. Les appareils tels que le four ou le détecteur de température en face arrière doivent cependant être calibrés séparément ;
- elle est rapide, seules quelques secondes suffisent à obtenir un thermogramme exploitable ;
- elle requiert des échantillons de faibles dimensions (généralement des disques minces d'un diamètre de l'ordre du centimètre).

Toutefois, la méthode flash s'avère également contraignante sur certains points : elle requiert des échantillons opaques (ce qui peut parfois entraîner une préparation des échantillons contraignante) et peut aussi s'avérer destructive, puisque l'énergie déposée en face avant nécessaire pour observer une réponse thermique en face arrière peut dans certains cas dépasser le seuil d'endommagement du matériau. C'est par exemple le cas pour les matériaux très isolants, pour lesquels il faut dès lors réduire l'épaisseur tout en restant vigilant à la représentativité de la mesure.

### 3.3.2.4 Propriétés mécaniques en fonction de la température

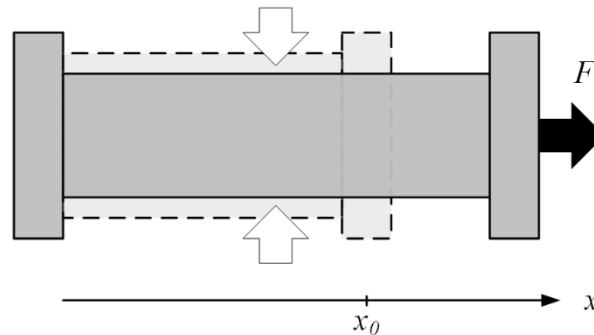
La mécanique des milieux continus traite des déformations et des phénomènes associés à la mise sous contrainte mécanique d'un milieu déformable. Dans le domaine des matériaux composites, qui sont éligibles à cette théorie malgré leur nature hétérogène puisque l'hypothèse de continuité reste applicable d'un point de vue macroscopique, cette dernière se traduit généralement par des modèles plus ou moins complexes de poutres ou de plaques prenant en compte l'anisotropie des différentes couches et faisant intervenir des écritures mathématiques matricielles. Des lois de comportement caractérisant le comportement mécanique du milieu permettent alors d'associer les champs de contraintes aux champs de déformations.

Pour un environnement défini, de nombreux solides exhibent un comportement élastique linéaire matérialisé par la relation ci-dessous, également appelée loi de Hooke généralisée :

$$[\boldsymbol{\sigma}] = [\mathbf{C}] \times [\boldsymbol{\varepsilon}] \quad (3.14)$$

avec  $[\mathbf{C}]$  matrice de rigidité (MPa),  $[\boldsymbol{\sigma}]$  tenseur des contraintes (MPa) et  $[\boldsymbol{\varepsilon}]$  tenseur des déformations. Dans le cas des polymères, le terme « élastique » témoigne de la déformation réversible des chaînes polymériques sous contrainte ; on parle alors de domaine d'élasticité du matériau lorsque le solide parvient à retrouver sa forme initiale. Le terme « linéaire » évoque quant à lui une certaine proportionnalité entre les déformations hypothétiquement faibles et les sollicitations.

La matrice de rigidité ci-dessous permet ainsi de caractériser la réponse mécanique d'un solide. Il s'agit d'une matrice 6 x 6 symétrique, définie par 21 constantes indépendantes dans le cas général où le milieu ne possède aucune propriété de symétrie particulière. Lorsqu'au contraire le solide présente des propriétés identiques suivant certaines directions, le nombre de constantes définissant la matrice de rigidité diminue ; on parle alors de milieux orthotropes, isotropes transverse ou isotropes selon le nombre de plans de symétrie caractérisant le matériau.



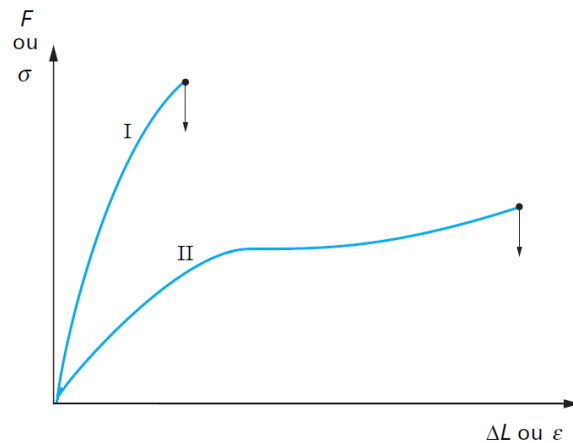
### 3.26 Mise en évidence du coefficient de Poisson

Les constantes de rigidité déterminant le comportement élastique du matériau sont toutes définies par l'intermédiaire de divers modules d'élasticité. Dans le cas des matériaux composites, ces propriétés mécaniques peuvent être déterminées de différentes manières. De nombreuses études concernent ainsi le développement d'approches théoriques basées sur les propriétés et la proportion de chaque constituant au sein d'une cellule élémentaire représentative du matériau, communément définie par l'approche d'Eshelby [27]. Des concepts d'homogénéisation permettent alors d'estimer plus ou moins finement les propriétés élastiques effectives à partir de la microstructure du matériau composite, tels que les modèles de Voigt et de Reuss – plus connus sous le nom de loi des mélanges, la théorie d'Hashin-Shtrikman [28], le modèle de Hill [29], le modèle d'Halpin-Tsai [30] ou encore la méthode de Mori-Tanaka [31]. Les modules d'élasticité peuvent également être déterminés par une approche empirique, en réalisant des essais mécaniques expérimentaux où le matériau est soumis à un état de contrainte particulier. Parmi ces modules élastiques, on retrouve :

- le module de traction ou module de Young  $E$  qui relie la contrainte et la déformation dans le cas d'un effort de traction ;
- le module de compressibilité  $K$  qui exprime le lien entre la contrainte et la déformation d'un solide soumis à une compression ;
- le module de cisaillement ou module de Coulomb  $G$  qui définit la relation linéaire entre contrainte et déformation dans le cas d'un effort de cisaillement ;
- le coefficient de Poisson  $\nu$  qui caractérise la contraction perpendiculaire au sens de sollicitation d'un solide lors d'une mise sous contrainte (voir figure 3.26).

Il existe des relations mathématiques liant les différents modules dans le cas de matériaux isotropes, tandis que ces derniers peuvent être exprimés en fonction d'un axe de référence dans le cas de matériaux anisotropes [32].

Cette étude ne s'intéressera cependant qu'au cas de traction uni-axiale dans l'axe des fibres, pour lequel seuls le module de traction et le coefficient de Poisson sont concernés, mais aura pour particularité la caractérisation de ces deux propriétés intrinsèques au matériau en fonction de la température. En effet, les propriétés élastiques d'un matériau composite peuvent être fortement influencées par ce paramètre extérieur, notamment à l'approche du seuil de transition vitreuse de la phase polymère. Cette dernière observation ne peut ainsi être négligée dans le cas d'irradiations laser entraînant des températures bien au-delà de cette limite.



### 3.27 Courbes de traction conventionnelles pour un matériau : fragile (I), ductile (II) [33]

La relation entre la température et le module de traction de stratifiés peut être évaluée par des tests de viscoélasticité en flexion 3 points en respectant certains critères de dimensionnement des éprouvettes visant à réduire l'influence des contraintes de fléchissement [23]. L'expérience montre cependant que cette méthode affiche un caractère quelque peu aléatoire étant donné la complexité des contraintes impliquées lorsqu'un stratifié est soumis à une contrainte de flexion (réponse des plis en traction-compression, cisaillement inter-ply, cohésion fibres-matrice, etc.). Une mesure optimale du module de Young d'un matériau composite ne peut ainsi être obtenue de manière précise qu'en réalisant les tests de traction adéquats. Ces essais quasi statiques présentent en outre la possibilité de délivrer d'autres caractéristiques mécaniques susceptibles de nous intéresser telles que le coefficient de Poisson, la limite d'élasticité, ou encore la contrainte et l'allongement à rupture du matériau. La réalisation de ces essais au sein d'une chambre climatique où la température d'essai est fixée permet de surcroît d'estimer la dépendance à la température de l'ensemble de ces constantes.

Les essais de traction pour les composites plastiques renforcés de fibres isotropes et orthotropes sont règlementés par la norme ISO 527-4 [34] et sont effectués en utilisant soit des éprouvettes en forme d'haltères, soit des éprouvettes droites avec des talons. Ces formes ne sont pas dues au hasard et permettent d'obtenir un état de traction uni-axiale « pur » des contraintes et des déformations au centre de l'éprouvette, conformément au principe de Saint-Venant. La contrainte appliquée est ensuite mesurée à l'aide d'une cellule de charge située sur l'axe de traction, tandis que la déformation est habituellement mesurée soit avec un extensomètre (dont l'utilisation est aisée mais qui peut glisser lors des essais), soit avec des jauges de déformation (plus précises mais dont la mise en œuvre est plus délicate). Les essais se déroulent en général à vitesse de déformation et température constantes, ces deux paramètres pouvant fortement influencer les résultats en raison du caractère viscoélastique des polymères. Ces deux conditions sont respectivement régulées par l'asservissement du déplacement de la traverse et à l'aide d'une enceinte thermorégulée.

Des diagrammes contrainte-déformation de matériaux composites issus de l'enregistrement des efforts et des déformations le long de l'axe de sollicitation durant un essai type sont visibles en figure 3.27. Ces tracés illustrent d'une part la loi comportementale conditionnant la réponse mécanique du matériau tout en affichant de nombreuses informations au sujet de ce dernier :

- le module de Young correspondant à la pente à l'origine de la courbe, module d'élasticité calculé à partir de deux valeurs de déformations prescrites (0,25 % et 0,5 %) ;
- la limite élastique visible pour les matériaux ductiles qui coïncide avec le « décrochement » de la courbe et marque le passage du domaine élastique vers le domaine plastique ;
- la contrainte à la rupture qui correspond à l'effort mesuré au moment de la rupture ;
- l'allongement à la rupture correspondant à la déformation mesurée lors de la rupture.

La mesure de la déformation transversale pendant un essai de traction sur la partie linéaire de la courbe permet en outre d'apprécier le coefficient de Poisson du matériau.

## 3.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en valeur les réponses comportementales sous irradiation laser de polymères renforcés de fibres de carbone et de fibres de verre. Nous avons notamment vu que la nature des renforts influe de manière significative sur la réponse physique engendrée par une irradiation. En présence d'une résine époxy semi transparente dans l'infrarouge, le couplage optique, et par conséquent la source de chaleur induite par l'absorption du faisceau, sont en premier lieu dépendants des caractéristiques spectrales des renforts. Dans le cas de renforts opaques telles que les fibres de carbone, on obtient ainsi une concentration de l'énergie laser en surface, tandis que la transparence des fibres de verre autorise la répartition de l'énergie de l'onde électromagnétique au cœur du matériau. Les champs de températures engendrés par l'absorption du faisceau ainsi que leur évolution temporelle sont par conséquent totalement différents : l'élévation de température en face avant est bien plus rapide en présence de renforts carbone, tandis que la source de chaleur volumique est plus importante dans le cas des fibres de verre. En raison de ces divergences, les essais avec ce dernier type de renforts, pour lesquels les phénomènes sont donc « plus lents », ont permis de mettre en évidence le comportement de la matrice polymère sous irradiation, dont les transitions dynamiques et notamment la dégradation influent sur la réponse multiphysique du matériau. Ces aspects de couplage optique diffusant et d'évolution dynamique sous flux laser ont fortement contribué à orienter les recherches vers les polymères renforcés de fibre de verre.

L'étude de l'absorption et de la diffusion du faisceau laser au sein du stratifié représente un point clé de cette étude puisque le couplage de l'énergie issue du laser avec le solide hétérogène est à l'origine de tous les phénomènes observés ultérieurement. Tandis que la nature absorbante est principalement dictée par les propriétés radiatives de la matrice, le caractère optiquement diffusant est causé par la présence de millions de fibres de verre, donc d'une quantité d'interfaces optiques innombrable sur le chemin du faisceau laser. Le couplage complexe qui en résulte est analysé par la suite à l'aide de différents appareils de spectrométrie afin de tenter de déterminer le profil d'absorption et la distribution du faisceau laser au sein du stratifié.

L'analyse des transitions de phase du polymère observables en cas de chauffe intense pouvant entraîner des températures élevées se révèlent être également importante. En effet, certaines modifications à l'échelle moléculaire ont une influence sur les propriétés optiques, thermodynamiques ou mécaniques du milieu. Plusieurs méthodes de mesure sont ici utilisées afin d'examiner ces changements de phase et leurs influences sur les caractéristiques physiques du solide. Des études thermogravimétriques et calorifiques ainsi que des tests de viscoélasticité sont ainsi réalisées afin d'analyser respectivement toute transition entraînant une perte de masse (dégradation, etc.), un changement thermodynamique (toutes les transitions connues sont concernées) ou une relaxation mécanique de la structure (transition vitreuse ou fusion, par exemple). Dans le même ordre, les essais ATG permettent d'évaluer les variations de la masse volumique et le taux des différents constituants, les analyses DSC sont utilisées afin de déterminer de la capacité thermique du milieu, et les tests de DMA donnent quant à eux une idée de la dépendance des propriétés mécaniques du solide en fonction de la température.

D'autres essais sont également nécessaires au cours de cette étude afin d'approfondir ou de valider les mesures des propriétés thermodynamiques et mécaniques réalisés en fonction de la température. En ce sens, la LFA permet de déterminer l'évolution de la diffusivité thermique (et donc par conséquent de la conductivité thermique) du matériau composite en fonction de la température. Des tests de traction mécanique sur des éprouvettes standardisées permettent d'autre part de vérifier les mesures du module d'élasticité obtenues par DMA, qui peuvent parfois être trompeuses notamment lors de la caractérisation de stratifiés, et de compléter les informations au sujet des propriétés mécaniques en fonction de la température.

Seul le cumul de tout un panel d'expérimentations spécifiques à chaque physique concernée (interaction optique, transition thermocinétique, réponse thermodynamique et thermomécanique) permet d'envisager la mise en place d'un modèle global de vulnérabilité laser d'un matériau composite. Ces études, réalisées de manière indépendante et si possible sur une large gamme de température afin de pouvoir tenir compte de la dépendance des propriétés physiques à cette variable par la suite, font l'objet des chapitres suivants.

- [1] Paris, C. *Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice therm durcissable*. Université de Toulouse, 2011.
- [2] Lacroix, F., Allheily, V., Diener, K., Eichhorn, A., Gillet, M. & L'Hostis, G. Thermomechanical behavior of aeronautic structural carbon epoxy composite submitted to a laser irradiation. *Composite Structures*. 2016. Vol. 143, pp. 220-229.
- [3] Boudet, A. *Voyage au cœur de la matière plastique*. CNRS Editions, 2003. ISBN 978-2-271-06160-7.
- [4] Allheily, V., Lacroix, F., Eichhorn, A., Merlat, L., L'Hostis, G. & Durand, B. An experimental method to assess the thermo-mechanical damage of CFRP subjected to a highly energetic 1.07  $\mu\text{m}$ -wavelength laser irradiation. *Composites: Part B*. 2016. Vol. 92, pp. 326-331.
- [5] Chen, J. K., Perea, A. & Allahdadi, F. A. A study of laser/composite material interaction. *Composites Science and Technology*. 1995. Vol. 54, pp. 35-44.
- [6] Wu, C. W., Wu, X. Q. & Huang, C. G. Ablation behaviors of carbon reinforced polymer composites by laser of different operation modes. *Optics & Laser Technology*. 2015. Vol. 73, pp. 23-28.
- [7] Kibler, K. G., Carter, H. G. & Eisenmann, J. R. *Response of graphite composites to laser irradiation*. 1977.
- [8] Leplat, G., Huchette, C. & Biasi, V. Thermal and damage analysis of laser-induced decomposition within carbon/epoxy composite laminates. *Journal of Fire Sciences*. 2016. Vol. 34, n° 5, pp. 361-384.
- [9] Maaroufi, M. A., Carpier, Y., Vieille, B., Gilles, L., Coppalle, A. & Barbe, F. Post-fire compressive behaviour of carbon fibers woven-poly polyphenylene sulfide laminates for aeronautical applications. *Composites: Part B*. 2017. Vol. 119, pp. 101-113.
- [10] Chen, J. K., Perea, A. & Allahdadi, F. A. Laser effects on the dynamic response of laminated composites. *Composites Engineering*. 1995. Vol. 5, n° 9, pp. 1135-1147.
- [11] Hwang, T. K., Park, J. B. & Kim, H. G. Temperature effect on the flexural deformation and strength of carbon fiber-reinforced plastic laminate. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012. Vol. 31, n° 17, pp. 1158-1169.
- [12] Minervino, M. *Effets de la thermo-oxidation sur le comportement mécanique de matériaux composites pour applications aéronautiques*. Poitiers : Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aéronautique, 2013.
- [13] Trotignon, J. P., Verdu, J., Dobracginsky, A. & Piperaud, M. *Précis de matières plastiques : structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*. Nathan. 2006.
- [14] Etienne, S. & David, L. *Introduction à la physique des polymères*. Dunod, 2012. ISBN 978-2-10-058167-2.
- [15] Ilie, M., Kneip, J. C., Mattei, S., Nichici, A., Roze, C. & Girasole, T. Laser beam scattering effects in non-absorbent inhomogenous polymers. *Optics and Lasers in Engineering*. 2007. Vol. 45, pp. 405-412.
- [16] Ilie, M., Kneip, J. C., Mattei, S., Nichici, A., Roze, C. & Girasole, T. Through-transmission laser welding of polymers – temperature field modeling and infrared investigation. *Infrared Physics & Technology*. 2007. Vol. 51, pp. 73-79.
- [17] Aucher, J., Vieille, B. & Taleb, L. Etude comparative de l'influence de la température sur le comportement de stratifiés tissés carbone à matrice therm durcissable ou à matrice thermoplastique. *19ème Congrès Français de Mécanique*. Marseille, Août 2009.
- [18] Bai, Y. & Keller, T. *High Temperature Performance of Polymer Composites*. Wiley-VGH, 2014. ISBN 978-3-527-32793-5.
- [19] *NF EN ISO 11358 - Thermogravimétrie (TG) des polymères*. Septembre 2014.
- [20] Regnier, N. & Guibe, C. Methodology for multistage degradation of polyimide polymer. *Polymer Degradation and Stability*. 1997. Vol. 55, pp. 165-172.
- [21] *NF EN ISO 11357 - Analyse calorimétrique différentielle (DSC)*. Décembre 2009.
- [22] Roylance, D. *Engineering Viscoelasticity*. Cambridge, MA, 2001.
- [23] Risson, T. *Comportement en fluage de composites à renfort carbone et matrice époxyde et PEEK*. Lyon : Ecole Centrale de Lyon, 1998.
- [24] Berthe, J. *Comportement thermo-viscoélastique des composites - De la statique à*



*la dynamique grande vitesse*. Lille : Ecole Centrale de Lille, 2013.

[25] Tian, T. *Anisotropic thermal property measurement of carbon-fiber epoxy composite materials*. Lincoln : University of Nebraska-Lincoln, 2011.

[26] *NF EN ISO 22007 - Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique*. Mars 2012.

[27] Eshelby, J. D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *The Royal Society*. Août 1957. Vol. 241, n° 1226, pp. 376-396.

[28] Hashin, Z. & Shtrikman, S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. Avril 1963. Vol. 11, n° 2, pp. 127-140.

[29] Hill, R. Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials: I. Elastic behaviour. *Journal of the Mechanics*

*and Physics of Solids*. Septembre 1964. Vol. 12, n° 4, pp. 199-212.

[30] Halpin, J. C. & Tsai, S. W. AFML-TR-67-423: *Effects of environmental factors on composite materials*. Dayton, OH : Wright Patterson Air Force Base, 1969.

[31] Mori, T. & Tanaka, K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*. Mai 1973. Vol. 21, n° 5, pp. 571-574.

[32] Berthelot, J.-M. *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. 4ème. Tec & Doc Lavoisier, 2005. ISBN 978-2-7430-0771-3.

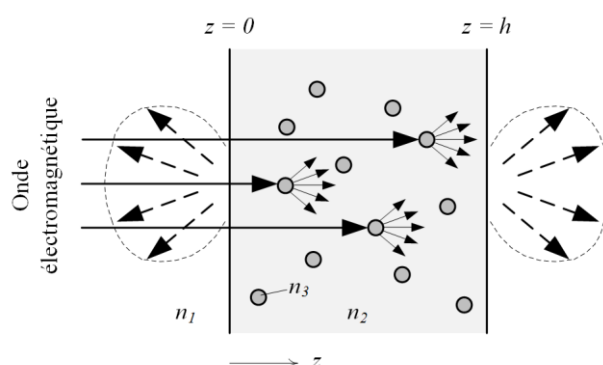
[33] Krawczak, P. Essais mécaniques des plastiques. *Techniques de l'Ingénieur*. 1999. AM 3510.

[34] *NF EN ISO 527 - Détermination des propriétés en traction*. Avril 2012.

## 4 EXAMEN DU COUPLAGE OPTIQUE

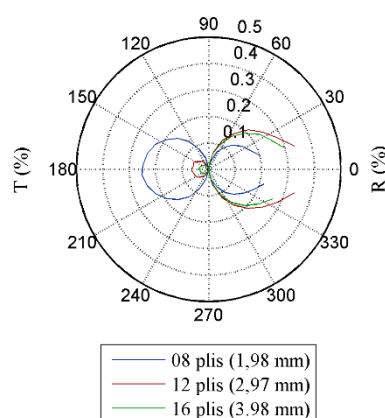
### 4.1 Introduction

Le couplage énergétique du faisceau de lumière de haute puissance avec le corps composite est le point de départ de tous les phénomènes observés et détaillés au cours du chapitre précédent. L'interaction entre le rayonnement laser et la cible incarne donc un aspect fondamental de cette étude. Au cours de ce même chapitre, le comportement optique diffusant caractéristique d'un stratifié a été brièvement abordé sans rentrer dans les détails, cette tâche étant réservée au chapitre ici présent.



#### 4.1 Illustration d'un milieu hétérogène semi transparent et diffusant

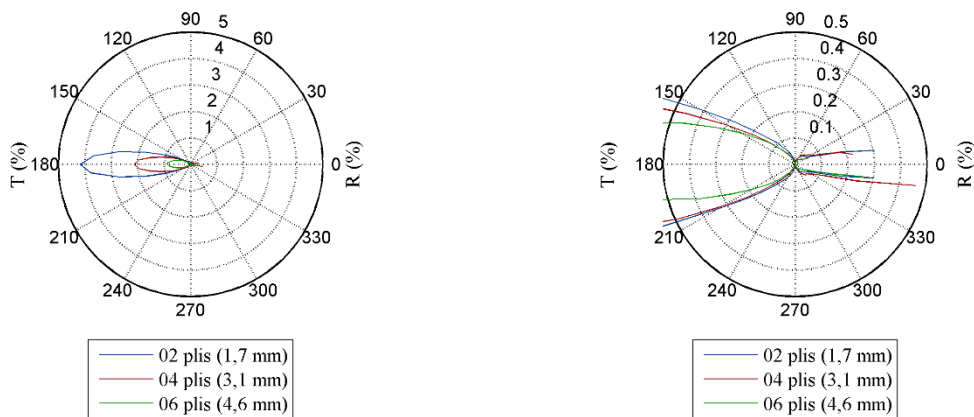
Lorsqu'un photon interagit avec un milieu hétérogène comprenant des particules dont la dimension est supérieure à la longueur d'onde du faisceau lumineux (cas d'optique géométrique pure, sans diffraction ou interférence), il se produit un phénomène de diffusion en son sein imputable aux très nombreuses déviations que subit le photon (voir figure 4.1). Causées par la présence de deux milieux plus ou moins transparents au sein de la cible – fibres de verre et résine polymère – et donc de multiples sauts d'indice, ces déviations peuvent se produire plusieurs fois jusqu'à que le photon soit finalement absorbé par le milieu, ou en émerge en face avant ou en face arrière. Les multiples réflexions génèrent alors des lobes lumineux en amont et en aval du milieu d'interaction de nature arbitraire et diffuse ; on parle de milieu lambertien lorsque ces flux sont isotropes (de même intensité dans toutes les directions).



#### 4.2 Lobes de diffusion du verre/époxy à 1070 nm

Obtenue avec des échantillons verre/époxy de différentes épaisseurs, la figure 4.2 illustre parfaitement ce comportement optique diffusant. Ici, la mesure à 1070 nm a été réalisée à l'aide du spectromètre présenté au Paragraphe 3.3.1.2.3 avec un faisceau de mesure non polarisé normal à la surface de l'échantillon ; cette configuration permet ainsi de caractériser les lobes de réflexion et de transmission de la lumière émanant du solide.

On observe sur la figure 4.2 que les quantités de lumière transmise et réfléchie par les échantillons de verre/époxy sont dépendantes de l'épaisseur du milieu. La transmission de la lumière chute logiquement lorsque l'épaisseur augmente puisque l'atténuation de l'onde est directement dépendante du chemin parcouru par cette dernière. Le taux de réflexion montre également une certaine dépendance à l'épaisseur des échantillons : on peut ainsi constater que les échantillons les plus épais ont globalement tendance à réfléchir plus de lumière. Cette singularité peut s'expliquer par un nombre d'interfaces fibre-matrice plus important et donc des phénomènes de réfraction plus nombreux (à l'échelle microscopique) entraînant une rétrodiffusion plus marquée (à l'échelle macroscopique).



### 4.3 Lobes de diffusion du verre/vinylester à 1070 nm (zoom à droite)

La forme de ces lobes lumineux est également une donnée intéressante et permet d'évaluer la nature de la diffusion issue de l'interaction avec le solide. Le verre/époxy présente par exemple le comportement idéal d'un milieu lambertien pour lequel la distribution spatiale des flux émergents est isotrope de part et d'autre de l'échantillon (lobes de forme circulaire visibles sur la figure 4.2). À l'origine de l'aspect mat des échantillons, cette situation peut être accentuée par plusieurs critères tels qu'un rapport d'indice de réfraction fibre/matrice élevé, des renforts très diffusants ou encore une rugosité de surface importante. Pour l'une de ces raisons, les échantillons de verre/vinylester, constituées de renforts de même matière (fibres de verre) mais avec un titre beaucoup plus élevé, diffusent nettement moins la lumière. Réalisées à épaisseur quasi équivalente, les mesures visibles sur la figure 4.3 font en effet apparaître des lobes de diffusion présentant une direction prédominante.

## 4.2 État de l'art

Plusieurs méthodes sont aujourd'hui envisageables afin de modéliser la propagation d'une onde électromagnétique au sein d'un matériau hétérogène. Les approches microscopiques, où chaque phase du milieu est modélisée par ses propres propriétés physiques et géométriques, utilisent les théories exactes de Rayleigh, de Mie ou de Fresnel issues des équations de Maxwell pour décrire le comportement de l'onde selon le rapport entre sa longueur d'onde et la dimension des constituants. La lumière est alors représentée sous forme de milliers de photons dynamiques dont le suivi de trajectoire théorique est aujourd'hui rendu possible par la puissance démultipliée des calculateurs contemporains [1–5].

Aussi appelées méthodes du « lancer de rayons » (*Ray Tracing*), ces approches font souvent office de référence mais l'identification des paramètres de chaque composant peut s'avérer fastidieuse et le temps de calcul relativement long. Les approches macroscopiques constituent dès lors une alternative intéressante, puisqu'elles consistent à attribuer à un milieu homogénéisé de référence des propriétés radiatives effectives équivalentes sans se préoccuper des phénomènes optiques à l'échelle des inclusions. Ces approches heuristiques peuvent s'appuyer sur la physique de l'onde électromagnétique et les équations de Maxwell [6–8] ou sur l'évolution d'un gradient de concentration d'énergie radiative, et présentent dès lors une précision plus ou moins élevée en fonction des hypothèses simplificatrices utilisées.

Bien que les milieux absorbants furent étudiés bien avant avec l'établissement de la loi de Beer-Lambert, les travaux relatifs à l'étude du comportement macroscopique de milieux optiquement diffusants débutèrent au début du XX<sup>e</sup> siècle [9, 10], principalement motivés par l'astronomie et l'étude de la propagation de la lumière au sein de l'atmosphère [11]. La période de l'entre-deux-guerres donna lieu par la suite à l'analyse des couleurs, issues de l'interaction de la lumière du jour avec un milieu particulière (peintures ou encres pigmentées, papiers, textiles, etc.) [12, 13]. Parmi les schémas jadis développés, la théorie de Kubelka-Munk se popularisa grâce à sa facilité de compréhension : le modèle analytique 1D établit en effet deux équations différentielles de premier ordre matérialisant la propagation de deux flux lumineux diffus de directions opposées en fonction de propriétés effectives d'absorption et de diffusion du milieu [14, 15]. D'autres approches basées sur ce principe furent par la suite développées afin de prendre en compte des cas d'études plus complexes. L'intégration d'hypothèses permettant l'étude d'un milieu de propagation fini [16], d'un corps aux propriétés variables [17–19] ou d'un nombre de flux plus importants – des modèles 3 ou 4 flux permettant d'intégrer la présence de flux collimatés [20–24] – multiplie cependant le nombre de variables à définir sans pour autant apporter une plus-value significative.

Développés en parallèle, d'autres modèles analytiques tels que la théorie du transfert radiatif [25] remédièrent en partie à ce problème. Sous la forme d'une équation de Boltzmann, l'Équation de Transfert Radiatif (ETR) s'avère très proche de la solution idéale lorsque les hypothèses de résolution sont bien choisies. Complexe, la résolution analytique de l'ETR nécessita à ses débuts des hypothèses très simplificatrices. Ces approximations sont aujourd'hui peu à peu remplacées par des solutions exactes rendues possibles par l'apparition de méthodes numériques, autorisant des hypothèses de travail quasi illimitées grâce à la discrétisation de l'espace en sous-domaines de résolution [26, 27], ou de méthodes stochastiques, tel que le schéma de Monte-Carlo [28–30].

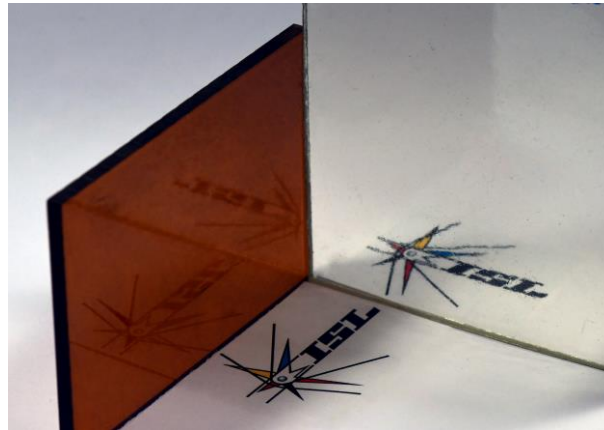
Cette étude se concentre par la suite sur la loi de Beer-Lambert, la théorie de Kubelka-Munk et l'ETR afin de modéliser la réponse optique de différents milieux absorbants et/ou diffusants soumis à une illumination laser. Couplés aux lois de Fresnel et de Snell-Descartes afin de prendre en compte l'influence des interfaces limites, chaque approche délivre ainsi des résultats précis potentiellement incorporables au sein d'un modèle multiphysique global.

## 4.3 Étude de la matrice seule

### 4.3.1 Choix des résines et objectifs

Contrairement aux fibres de verre constituées de silice transparente, la matrice polymère présente un comportement optique atypique dans le domaine du visible et du proche infrarouge. La résine joue donc un rôle prépondérant qu'il est important d'identifier en caractérisant les propriétés du produit isolé de toute inclusion étrangère.

Bien que certaines méthodes rendent possible la mesure dans des cas très spécifiques [31, 32], l'obtention des divers paramètres optiques peut s'avérer délicate lorsque les échantillons sont hétérogènes ou lorsqu'ils présentent une rugosité de surface importante. Différentes plaques de résine pure similaires à celles utilisées pour les échantillons de verre/époxy et de verre/vinylester ont donc été caractérisées. Il faut néanmoins garder à l'esprit que les gradients de température et les pressions induites lors de la fabrication de ces échantillons peuvent différer des conditions de mise en œuvre utilisées lors de la fabrication des stratifiés, et que le taux de chaque constituant (résine, durcisseur, additifs, etc.) peut varier : le comportement optique de ces éprouvettes peut donc être légèrement différent de celui de la matrice présente au sein du produit fini.



#### 4.4 Photographie des échantillons de résine époxy (gauche) et vinylester (droite)

Pour cette étude, une imitation la plus fidèle possible des matrices époxy et vinylester présentes au sein des stratifiés présentés au Paragraphe 3.1 a donc été réalisée :

- par le WIWeB à partir de la résine RTM 6 (Hexcel), qui sert de base à la fabrication de la matrice M21, pour le polymère époxyde ;
- par NOMA Composites à partir de la même matrice utilisée lors de la mise en œuvre des échantillons verre/vinylester, à savoir la résine LEO R-6500 (BÜFA).

Ces échantillons visibles en figure 4.4 disposent de surfaces parallèles et « optiquement lisses » et sont vierges de toute inclusion macroscopique. Ils présentent donc un comportement optique purement absorbant qu'il est possible de caractériser par l'intermédiaire de différentes approches dont les principes divergent en fonction de la physique et de l'instrumentation [33] :

- l'ellipsométrie : qu'il s'agisse d'un ellipsomètre à extinction ou à modulation, la mesure est basée sur le changement d'état de polarisation de la lumière lorsque cette dernière est réfléchiée par une surface plane. Le déphasage ainsi que le changement d'intensité de l'onde réfléchiée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de mesure sont analysés afin d'identifier les propriétés optiques du substrat [34, 35] ;
- la réfractométrie : la technique est basée sur la mesure de la diffraction de la lumière à la sortie d'un prisme optique, l'angle de déviation du faisceau de mesure étant directement proportionnel à l'indice de réfraction du milieu analysé [32] ;
- l'interférométrie : l'analyse repose sur la mesure des interférences optiques induites lors de l'interaction avec un substrat et exploite le déplacement des franges d'interférences en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de mesure [36, 37] ;
- la spectrométrie : la caractérisation est réalisée en fonction de la longueur d'onde en mesurant la réflectance et la transmittance du milieu ou en identifiant l'angle de Brewster [38, 39].

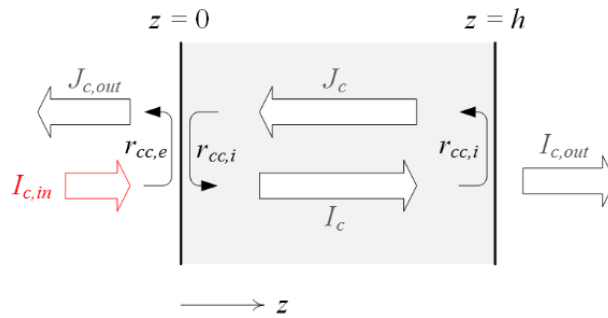
La mise en place d'un modèle d'interaction optique reproduisant les conditions expérimentales des mesures par spectrométrie fait partie de ce dernier cas de figure. Les multiples variables d'entrée et la précision intrinsèque du modèle permettront d'identifier le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction de chaque résine en fonction de la longueur d'onde par ajustement des résultats théoriques aux données expérimentales.

### 4.3.2 Modélisation optique du comportement purement absorbant

En l'absence de diffusion, le modèle monodimensionnel et empirique de Beer-Lambert est très largement privilégié afin d'associer l'extinction d'un flux lumineux monochromatique aux propriétés du volume traversé. Cette théorie est matérialisée par l'équation différentielle linéaire de premier ordre suivante établie pour une direction donnée :

$$\frac{dL_c(\lambda)}{dz} = -k(\lambda)L_c(\lambda) \quad (4.1)$$

avec  $L_c$  flux radiatif collimaté ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $k$  coefficient d'absorption ( $\text{m}^{-1}$ ),  $\lambda$  longueur d'onde (m) et  $z$  coordonnée spatiale (m). L'atténuation sur son parcours d'un faisceau lumineux de direction connue est donc définie par le coefficient d'absorption intrinsèque au milieu de propagation. Lorsque des échantillons de faible épaisseur ou peu absorbants sont caractérisés, il est probable qu'une quantité non négligeable d'énergie radiative atteigne la face arrière du solide, pour être en partie réfléchi dans la direction opposée. Ce même phénomène peut se répéter plusieurs fois jusqu'à absorption totale du flux par le milieu traversé et peut se faire ressentir sur les taux de lumière réfléchis, transmis ou absorbés par le milieu. Pour tenir compte de ces réflexions successives, il est nécessaire d'implémenter deux flux collimatés de direction différente : un premier dans le sens du faisceau de mesure et un second de sens contraire au faisceau incident. Il est commun de dénommer respectivement ces deux flux  $I_c$  et  $J_c$  (voir figure 4.5), les indices traduisant le caractère collimaté des faisceaux entrant et sortant de l'échantillon caractérisé. Le développement d'un modèle optique purement absorbant mettant en œuvre deux flux collimatés avec prise en compte des réflexions de surface en fonction de l'indice de réfraction  $n_2$  de la phase polymère est résumé dans l'Annexe A.1.



### 4.5 Modèle optique purement absorbant (type Beer-Lambert)

Le spectromètre permet la mesure du pourcentage d'énergie lumineuse réfléchi et transmise après interaction d'un milieu avec un seul faisceau incident ( $J_{c,in} = 0$ ). Respectivement dénommées réflectance  $R_{cc}$  et transmittance  $T_{cc}$  dans le cas d'une réflexion spéculaire et d'une transmission directe, ces valeurs peuvent être obtenues par analogie avec le modèle théorique grâce aux relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0, \quad R_{cc}(\lambda) = \frac{J_{c,out}(\lambda)}{I_{c,in}(\lambda)} = r_{cc,e}(\lambda) + \frac{(1 - r_{cc,i}(\lambda))J_c(0, \lambda)}{I_{c,in}(\lambda)} \end{array} \right. \quad (4.2)$$

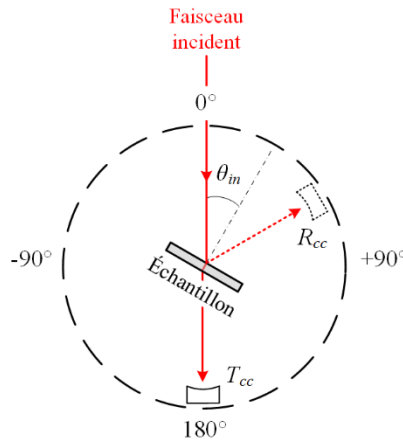
$$\left\{ \begin{array}{l} z = h, \quad T_{cc}(\lambda) = \frac{I_{c,out}(\lambda)}{I_{c,in}(\lambda)} = \frac{(1 - r_{cc,i}(\lambda))I_c(h, \lambda)}{I_{c,in}(\lambda)} \end{array} \right. \quad (4.3)$$

avec  $I_{c,in}$  flux radiatif incident ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $I_{c,out}$  flux radiatif émergent en face avant ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $J_{c,out}$  flux radiatif émergent en face arrière ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) et  $r_{cc,e}$  et  $r_{cc,i}$  coefficients de Fresnel permettant de prendre en compte respectivement les réflexions externe et interne aux interfaces. L'énergie lumineuse réfléchi se traduit ainsi par la somme en  $z = 0$  du flux incident réfléchi en surface et du flux émergent du volume de l'échantillon en face avant, tandis que l'énergie lumineuse transmise en  $z = h$  est uniquement matérialisé par le flux émergent en face arrière de l'échantillon.

### 4.3.3 Analyses spectrométriques

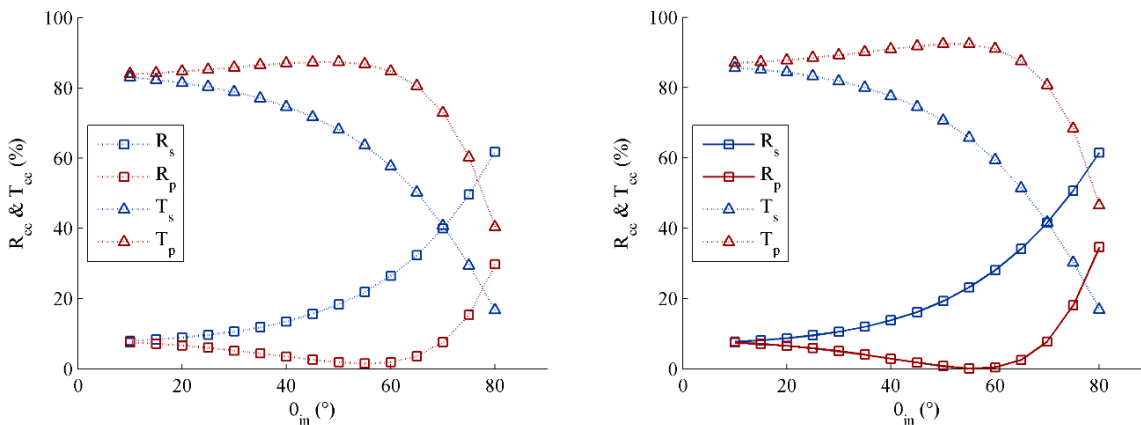
Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de résine époxy et vinylester à l'aide du spectromètre Agilent Cary 7000 en configuration de mesure directionnelle (configuration présentée au Paragraphe 3.3.1.2.3). Parmi les échantillons, on retrouve :

- 3 plaques d'époxy de dimension 100 x 70 mm et d'épaisseur 2, 3 et 4 mm ;
- 4 plaques de vinylester de dimension 100 x 100 mm et d'épaisseur 1,90, 2,75 et 4,80 mm.



### 4.6 Schéma de fonctionnement du spectromètre pour la mesure goniométrique

Pour ces mesures, l'angle d'incidence  $\theta_{in}$  visible sur la figure 4.6 varie entre 10 et 60° par incrémentation de 5°. Le capteur monté sur un plateau goniométrique vient quant à lui se placer soit dans l'axe de réflexion pour la mesure de la réflectance spéculaire  $R_{cc}$ , soit dans l'axe du faisceau initial incident pour la mesure de la transmittance directe  $T_{cc}$ . En faisant varier la polarisation du flux lumineux – polarisation parallèle ou transverse, la batterie d'essais représente au total 44 cycles de mesures sur une large bande spectrale (400 à 2500 nm avec échantillonnage tous les 1 nm) pour laquelle le niveau du signal de mesure de l'instrument est préalablement calibré en réalisant deux lignes de bases successives en faisceau direct et bloqué.



### 4.7 Réflectance et transmittance à 1070 nm : époxy (gauche) et vinylester (droite)

Les mesures en polarisation parallèle et transverse pour une longueur d'onde de 1070 nm sont visibles sur les figures ci-dessus pour un échantillon de résine époxy (2 mm) et vinylester (1,90 mm). On remarque que le taux de réflexion pour une polarisation parallèle  $R_s$  ne cesse de croître lorsque l'angle d'incidence augmente, alors qu'il chute progressivement pour une polarisation transverse  $R_p$  jusqu'à atteindre une valeur nulle pour un angle défini.

Cet angle particulier est dénommé angle de Brewster : il dépend du rapport entre l'indice de réfraction du milieu ambiant et du milieu de propagation et définit l'angle auquel le faisceau lumineux polarisé dans le plan transverse magnétique est totalement transmis à l'interface. Cette propriété se calcule aisément par l'intermédiaire des relations de Fresnel (voir Paragraphe 3.3.1.1) aboutissant à la formule suivante :

$$\theta_B(\lambda) = \tan^{-1}\left(\frac{n_2(\lambda)}{n_1}\right) \quad (4.4)$$

avec  $\theta_B$  angle de Brewster (deg) et  $n_1$  et  $n_2$  indices de réfraction du milieu ambiant et du matériau considéré.

#### 4.3.4 Identification des propriétés optiques

Il est d'usage d'identifier les propriétés optiques de matériaux absorbants en utilisant les relations suivantes exploitant les données de deux échantillons d'épaisseur différente, et valables pour un angle d'incidence normal [2] :

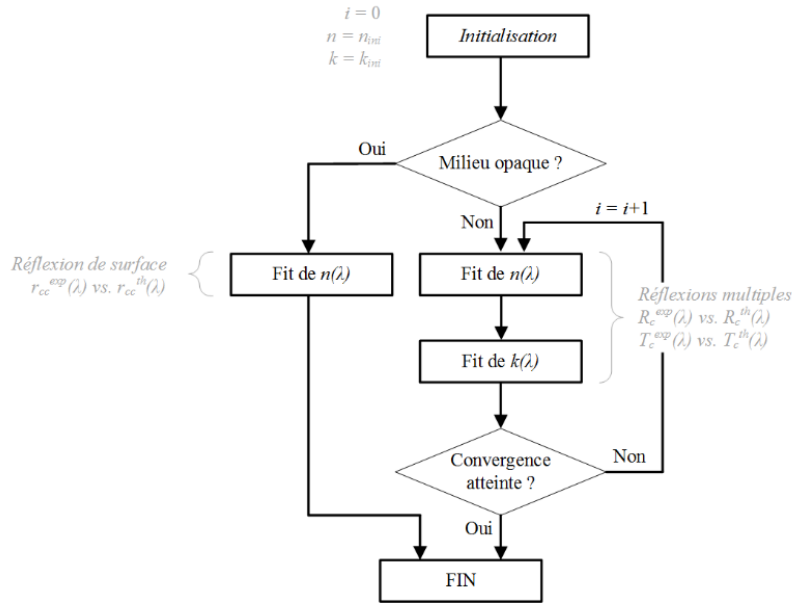
$$k(\lambda) = \frac{\log \frac{T_{cc}^1(\lambda)}{T_{cc}^2(\lambda)}}{h^2 - h^1} \quad (4.5)$$

$$n_2(\lambda) = \frac{1 + \sqrt{R_{cc}(\lambda)}}{1 - \sqrt{R_{cc}(\lambda)}} \quad (4.6)$$

avec  $h$  épaisseur de l'échantillon (m). Cette méthode est cependant soumise à quelques approximations. Premièrement, l'utilisation de deux échantillons distincts peut induire des erreurs de reproductibilité évidentes. Ensuite, la relation (4.6) est théoriquement valable pour un faisceau de mesure à l'angle  $0^\circ$ , ce qui conduit à une difficulté de mise en œuvre expérimentale née de la superposition du faisceau incident et du faisceau réfléchi : la mesure est donc habituellement réalisée à un angle d'incidence quasi normal ( $\theta_{in} < 10^\circ$ ), ce qui peut engendrer une erreur non négligeable au niveau des résultats.

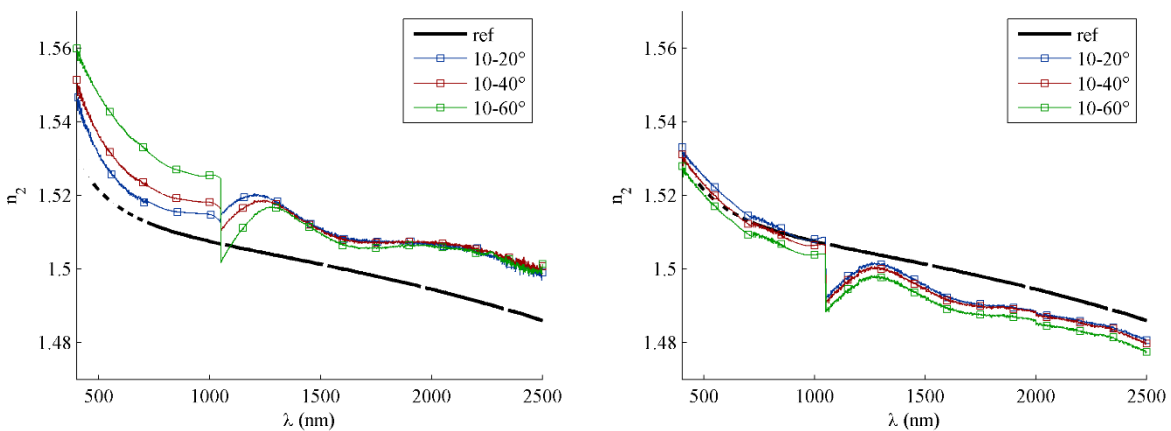
Au contraire des techniques standards, un algorithme de convergence basé sur le modèle théorique défini par les équations (4.1), (4.2) et (4.3) permet d'identifier avec rigueur les propriétés optiques d'un milieu sans aucune intervention de l'utilisateur. L'utilisation d'une source de lumière fixe et d'un support d'échantillon rotatif permet en effet d'analyser l'interaction à incidence variable du faisceau sur une zone localisée du spécimen sans aucune manipulation supplémentaire. Basé sur deux algorithmes d'optimisation de Levenberg-Marquardt successifs, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction du milieu sont identifiés en ajustant de manière itérative les valeurs théoriques aux données expérimentales de réflectance et de transmittance à chaque longueur d'onde. L'épaisseur de l'échantillon, l'indice de réfraction du milieu ambiant, l'angle d'incidence, la longueur d'onde et la polarisation du faisceau sont des variables définies par les conditions expérimentales. L'opacité des polymères à certaines longueurs d'ondes peut être un obstacle au bon déroulement de la routine d'identification. En effet, un rapport signal/bruit trop important peut entraîner l'obtention de mesures imprécises, voire absurdes (valeur de transmittance négative, par exemple). Lorsque la nature de l'échantillon est proche d'une opacité totale ( $T_{cc} < 0,1\%$ ), le script bascule donc automatiquement vers une caractérisation unique de la réflexion de surface par l'intermédiaire du coefficient de Fresnel  $r_{cc,e}$  où seul l'indice de réfraction fait l'objet d'une caractérisation. Pour tout autre cas, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du milieu sont mesurés par la méthode inverse basée sur le modèle ci-dessus.





#### 4.8 Diagramme de l'agorithme d'identification

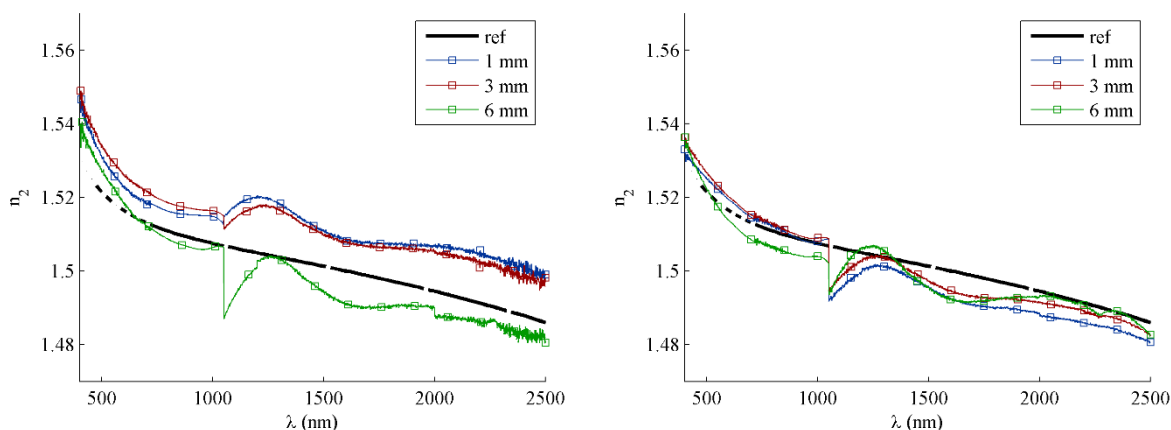
Le schéma ci-dessus récapitule le déroulement de la méthode inverse d'identification des propriétés optiques. Afin d'être validée, la méthode est d'abord testée sur des substrats de référence Ø50 mm (fenêtres optiques transparentes d'épaisseur 1, 3 et 6 mm en verre N-BK7, Thorlabs). Le matériau est ici parfaitement homogène, et la qualité optique du composant assure le parallélisme et la planéité des surfaces. La précision de la démarche ainsi que l'influence de divers paramètres expérimentaux (épaisseur des échantillons, polarisation du faisceau de mesure, domaine angulaire d'ajustement des données théoriques aux résultats expérimentaux) peuvent donc être évaluées. Les résultats de l'identification de l'indice de réfraction du verre N-BK7 dans le visible et le proche infrarouge sont visibles sur les figures 4.9 et 4.10. Les données de référence également affichées sont quant à elles obtenues avec un faisceau de mesure non polarisé et présentent donc une valeur intermédiaire entre les deux cas de polarisations distincts. L'erreur relative constatée sur toute la bande spectrale entre ces données et la valeur moyenne des résultats obtenus est inférieure à 1,5 %, ce qui atteste de l'excellente précision des résultats malgré la discontinuité observée à 1050 nm causée par un changement de réseau intrinsèque au spectromètre. On note également une reproductibilité sensiblement meilleure pour les mesures réalisées en polarisation transverse ainsi qu'une divergence accrue pour des échantillons plus épais ou des domaines angulaires de mesure plus larges.



**4.9 Indice de réfraction du verre N-BK7 (1 mm)  
en polarisation parallèle (gauche) et en polarisation transverse (droite)**

Dans ces deux cas, la nature monodimensionnelle du modèle analytique utilisé par l'algorithme de reconnaissance peut en effet être à l'origine de certaines limites expérimentales. Il se peut en effet que la « cavité » du système de mesure monté sur le bras pivotant ne collecte pas la totalité du flux lumineux issu de l'interaction avec le matériau. Deux raisons peuvent être à l'origine de ce problème :

- la dimension dans le plan de l'échantillon n'est pas suffisante : cette remarque est particulièrement vraie pour les échantillons faiblement absorbants, puisque le nombre de réflexions internes est potentiellement plus important et le risque d'apparition d'effets de bords devient donc élevé ;
- la taille du miroir sphérique permettant de collecter la lumière est trop réduite : le champ de vision du système est trop étroit pour collecter la totalité des flux lumineux, qui « se décalent » de l'axe de référence au fur et à mesure des réflexions internes (notamment lorsque les échantillons sont épais ou que l'angle d'incidence est élevé).



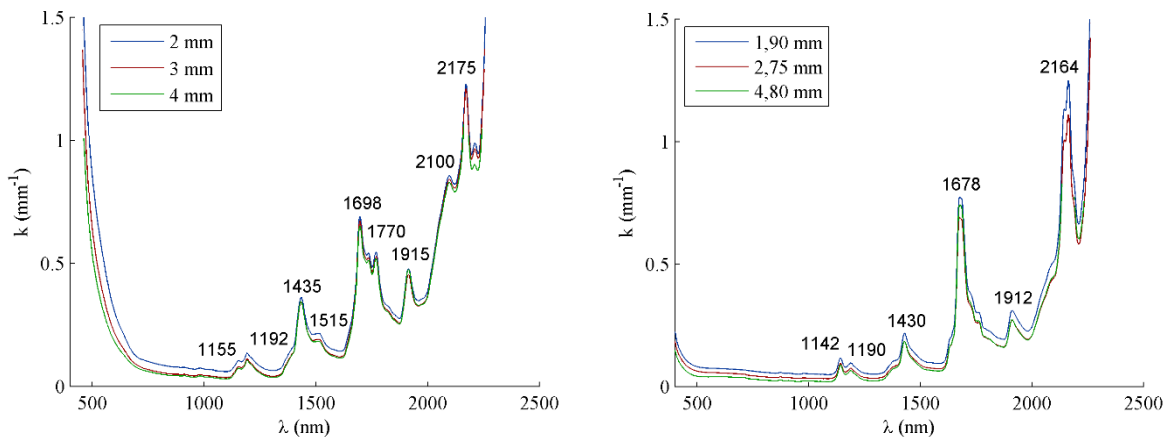
#### 4.10 Indice de réfraction du verre N-BK7 ( $10^\circ < \text{AOI} < 20^\circ$ ) en polarisation parallèle (gauche) et en polarisation transverse (droite)

Malgré un milieu relativement épais et hautement transparent, ces problématiques restent toutefois très peu perceptibles lors des essais réalisés. Bien qu'une certaine vigilance soit de mise, la méthode d'identification semble donc particulièrement robuste face à ces difficultés expérimentales. Les angles d'incidence utilisés par la méthode d'identification par la suite seront toutefois limités à un domaine restreint (de  $10^\circ$  à  $20^\circ$ ) afin d'éviter des erreurs de ce type et d'obtenir les résultats les plus précis possibles. Étant donné la cohérence des résultats obtenus entre les mesures réalisées en polarisation parallèle et transverse, les données présentées par la suite seront affichées en faisant la moyenne de ces deux cas de figures ; elles représentent ainsi les propriétés optiques du milieu pour une onde ne présentant pas de polarisation particulière.

#### 4.3.4.1 Coefficient d'absorption des résines

Les résines organiques sont pour la plupart translucides dans le visible et le proche infrarouge : cette propriété s'explique par l'absence de structure cristalline [40] et car les fréquences électromagnétiques caractéristiques de ce domaine spectral se situent sous le seuil de transition électronique et au-delà du seuil de vibration moléculaire de la majorité des liaisons généralement présentes au sein des polymères (O-H, C-H, C-O, C-C ou encore C-N) [41]. La transparence d'un tel matériau est cependant beaucoup plus « chaotique » que celle d'un verre N-BK7 par exemple, et il n'est pas rare d'observer des pics d'absorption à des longueurs d'ondes spécifiques.

On retrouve cet aspect en observant la figure 4.11 qui retrace la valeur du coefficient d'absorption des résines en fonction de la longueur d'onde. Il est rassurant de voir que les résultats varient peu selon l'épaisseur des échantillons étudiés. La résine époxy est absorbante aux prémices du spectre visible puis devient peu à peu translucide, ce qui explique son apparence jaunâtre (voir figure 4.4). On observe ensuite à partir de 1100 nm un comportement plutôt transparent marqué par la présence de pics d'absorption imputables aux propriétés moléculaires de la résine [41, 42]. Le polymère devient enfin totalement opaque à 2200 nm. La résine vinylester présente quant à elle une transparence quasi constante jusqu'à 1100 nm, comme le suggère d'ailleurs son aspect translucide à l'œil humain (voir figure 4.4). Des pics d'absorption sont également visibles par la suite, puis la résine devient opaque pour des longueurs d'ondes supérieures à 2225 nm.

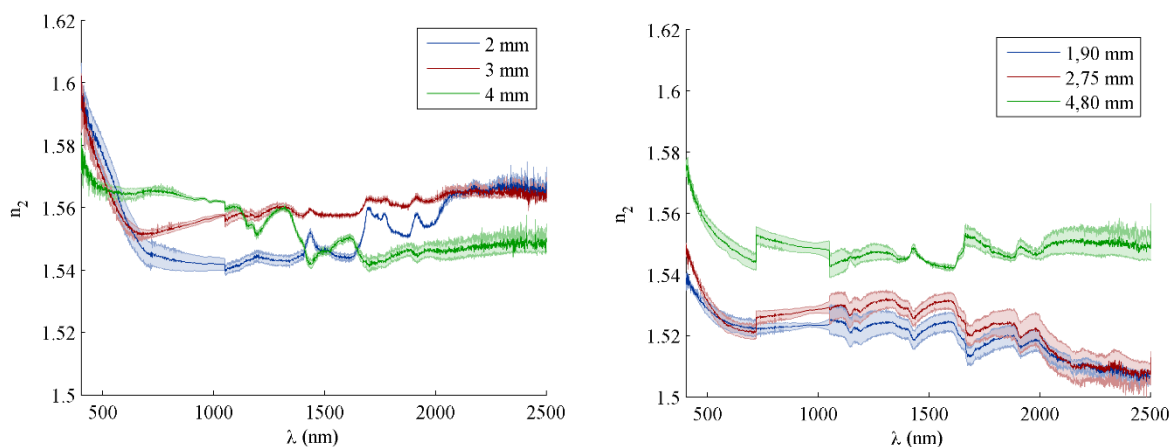


**4.11 Coefficient d'absorption des résines : époxy (gauche) et vinylester (droite)**

On remarque une certaine similitude au niveau des pics d'absorption des deux résines, ce qui n'est pas illogique puisque les liaisons moléculaires au sein des différents polymères s'organisent selon un même schéma et que les fréquences d'excitation de ces liaisons sont universelles. La valeur moyenne du coefficient d'absorption de chaque résine à 1070 nm est répertoriée au sein du tableau 4.2.

#### 4.3.4.2 Indice de réfraction des résines

En raison de la complexité de la structure polymérique, l'indice de réfraction des résines organiques est une variable très souvent difficile à déterminer. Une brève recherche bibliographique nous indique que l'indice de réfraction des polymères varie de 1.7 à 1.3 du visible au proche infrarouge [35, 43], sans qu'il ne soit possible toutefois d'utiliser ces données comme valeurs de référence pour nos mesures.



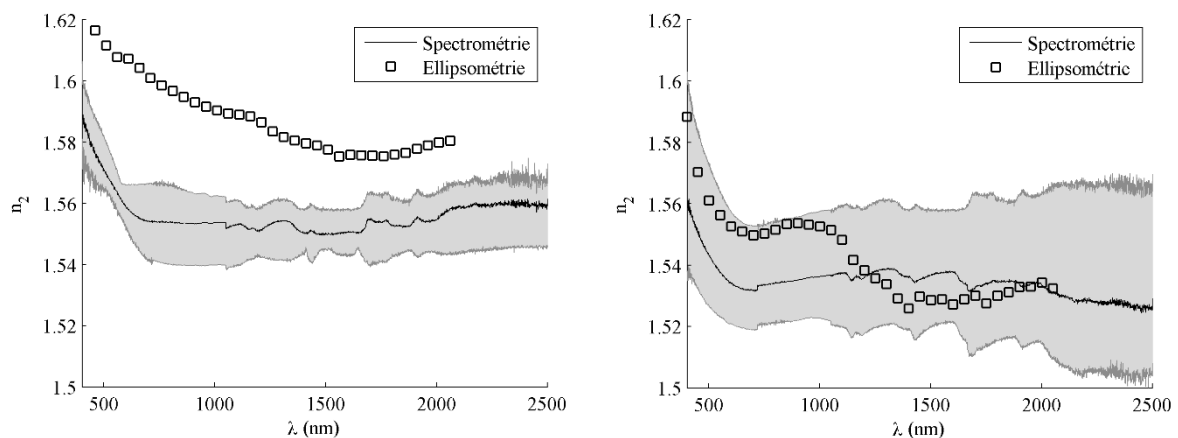
**4.12 Indice de réfraction des résines : époxy (gauche) et vinylester (droite)**

La mesure de l'indice de réfraction des résines époxy et vinylester sur la totalité de la bande spectrale est visible en figure 4.12. Malgré les discontinuités parfois observables à 720 et 1050 nm – respectivement causées par un changement de réseau de diffraction et de capteur au niveau du spectromètre, la cohérence des résultats, matérialisée par des barres d'erreurs réduites, est excellente quelle que soit la polarisation du faisceau de mesure. On observe par contre une légère divergence en fonction de l'épaisseur de l'échantillon étudié, qui peut s'expliquer par une mauvaise répétabilité des mesures (homogénéité des spécimens imparfaite) ou par une imprécision de calcul. L'écart relatif, inférieur à 3 %, reste toutefois globalement acceptable. La valeur moyenne de l'indice de réfraction de chaque résine à 1070 nm est recensée dans le tableau 4.1.

Résine	$k$ (m <sup>-1</sup> )	$n_2$
Epoxy	43,7	1,55
Vinylester	34,1	1,53

#### 4.1 Propriétés optiques des résines époxy et vinylester à 1070 nm

De manière générale, l'indice de réfraction des résines étudiées varie peu dans le visible et le proche infrarouge ; les valeurs se situent en effet entre 1.5 et 1.6 et varient peu entre 400 à 2500 nm. On peut comparer ces données à des résultats de mesure par ellipsométrie réalisées à l'Université de Lorraine. L'appareil utilisé, un ellipsomètre UVISEL (Horiba), est capable de caractériser l'indice de réfraction de matériaux homogènes sur une gamme de 190 à 2000 nm en analysant les propriétés du faisceau de mesure après interaction avec un substrat. Il s'agit donc à titre comparatif d'une méthode plus conventionnelle de caractérisation des constantes optiques. Les essais réalisés ont été réalisés à 70° d'incidence avec des échantillons dont la face arrière a été préalablement dépolie pour assurer une mesure unique, spécifique à l'interface air-résine en face avant. Les mesures des indices de réfraction par ellipsométrie sont visibles sur la figure 4.13 ; très bruitées, elles ont été lissées afin d'en améliorer la lisibilité finale.

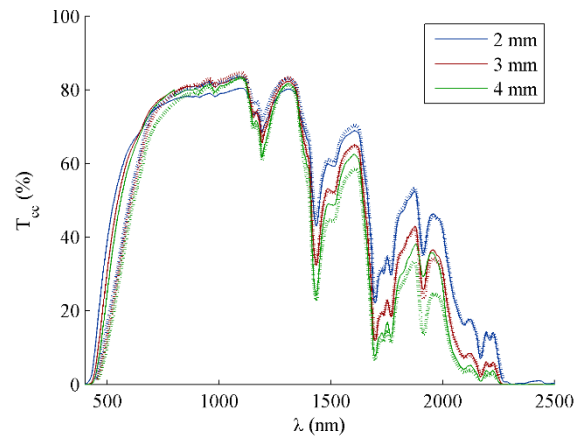


**4.13 Indice de réfraction mesuré par spectrométrie et ellipsométrie epoxy (gauche) et vinylester (droite)**

Les résultats obtenus par méthode spectrométrique sont quasi semblables aux mesures par ellipsométrie réalisées avec un appareil de référence. Les divergences constatées peuvent être dues à des échantillons pas tout à fait homogènes, mais se justifient aussi par la différence des méthodologies utilisées par chacune de ces techniques de caractérisation. En effet, la mesure par ellipsométrie caractérise la réponse électromagnétique d'une interface – le signal de mesure ne pénètre donc pas dans le matériau – tandis que le script développé au cours de ce travail, par la prise en compte de la mesure de la transmittance, intègre les phénomènes d'absorption volumiques dans le processus de caractérisation. Cette différence notable entre les deux méthodes peut donc expliquer leur léger désaccord au niveau des mesures.

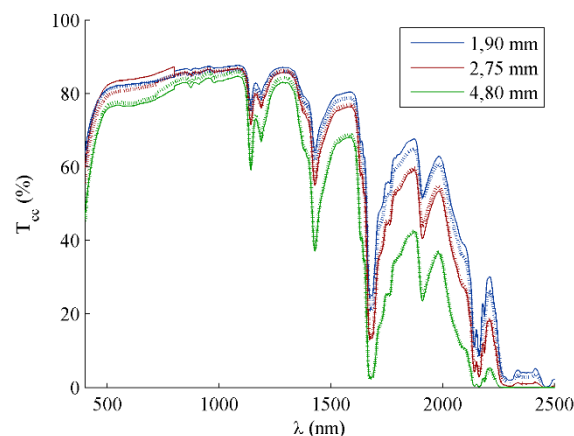
### 4.3.5 Simulation du comportement optique

Les propriétés spectrales mesurées par la méthode développée au cours de ce chapitre couplées au modèle optique à deux flux collimatés développé en Annexe A.1 permettent de retracer la réflectance spéculaire et la transmittance directe des résines époxy et vinylester en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Les résultats en transmission pour un angle d'incidence normal sont respectivement visibles pour chaque épaisseur de chaque résine sur les figures 4.14 et 4.15, où les courbes de transmittance expérimentale mesurées à l'aide du spectromètre en configuration directe (disposition présentée au Paragraphe 3.3.1.2.1) sont également affichées à titre comparatif.



**4.14 Transmittance directe de la résine époxy**  
mesure expérimentale (—) versus modèle (---)

Les données théoriques en transmittance issues du modèle sont en accord avec les mesures expérimentales. L'erreur relative dans le domaine de transparence est en effet inférieure à 5 % pour la résine époxy et à 3 % pour la résine vinylester. La corrélation est de moins bonne facture au niveau des pics d'absorption de chaque résine où le polymère présente un comportement plus opaque. Cette discordance est causée par un signal de mesure plus faible pouvant entraîner une imprécision de mesure plus importante ; dès lors, l'exactitude des propriétés optiques mesurées, dont la méthode de caractérisation repose sur ces données expérimentales, se dégrade.

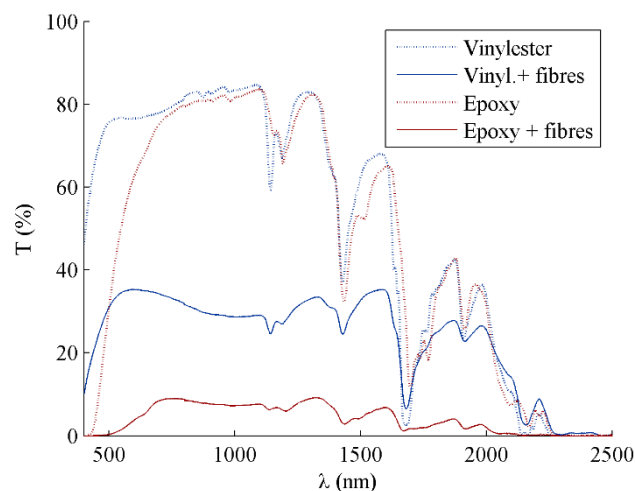


**4.15 Transmittance directe de la résine vinylester**  
mesure expérimentale (—) versus modèle (---)

## 4.4 Étude des stratifiés

### 4.4.1 Avant-propos

L'ajout de fibres de verre transparentes au sein d'une résine polymère initialement semi transparente attribue au matériau des propriétés optiques diffusantes ; on se retrouve donc avec un milieu absorbant-diffusant dont le comportement diffère grandement en fonction de la longueur d'onde. Cette diffusion de la lumière a pour conséquence de modifier la réponse optique de l'échantillon : à épaisseur équivalente, on observe généralement une augmentation de la quantité de lumière réfléchie et une baisse de la quantité de lumière transmise. Cet aspect est mis en avant par les courbes de transmission diffuse sur la figure ci-dessous obtenue pour des échantillons de résine époxy et vinylester pures – 3 mm et 4,8 mm – et des éprouvettes d'épaisseur équivalente – 2,97 mm et 4,6 mm – composés de la même résine mais renforcés par des tissus de fibres de verre (50 % du volume total des échantillons).



#### 4.16 Influence de la présence de fibres de verre sur la transmission optique

Bien que la structure interne du matériau composite puisse potentiellement faire l'objet d'une caractérisation approfondie, les propriétés de chaque composant du produit final sont difficilement accessibles : modéliser la propagation d'un flux laser à l'échelle de la fibre peut donc vite se révéler être une tâche ardue. La reproduction numérique des mesures spectroscopiques ne peut dès lors intervenir que par l'intermédiaire d'un modèle macroscopique basé sur l'utilisation de propriétés optiques dites équivalentes, dont les valeurs résultent des propriétés propres à chaque constituant, et surtout de la manière dont ces constituants sont agencés.

Deux lois optiques traitant du comportement absorbant-diffusant seront analysés au cours de ce travail : la théorie de Kubelka-Munk et l'Équation de Transfert Radiatif (ETR). Bien que d'origine diverse et de complexité variable, plusieurs études relatent d'une certaine corrélation entre ces deux théories, ce qui est logique puisque la théorie de Kubelka-Munk est en réalité une version simplifiée de l'ETR [44, 45, 27, 46–48]. La relation qui peut exister entre ces deux modèles ne sera pas étudiée au sein de ce document : chacune des théories a cependant été appliquée de manière indépendante à notre problématique, et les résultats issus de cette analyse ont fait l'objet d'une évaluation approfondie.

## 4.4.2 Lois optiques de comportement absorbant-diffusant

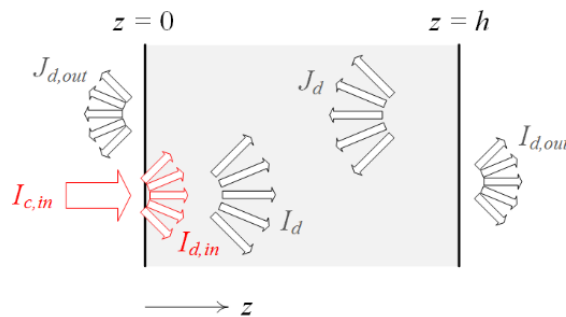
### 4.4.2.1 Théorie de Kubelka-Munk

La théorie de Kubelka-Munk [14, 15] est un modèle monodimensionnel simplifié pour lequel la propagation de la lumière au sein d'un milieu absorbant-diffusant se traduit par une approche à deux flux diffus : un premier flux  $I_d$  se propageant dans la même direction que le flux incident initial et un deuxième flux  $J_d$  dont la direction de propagation est opposée. Ces deux flux sont respectivement décrits par les équations différentielles suivantes [49] :

$$\frac{dI_d(\lambda)}{dz} = -[S(\lambda) + K(\lambda)]I_d(\lambda) + S(\lambda)J_d(\lambda) \quad (4.7)$$

$$\frac{dJ_d(\lambda)}{dz} = [S(\lambda) + K(\lambda)]J_d(\lambda) - S(\lambda)I_d(\lambda) \quad (4.8)$$

avec  $I_d$  et  $J_d$  flux lumineux diffus ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $K$  coefficient d'absorption ( $\text{m}^{-1}$ ),  $S$  coefficient de diffusion ( $\text{m}^{-1}$ ),  $\lambda$  longueur d'onde (m) et  $z$  coordonnée spatiale (m). En optique, l'approche utilisée pour la théorie de Kubelka-Munk est singulière : elle permet en effet de caractériser le comportement macroscopique équivalent d'un milieu par le seul intermédiaire de deux paramètres non physiques (le coefficient d'absorption et le coefficient de diffusion) déterminés expérimentalement. En raison de cette relative simplicité, la théorie de Kubelka-Munk trouve un intérêt dans de nombreux domaines : le rendu colorimétrique de peintures, de papiers ou de polymères a ainsi fait l'objet de nombreuses études.



#### 4.17 Modèle optique absorbant-diffusant (type Kubelka-Munk)

Dans le cadre de cette étude, l'hypothèse d'un flux incident diffus nécessaire à l'utilisation de la théorie de Kubelka-Munk n'est cependant pas remplie, puisque le faisceau issu d'une source laser ou d'un instrument de mesure standard est caractérisé par une direction de propagation définie et une forte directivité. Bien qu'il soit possible d'adapter la théorie de Kubelka-Munk à la présence d'un flux externe collimaté [50], nous nous contenterons en première approche d'une démarche classique en supposant que le flux lumineux est instantanément diffusé dès le début du couplage avec le matériau. De nombreux travaux se permettent cette approximation [1, 51–53] lorsque le matériau est fortement diffusant et/ou présente une surface fortement rugueuse [54, 55]. Pour cette étude, seul le verre/époxy semble cependant permettre une telle hypothèse, les figures 4.2 et 4.3 soulignant le caractère peu diffusant du verre/vinylester qui ne fera donc pas l'objet d'une analyse par la théorie de Kubelka-Munk.

L'utilisation d'une sphère intégrante en amont ou en aval de l'échantillon étudié permet de collecter la quasi-totalité de la lumière réfléchiée ou transmise de manière diffuse par le milieu. Dans le cas d'une illumination sur la face avant uniquement ( $J_{d,in} = 0$ ), les quantités mesurées, dénommées réflectance hémisphérique  $R_{dd}$  et transmittance hémisphériques  $T_{dd}$ , correspondent aux expressions suivantes issues du modèle théorique développé en Annexe A.2 :

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0, \quad R_{dd} = \frac{J_{d,out}}{I_{d,in}} = \frac{J_d(0)}{I_{d,in}} \end{array} \right. \quad (4.9)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z = h, \quad T_{dd} = \frac{I_{d,out}}{I_{d,in}} = \frac{I_d(h)}{I_{d,in}} \end{array} \right. \quad (4.10)$$

avec  $I_{d,in}$  flux radiatif incident ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $I_{d,out}$  flux radiatif émergeant en face avant ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) et  $J_{d,out}$  flux radiatif émergeant en face arrière ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Comme le soulignent les relations (4.9) et (4.10), les réflexions de surface internes et externes seront omises dans un premier temps puisqu'il est extrêmement difficile d'évaluer analytiquement la valeur réelle du coefficient de réflexion surfacique dans le cas d'un flux incident collimaté puis diffusé dans le volume [56]. L'énergie lumineuse réfléchie en  $z = 0$  ou transmise en  $z = h$  est ainsi uniquement due à des phénomènes « de volume ».

#### 4.4.2.2 Équation de Transfert Radiatif (ETR)

L'ETR est une équation intégral-différentielle permettant de modéliser le transfert radiatif au sein d'un milieu semi transparent et diffusant. Elle traduit à l'échelle macroscopique le bilan énergétique des flux radiatifs déduits des phénomènes d'absorption, de diffusion et d'émission spontanée du milieu impliquant une atténuation ou une intensification des énergies radiatives considérées. Pour un milieu « froid » et uniforme, les phénomènes d'émission propre du milieu peuvent être négligés et les propriétés radiatives sont identiques quelle que soit la position considérée. L'ETR en régime établi s'exprime dès lors grâce à la relation suivante [57] :

$$\nabla L(\lambda, \vec{r}, \vec{\Omega}) = -\beta(\lambda)L(\lambda, \vec{r}, \vec{\Omega}) + \frac{\sigma(\lambda)}{4\pi} \int_{4\pi} p_\lambda(\lambda, \vec{\Omega}', \vec{\Omega})L(\lambda, \vec{r}, \vec{\Omega}')d\vec{\Omega}' \quad (4.11)$$

avec  $L$  luminance ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}$ ),  $\beta$  coefficient d'extinction ( $\text{m}^{-1}$ ),  $\sigma$  coefficient de diffusion ( $\text{m}^{-1}$ ),  $p$  fonction de phase de diffusion,  $\lambda$  longueur d'onde (m),  $\vec{\Omega}$  vecteur de direction et  $\vec{r}$  vecteur de position. Le coefficient d'extinction réunit sous une même expression les interactions responsables de l'atténuation du flux radiatif, que sont les phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière. Il peut donc être défini de la manière suivante :

$$\beta(\lambda) = \alpha(\lambda) + \sigma(\lambda) \quad (4.12)$$

avec  $\alpha$  coefficient d'absorption ( $\text{m}^{-1}$ ). Seulement, la diffusion du flux radiatif n'a pas pour seule conséquence l'atténuation de ce flux. En effet, la redistribution de l'énergie par diffusion peut également contribuer à accentuer le flux radiatif adjacent se propageant dans une direction différente du flux initial. Pour décrire ce phénomène, on utilise la fonction de phase qui matérialise la probabilité de diffusion d'un flux radiatif dans le sens de la direction d'intérêt. Cette fonction de phase peut être normalisée selon l'expression suivante, bien qu'il existe différentes normalisations selon les auteurs [58] :

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p_\lambda(\Omega', \Omega)d\Omega' = 1 \quad (4.13)$$

La résolution directe de l'ETR reste toutefois extrêmement difficile compte tenu notamment d'une distribution angulaire potentiellement complexe de la fonction de phase ; seules certaines simplifications permettent par conséquent d'envisager une solution analytique. Il est ainsi courant d'approcher la solution exacte de l'équation de transport par une solution unidimensionnelle en considérant un milieu homogène diffusant la lumière de manière isotrope. Dans le cas d'un milieu optiquement épais, il est bien souvent possible de distinguer ces approches en deux cas bien particuliers :

- le milieu présente un comportement fortement absorbant, et la quantité d'énergie diffuse est donc faible au regard de l'énergie orientée dans une direction prépondérante. L'équation de Schwarzschild – aussi appelée approximation de 1<sup>er</sup> ordre – est la plus répandue pour résoudre ce cas de figure [46, 59] ;



- le milieu présente un comportement fortement diffusant, et le flux diffus peut donc être considéré comme parfaitement isotrope grâce aux nombreuses interactions au sein du milieu de propagation. L'approximation de la diffusion – aussi appelée approximation  $P_1$  – qui consiste à remplacer l'ETR par des polynômes de Legendre d'ordre limité [28, 58, 60], ou l'approximation de Rosseland qui intègre en outre un terme conducteur fortement non linéaire, sont dès lors utilisées.

Lorsque le milieu ne se distingue cependant pas par un comportement à forte dominante absorbante ou diffusante, il est alors nécessaire d'utiliser des méthodes numériques plus complexes. Parmi les plus courantes, on retrouve notamment la méthode des harmoniques sphériques – ou méthode  $P_N$  – qui n'est autre qu'un développement plus poussé des polynômes de Legendre utilisés dans le cas de l'approximation de la diffusion. La précision de cette approche dépend entre autres de l'ordre de la série de polynômes utilisé (une série de polynômes d'ordre infinie aboutirait à une solution théoriquement idéale). Le remplacement de l'ETR par un ensemble d'équations aux dérivées partielles est également à la base d'une autre approche dénommée méthode aux ordonnées discrètes – ou méthode  $S_N$ . Cette méthode repose sur la discrétisation de l'espace angulaire en plusieurs sous-volumes de dimension finie afin de résoudre l'équation de transfert dans chaque sous-ensemble ainsi créé. Moins répandue, la méthode zonale, basée sur un bilan énergétique entre différentes zones surfaciques et volumique au sein du milieu, demeure également une approche de référence. Enfin, la méthode de Monte-Carlo permet, par l'intermédiaire d'une approche stochastique, la résolution de l'ETR pour les cas les plus complexes. La démarche consiste à réaliser un grand nombre d'expériences probabilistes permettant de simuler le trajet d'une multitude de photons soumis à un nombre d'évènements pseudo aléatoires au sein du milieu ; ainsi, plus le nombre d'expériences réalisées est important, plus la méthode est précise.

Par l'intermédiaire d'une étroite collaboration menée avec J. Randrianalisoa (Université de Reims Champagne-Ardenne), ce travail présente des premiers résultats de caractérisation du transfert radiatif au sein des échantillons verre/époxy et verre/vinylester. Développé au cours de sa thèse [61] puis optimisé par la suite, l'algorithme de résolution employé pour résoudre l'ETR est basé sur la méthode des ordonnées discrètes et sur l'approximation de transport, qui consiste à remplacer la fonction de phase exacte par une fonction de phase approchée dite « linéaire isotrope ». Détaillée en Annexe B, cette simplification ainsi que le passage à un problème monodimensionnel permettent de réécrire l'équation (4.11) sous la forme suivante faisant intervenir les propriétés radiatives du milieu sous l'approximation de transport [62, 63] :

$$\mu \frac{dI(\lambda, z, \mu)}{dz} = -\beta^{tr}(\lambda)I(\lambda, z, \mu) + \frac{\sigma^{tr}(\lambda)}{2} \int_{-1}^1 I(\lambda, z, \mu') d\mu' \quad (4.14)$$

avec  $I$  flux radiatif ( $W \cdot m^{-2}$ ),  $\beta^{tr}$  et  $\sigma^{tr}$  coefficients d'extinction et de diffusion sous l'approximation de transport ( $m^{-1}$ ) et  $\mu$  cosinus de l'angle entre la direction de propagation du flux radiatif et l'axe de référence  $z$  du système ( $\mu = \cos\theta$ ).

La résolution de l'ETR sous cette nouvelle forme permet d'évaluer numériquement la réflectance et la transmittance hémisphériques effectives du milieu, soit les grandeurs spectrales destinées à être comparées aux données mesurées à l'aide du spectromètre équipé de la sphère intégrante.

### 4.4.3 Mesures spectrométriques

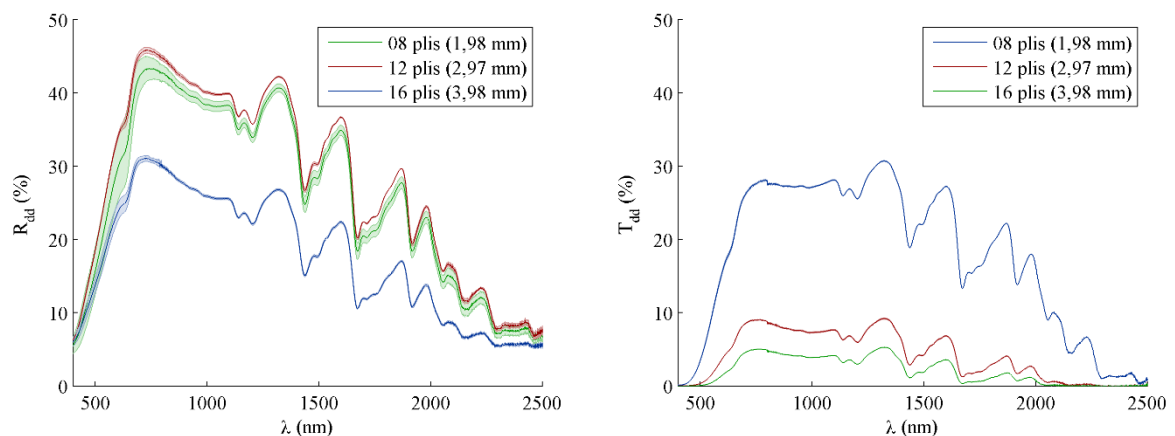
Le spectrophotomètre Agilent Cary 7000 équipé d'une sphère intégrante dédiée (configuration présentée au Paragraphe 3.3.1.2.2) a été utilisé pour réaliser les mesures de réflectance et de transmittance hémisphériques. Les échantillons caractérisés sont les suivants :

- 3 stratifiés de verre/époxy d'épaisseur de 8, 12 et 16 plis (1,98, 2,97 et 3,98 mm) ;
- 13 stratifiés de verre/vinylester, dont les caractéristiques sont détaillées au sein du tableau ci-dessous (valeurs moyennes en raison d'une irrégularité de surface importante).

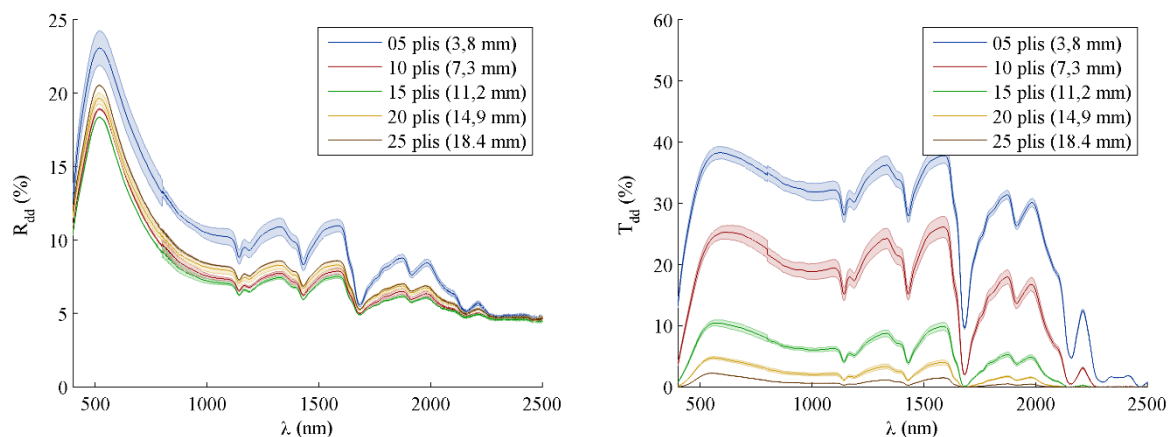
Nombre de plis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	
$h$ (mm)	0,98	1,70	2,35	3,10	3,80	4,60	5,20	5,85	6,70	7,25	11,2	14,9	18,4	
Stats	$\sigma$ (mm)	0,04	0,05	0,10	0,07	0,04	0,22	0,16	0,05	0,14	0,15	0,59	0,55	0,21
	CV (%)	3,61	2,27	4,14	2,29	0,89	5,01	3,08	0,66	2,07	2,10	5,09	3,51	1,14

#### 4.2 Épaisseur moyenne des stratifiés de verre/vinylester en fonction du nombre de plis

Bien que ce travail se concentre sur l'étude du verre/époxy, la quantité plus importante d'échantillons de verre/vinylester d'épaisseur variable permet une analyse plus fine de la réponse optique du milieu en fonction de sa dimension le long de l'axe de propagation du faisceau. Une certaine prudence est toutefois de mise : la qualité de ces derniers échantillons est moindre, et ils présentent des caractéristiques différentes du verre/époxy pouvant expliquer une certaine variation du comportement d'un point de vue optique (qualité de surface, homogénéité, etc.).



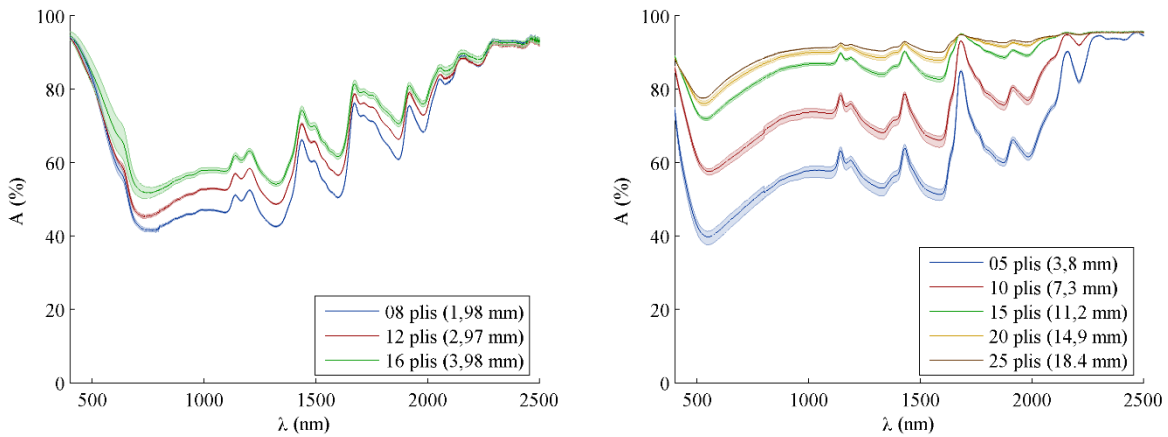
#### 4.18 Verre/époxy : réflectance hémisphérique (gauche) et transmittance hémisphérique (droite)



#### 4.19 Verre/vinylester : réflectance hémisphérique (gauche) et transmittance hémisphérique (droite)

Les figures 4.18 et 4.19 montrent la réflectance et la transmittance hémisphériques des échantillons de verre/époxy (trois épaisseurs) et de verre/vinylester (cinq épaisseurs uniquement afin de faciliter la lecture du tracé) en fonction de la longueur d'onde. La structure périodique des échantillons dans le plan engendre une excellente reproductibilité des mesures, même si le taux de réflexion est parfois sensible à l'orientation de l'échantillon (faisceau de mesure incident en face avant ou arrière).

Au regard des épaisseurs considérées, le stratifié de verre/époxy réfléchit de manière générale une quantité de lumière plus importante que le verre/vinylester, qui apparaît comme un matériau plus transparent. Ce phénomène explique les barres d'erreurs plus importantes pour les mesures de réflectance hémisphérique. Comme pour d'autres matériaux composites à renforts fibreux [64, 65], la transmittance des stratifiés de fibres de verre à base époxy ou vinylester chute de manière équivalente sur la totalité du spectre lorsque l'épaisseur des échantillons augmente. Au contraire, la réflectance évolue quant à elle de manière plus irrégulière : elle croît jusqu'à atteindre une valeur maximale dans le cas du verre/époxy, tandis qu'elle chute entre 1 et 15 plis puis repart à la hausse dans le cas du verre/vinylester. Ces observations sont notamment visibles sur la figure 4.21 qui retrace l'évolution de la réflectance et de la transmittance hémisphériques à 1070 nm en fonction de l'épaisseur de chacun de ces deux matériaux.

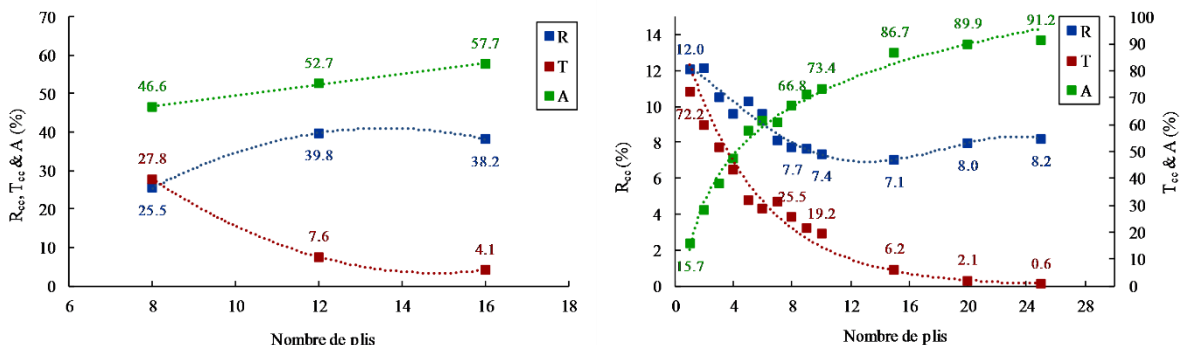


**4.20 Absorbance des stratifiés : verre/époxy (gauche) et verre/vinylester (droite)**

En l'absence de phénomène d'émission propre (rayonnement thermique, fluorescence, etc.), il est possible de considérer que toute l'énergie lumineuse qui n'a pas été réfléchi ou transmise suite à l'interaction du faisceau de mesure avec le milieu a été absorbée par ce dernier. L'absorbance de chaque spécimen peut donc être calculée grâce à la relation suivante :

$$A(\lambda) = 1 - R_{dd}(\lambda) - T_{dd}(\lambda) \quad (4.15)$$

avec  $A$  absorbance du milieu. L'absorbance de chaque échantillon en fonction de la longueur d'onde est tracée sur la figure 4.20. On retrouve un comportement global marqué par des pics d'absorption similaires à ceux observés lors de l'étude de chaque résine : en présence de fibres de verre transparentes sur le domaine étudié, les propriétés spectrales du matériau composite sont donc principalement dictées par les caractéristiques optiques intrinsèques de la résine organique.

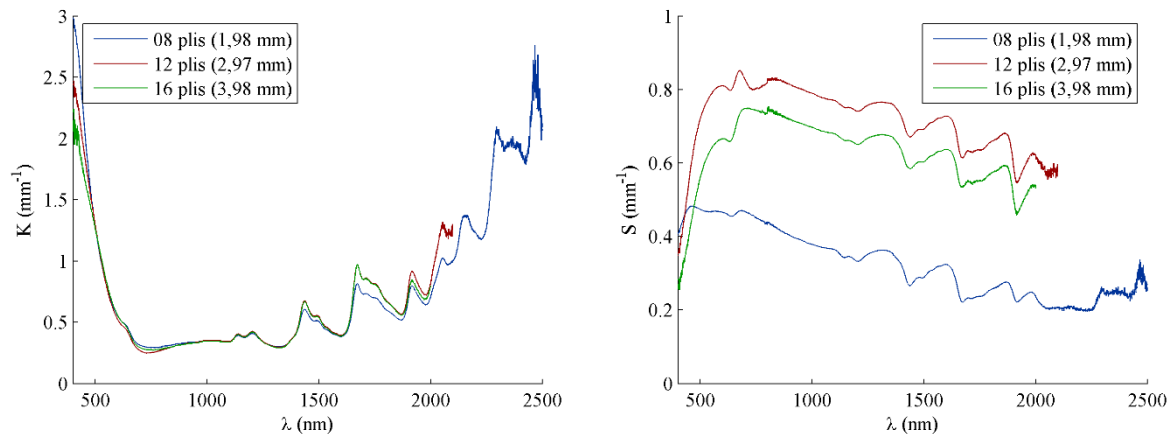


**4.21 Réponse optique à 1070 nm des stratifiés : verre/époxy (gauche) et verre/vinylester (droite)**

#### 4.4.4 Évaluation des propriétés optiques équivalentes

##### 4.4.4.1 Méthode de Kubelka-Munk

Une méthode inverse d'indentification est mise en place afin de déterminer les coefficients d'absorption et de diffusion inclus au sein de la théorie de Kubelka-Munk à partir des données spectroradiométriques obtenues expérimentalement. De la même manière que pour l'algorithme développé au Paragraphe 4.3.4 afin d'identifier les propriétés optiques d'un matériau purement absorbant, le script est ici basé sur deux algorithmes d'identification de Levenberg-Marquardt consécutifs permettant de réduire successivement l'écart relatif entre les valeurs expérimentales et théoriques. Le calcul s'interrompt lorsqu'un critère de convergence est atteint, à savoir lorsque les valeurs numériques itératives se stabilisent.



**4.22 Propriétés optiques du verre/époxy associées à la théorie de Kubelka-Munk  
coefficient d'absorption (gauche) et coefficient de diffusion (droite)**

On peut voir sur les figures ci-dessus les coefficients de Kubelka-Munk ainsi obtenus pour les échantillons de verre/époxy de trois épaisseurs différentes sur la quasi-totalité du domaine spectral étudié ; les spécimens 12 et 16 plis sont en effet trop épais – et donc trop opaques – pour obtenir une mesure rigoureuse des propriétés optiques au-delà de 2000 nm. Les résultats sont par ailleurs en accord avec le peu d'études comparatives sur le même sujet [1, 41, 51]. Tandis que le coefficient d'absorption mesuré en fonction de la longueur d'onde est identique quelle que soit l'épaisseur utilisée du matériau, l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion obtenus à partir des échantillons de chaque épaisseur varie, bien que leur tendance spectrale soit similaire. Cette discordance peut provenir d'une utilisation erronée du modèle de Kubelka-Munk qui, rappelons-le, ne prend ici en compte ni la nature collimatée du flux incident – hypothèse fondamentale de la théorie, ni les réflexions de surface en face avant et en face arrière de l'échantillon. Les propriétés optiques équivalentes à 1070 nm pour chaque matériau et pour chaque épaisseur sont récapitulées au sein du tableau 4.3.

##### 4.4.4.2 Méthode basée sur l'ETR

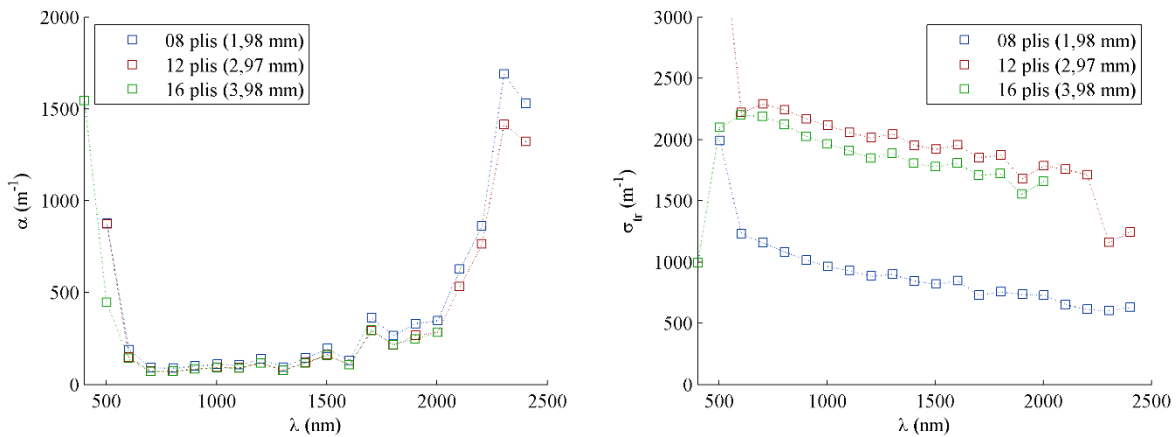
Une méthode d'identification basée sur un algorithme d'identification de Gauss-Newton est utilisée afin de mesurer les propriétés optiques de chaque matériau en fonction de la longueur d'onde. En reproduisant les conditions expérimentales au sein du modèle (épaisseur de l'échantillon, indice de réfraction du polymère et angle d'incidence du faisceau de mesure), l'algorithme itératif converge vers une solution permettant de minimiser les écarts quadratiques entre les données expérimentales – exposant *exp* dans l'expression (4.16) – et les résultats numériques – exposant *th* dans l'expression (4.16). Les propriétés optiques sont donc obtenues lorsque la fonction d'identification suivante est minimale :

$$F(\lambda) = [R_{dd}^{th}(\lambda) - R_{dd}^{exp}(\lambda)]^2 + [T_{dd}^{th}(\lambda) - T_{dd}^{exp}(\lambda)]^2 \quad (4.16)$$

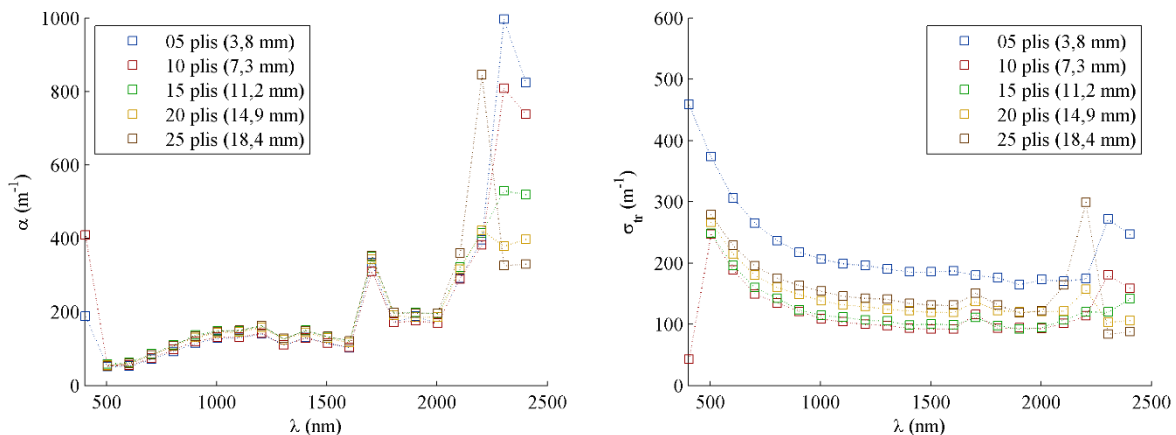
En première approche, l'indice de réfraction du polymère qui gouverne les réflexions de surface aux frontières du système prendra une valeur constante de 1,5, la sensibilité des résultats numériques à ce paramètre étant quoi qu'il arrive extrêmement faible. Comme le veut la méthode des ordonnées discrètes, l'espace angulaire est ensuite divisé en plusieurs sous-ensembles. Nous travaillerons ici avec trois sous espaces symétriques par rapport à l'axe de référence  $z$  délimités par un angle critique de  $60^\circ$  ( $\mu_c = 0,5$ ) et pour lesquels le schéma de quadrature suivant est utilisé :

- $-1 < \mu < -\mu_c$  : quadrature de Gauss d'ordre élevé (10 points) ;
- $-\mu_c < \mu < \mu_c$  : quadrature de Gauss d'ordre élevé (20 points) ;
- $\mu_c < \mu < 1$  : quadrature de Gauss d'ordre élevé (10 points).

On obtient ainsi un espace angulaire subdivisé en 60 sous-ensembles (la procédure afin de déterminer les points de quadrature [66] ne sera pas détaillée ici). L'évolution spectrale du coefficient d'absorption et du coefficient de diffusion (exprimé sous l'approximation de transport) des échantillons de verre/époxy et de verre/vinylester est respectivement tracée tous les 100 nm sur les figures 4.23 et 4.24. Lorsque l'opacité des échantillons n'est pas trop importante, ces grandeurs ont pu être identifiées par la méthode inverse décrite ci-dessus en partant de propriétés radiatives initiales arbitraires. À l'inverse, une amplitude trop faible du signal transmis empêche toute détermination précise : dans ce cas-là ( $\lambda < 500$  nm pour le verre/époxy par exemple), les données ne sont pas affichées.



**4.23 Propriétés radiatives du verre/époxy associées à l'ETR**  
**coefficient d'absorption (gauche) et coefficient de diffusion (droite)**



**4.24 Propriétés radiatives du verre/vinylester associées à l'ETR**  
**coefficient d'absorption (gauche) et coefficient de diffusion (droite)**

Les valeurs des coefficients d'absorption obtenue pour chaque matériau sont relativement homogènes quelle que soit l'épaisseur des échantillons utilisés pour la mesure. À l'inverse, les valeurs des coefficients de diffusion varient en termes d'ordre de grandeur entre les échantillons fins et les échantillons plus épais. Cette disparité peut s'expliquer par des matériaux dont la morphologie diffère quelque peu puisque les conditions de mise en œuvre (température, pression, etc.) peuvent varier en fonction de l'épaisseur du produit fini. Il est également possible que la diffusion soit anisotrope, ce qui aurait notamment des répercussions sur la mesure des échantillons fins [67] car les interactions de diffusion plus nombreuses au sein des échantillons épais auraient tendance à amoindrir ce phénomène (même à une distance faible de la face illuminée). Enfin, la rugosité de surface, non prise en compte dans le modèle actuel, peut également avoir une influence plus importante sur le comportement optique du milieu lorsque l'épaisseur des échantillons est faible.

Matériau	Epaisseur	Kubelka-Munk		ETR (valeurs interpolées)	
		$K$ ( $m^{-1}$ )	$S$ ( $m^{-1}$ )	$\alpha$ ( $m^{-1}$ )	$\sigma^r$ ( $m^{-1}$ )
Verre/époxy	08 plis (1,96 mm)	347,3	367,9	108,6	942
	12 plis (2,97 mm)	343,4	774,1	92,4	2078
	16 plis (3,98 mm)	341,1	683,6	90,9	1928
Verre/vinylester	05 plis (3,80 mm)			129,5	201,8
	10 plis (7,25 mm)			132,4	105,9
	15 plis (11,2 mm)			149,4	112,6
	20 plis (14,9 mm)			145,2	134,1
	25 plis (18,4 mm)			149,5	148,5

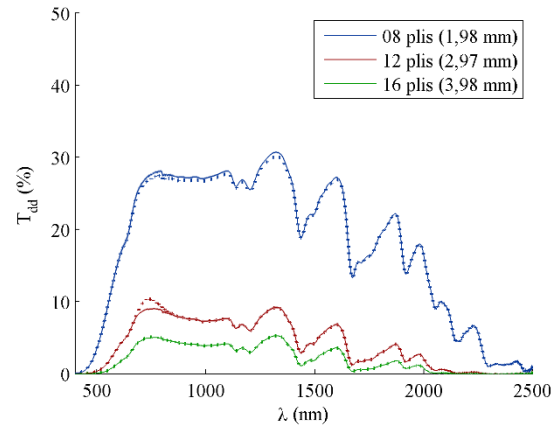
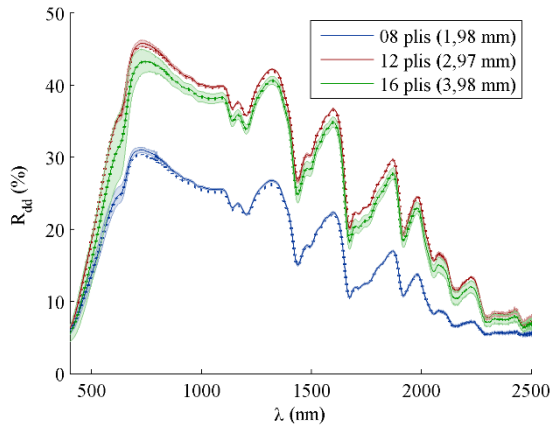
### 4.3 Propriétés optiques équivalentes du verre/époxy et du verre/vinylester à 1070 nm

Les coefficients de diffusion du verre/époxy et du verre/vinylester exhibent toutefois une tendance spectrale similaire quelles que soient les épaisseurs concernées. Dans le détail, le coefficient d'absorption du verre/époxy chute brutalement dans le visible lorsque la longueur d'onde augmente, traduisant le passage d'un comportement opaque dans l'ultraviolet à un comportement semi transparent à l'approche du domaine infrarouge. Il est ensuite globalement constant dans le proche infrarouge malgré quelques pics aux longueurs d'ondes d'absorption du matériau, puis augmente à nouveau à partir de 2000 nm. Le coefficient de diffusion reste quant à lui plutôt stable malgré une légère baisse constante tout au long du domaine spectral étudié (les valeurs disparates peuvent s'expliquer par un bruit trop important sur les signaux de mesure). Les coefficients d'absorption et de diffusion du verre/vinylester évoluent de manière comparable, bien qu'ils prennent de valeurs globalement plus faibles traduisant une extinction moins marquée du flux radiatif au sein du matériau. Les propriétés radiatives de l'ETR à 1070 nm propre à chaque épaisseur de chaque matériau sont répertoriées au sein du tableau 4.3.

## 4.4.5 Modélisation du comportement optique

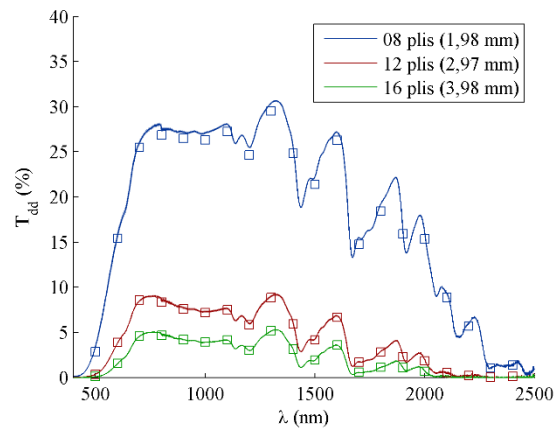
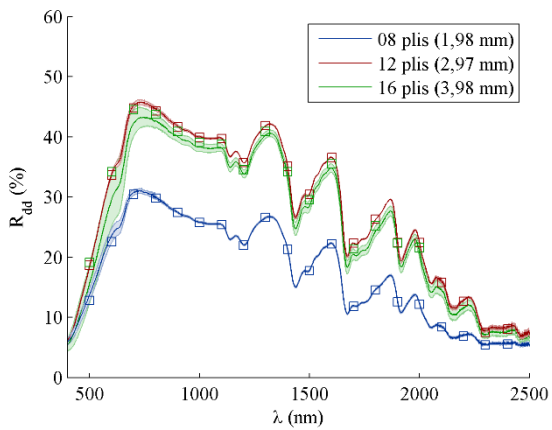
### 4.4.5.1 Modèle de Kubelka-Munk

Les données théoriques de réflectance et de transmittance hémisphériques issues du modèle de Kubelka-Munk pour les trois épaisseurs de verre/époxy sont visibles sur la figure 4.25. Les propriétés optiques équivalentes utilisées sont propres à chaque épaisseur. La théorie de Kubelka-Munk est en mesure de reproduire avec précision la fraction du flux radiatif réfléchi et transmis par le milieu semi transparent et diffusant. L'erreur relative est très faible excepté pour le taux de transmission des échantillons 12 plis entre 600 et 800 nm.

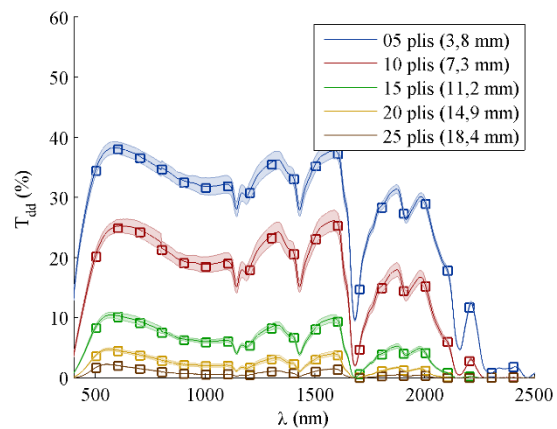
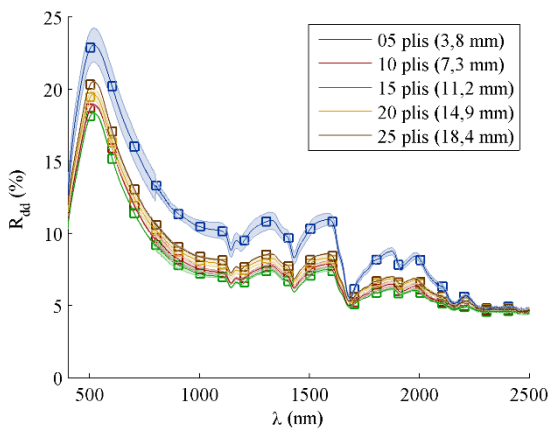


**4.25 Données expérimentales (—) versus théorie de Kubelka-Munk (---) pour le verre/époxy réflectance hémisphérique (gauche) et transmittance hémisphérique (droite)**

#### 4.4.5.2 Modèle basé sur l'ETR



**4.26 Données expérimentales (—) versus modèle ETR (□) pour le verre/époxy réflectance hémisphérique (gauche) et transmittance hémisphérique (droite)**



**4.27 Données expérimentales (—) versus modèle ETR (□) pour le verre/vinylester réflectance hémisphérique (gauche) et transmittance hémisphérique (droite)**

Les données de modélisation par l'ETR de la réflectance et de transmittance hémisphérique des échantillons verre/époxy et verre/vinylester de différentes épaisseurs sont visibles sur les figures 4.26 et 4.27, respectivement (échantillonnage tous les 100 nm). Les coefficients d'absorption et de diffusion utilisés varient en fonction de l'épaisseur et sont propres à chaque échantillon caractérisé. L'équation de transport résolue par la méthode des ordonnées discrètes délivre d'excellents résultats numériques très proches des valeurs expérimentales mesurées. L'erreur relative pour la totalité des mesures réalisées est inférieure à 2 % pour les données de réflectance et à 5 % pour les données de transmittance. Le modèle sous-estime toutefois de quelques pourcents la transmittance des échantillons de verre/époxy 8 plis lorsque ces derniers présentent une transparence importante. Il en va de même pour la réflectance des échantillons de verre/époxy 16 plis sur une bande spectrale similaire (entre 600 et 1700 nm).

## 4.5 Conclusion

L'analyse du couplage optique entre un faisceau de lumière collimatée et un matériau composite semi transparent n'est pas chose aisée, notamment en raison de la nature hétérogène de la cible composée d'une résine polymère et de fibres de verre. Nous avons donc fait le choix de commencer par l'analyse de la matrice isolée de tout renfort, puis de poursuivre avec l'étude du stratifié au comportement diffusant.

Une méthode inverse d'identification basée sur un modèle radiatif à deux flux collimatés a été développée afin de caractériser les propriétés optiques du polymère au comportement purement absorbant. Le modèle monodimensionnel repose sur la loi de Beer-Lambert et les réflexions de Fresnel aux interfaces et délivre des valeurs de réflectance et de transmittance en fonction du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction du milieu, mais aussi de l'épaisseur de l'échantillon ou de l'angle d'incidence et de la polarisation du faisceau de mesure. Par convergence, il est ensuite possible d'obtenir les propriétés optiques de la résine en faisant correspondre les données théoriques aux résultats expérimentaux obtenus grâce au spectromètre ; quelques itérations suffisent ainsi pour obtenir une similitude quasi parfaite sur la totalité du domaine spectral étudié (400 – 2500 nm). L'examen des résultats soulignent certains points communs entre les deux résines étudiées (époxy et vinylester) : elles exhibent en effet des pics d'absorption comparables, tandis que leurs indices de réfraction prennent des valeurs quasi identiques entre 1,5 et 1,6 dans le visible et le proche infrarouge.

Les travaux se sont ensuite portés sur l'étude de la propagation d'un flux radiatif au sein d'un milieu semi transparent diffusant. Un premier modèle prenant en compte la présence de deux flux opposés parfaitement diffus et isotropes a été élaboré ; également appelée théorie de Kubelka-Munk, cette approche ne repose pas sur des paramètres physiques mais sur deux propriétés équivalentes que sont le coefficient d'absorption et le coefficient de diffusion du milieu homogénéisé. Un algorithme d'identification a été créé pour identifier ces coefficients par ajustement des résultats théoriques aux données expérimentales recueillies à l'aide du spectromètre équipé d'une sphère intégrante. La corrélation entre le modèle et les mesures est excellente, mais les coefficients de Kubelka-Munk ainsi obtenus sont dépendants de l'épaisseur des échantillons pour un même matériau étudié. Cette disparité peut s'expliquer par l'utilisation d'une théorie pas forcément adaptée au problème concerné : en effet, la théorie de Kubelka-Munk telle qu'elle a été développée au cours de ce travail ne tient compte ni de la nature collimatée du flux incident, ni des réflexions de surface. Un modèle plus avancé a alors été envisagé : basé sur l'équation de transfert radiatif résolue par la méthode des ordonnées discrètes, il permet grâce à l'utilisation d'approximations numériques de prendre en compte une multitude d'hypothèses. L'identification des propriétés radiatives du milieu (coefficient d'absorption et coefficient de diffusion sous l'approximation de transport) est réalisée par une méthode de Gauss-Newton qui converge vers une solution optimale au fur et à mesure que les écarts entre le modèle et les mesures se réduisent : la réponse spectrale est ainsi fidèlement reproduite pour chaque épaisseur de chaque matériau étudié, bien qu'une certaine divergence existe toujours au niveau du coefficient de diffusion des échantillons en fonction de l'épaisseur caractérisée.



La question suivante se pose alors : les échantillons d'un même matériau mais d'épaisseur différente sont-ils réellement strictement identiques ? En effet, les conditions de mise en œuvre – gradient de température, contraintes mécaniques, etc. – peuvent varier en fonction des dimensions du produit et des plaques fabriquées : malgré des « ingrédients » identiques, le processus de réticulation et donc les propriétés finales du système peuvent être affectés. En outre, les écarts constatés lorsque les échantillons sont plus fins pourraient aussi relever d'une épaisseur trop faible pour assurer une diffusion isotrope au sein de la structure. L'utilisation d'une fonction de phase non isotrope est alors indispensable, mais cette dernière est très difficile à identifier expérimentalement. Malgré ces dernières interrogations, la précision de l'analyse atteinte au cours de ce travail est très satisfaisante ; les résultats obtenus fournissent en effet une quantité non négligeable d'informations précieuses aux études portant sur le couplage optique d'un flux laser avec un stratifié.

- [1] Boley, C. D. & Rubenchik, A. M. Modeling of laser interactions with composite materials. *Applied Optics*. Mai 2013. Vol. 52, n° 14.
- [2] Pascual, C., De Castro, J., Kostro, A., Schueler, A., Vassilopoulos, A. P. & Keller, T. Diffuse light transmittance of glass fiber-reinforced polymer laminates for multifunctional load-bearing structures. *Journal of Composite Materials*. 2013. Vol. 48, n° 29, pp. 3621-3636.
- [3] Cosson, B., Deléglise, M. & Knapp, W. Numerical analysis of thermoplastic composites laser welding using ray tracing method. *Composites: Part B*. 2015. Vol. 68, pp. 85-91.
- [4] Akué Asséko, A. C., Cosson, B., Deléglise, M., Schmidt, F., Le Maoult, Y. & Lafranche, E. Analytical and numerical modeling of light scattering in composite transmission laser welding process. *International Journal of Material Forming*. 2013. Vol. 8, n° 1, pp. 127-135.
- [5] Akué Asséko, A. C. *Modélisation du procédé de soudage laser des composites thermoplastiques*. Lille : Université de Lille, 2014.
- [6] Ilie, M., Kneip, J. C., Matteï, S., Nichici, A., Roze, C. & Girasole, T. Laser beam scattering effects in non-absorbent inhomogeneous polymers. *Optics and Lasers in Engineering*. 2007. Vol. 45, pp. 405-412.
- [7] Ahmed, E. M., Barrera, F. J., Early, E. A., Denton, M. L., Clark, C. D. & Sardar, D. K. Maxwell's equations-based dynamic laser-tissue interaction model. *Computers in Biology and Medicine*. 2013. Vol. 43, pp. 2278-2286.
- [8] Lee, W. I. & Springer, G. S. Interaction of electromagnetic radiation with organic matrix composites. *Journal of Composite Materials*. Juillet 1984. Vol. 18, pp. 357-386.
- [9] Simmons, E. L. Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories. *Applied Optics*. Juin 1975. Vol. 14, n° 6, pp. 1380-1386.
- [10] Philips-Invernizzi, B., Dupont, D. & Cazé, C. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. *Optical Engineering*. Juin 2001. Vol. 40, n° 6, pp. 1082-1092.
- [11] Schuster, A. Radiation through a foggy atmosphere. *Astrophysical Journal*. Janvier 1905. Vol. 21, pp. 1-22.
- [12] Gurevic, M. Über eine rationelle Klassifikation der lichtstreuenden Medien - flache Schicht von lichtstreuenden Teilchen in Vakuum. *Physikalische Zeitschrift*. 1930. Vol. 31, pp. 753-763.
- [13] Duntley, S. Q. The optical properties of diffusing materials. *Journal of the Optical Society of America*. Février 1942. Vol. 32, n° 2, pp. 61-70.
- [14] Kubelka, P. & Munk, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik*. 1931. Vol. 12, pp. 593-601.
- [15] Kubelka, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. *Journal of the Optical Society of America*. Mai 1948. Vol. 38, n° 5, pp. 448-457.
- [16] Saunderson, J. L. Calculation of the color of pigmented plastics. *Journal of the Optical Society of America*. Décembre 1942. Vol. 32, pp. 727-736.
- [17] Kubelka, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part II: nonhomogeneous layers. *Journal of the Optical Society of America*. Avril 1954. Vol. 44, n° 4, pp. 330-335.
- [18] Mandelis, A. & Grossman, J. P. Perturbation theoretical approach to the generalized Kubelka-Munk problem in nonhomogeneous optical media. *Applied Spectroscopy*. 1992. Vol. 46, n° 5, pp. 737-745.
- [19] Yang, L., Kruse, B. & Miklavcic, S. J. Revised Kubelka-Munk theory II. Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media. *Journal of the Optical Society of America*. Octobre 2004. Vol. 21, n° 10, pp. 1942-1952.
- [20] Maheu, B., Letoulouzan, J. N. & Gouesbet, G. Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of Lorenz-Mie parameters. *Applied Optics*. Octobre 1984. Vol. 23, n° 19, pp. 3353-3362.
- [21] Latimer, P. & Noh, S. J. Light propagation in moderately dense particle systems: a reexamination of the Kubelka-Munk theory. *Applied Optics*. Février 1987. Vol. 26, n° 3, pp. 514-523.
- [22] Vargas, W. E. Generalized four-flux radiative transfer model. *Applied Optics*. Mai 1998. Vol. 37, n° 13, pp. 2615-2623.
- [23] Simonot, L., Hersch, R. D., Hébert, M. & Mazauric, S. Multilayer four-flux matrix model accounting for directional-diffuse light

- transfers. *Applied Optics*. Janvier 2016. Vol. 55, n° 1, pp. 27-37.
- [24] De La Hoz, E., De La Osa, R. A., Ortiz, D., Saiz, J. M., Moreno, F. & Gonzalez, F. Physically meaningful Monte Carlo approach to the four-flux solution of a dense multilayered system. *Journal of the Optical Society of America*. Février 2019. Vol. 36, n° 2, pp. 292-304.
- [25] Chandrasekhar, S. *Radiative Transfer*. Dover Publications, 1960. ISBN 978-0-486-60590-6.
- [26] Mudgett, P. S. & Richards, L. W. Multiple scattering calculations for technology. *Applied Optics*. Juillet 1971. Vol. 10, n° 7, pp. 1485-1502.
- [27] Welch, A. J., Yoon, G. & Van Gemert, M. J. C. Practical models for light distribution in laser-irradiated tissue. *Lasers in Surgery and Medicine*. 1987. Vol. 6, pp. 488-493.
- [28] Alerstam, E. *Optical spectroscopy of turbid media: time-domain measurements and accelerated Monte-Carlo modelling*. Lund : Lund University, 2011.
- [29] Hohmann, M., Devrient, M., Klämpfl, F., Roth, S. & Schmidt, M. Simulation of light propagation within glass fiber filled thermoplastics for Laser transmission welding. *Physics Procedia*. 2014. Vol. 56, pp. 1198-1207.
- [30] Hohmann, A., El Maklizi, A., Foschum, F., Voit, F., Bergmann, F., Simon, E., Reitzle, D. & Kienle, A. Optics of carbon fiber-reinforced plastics - A theoretical and experimental study. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. 2016. Vol. 180, pp. 70-76.
- [31] Nussbaumer, R. J., Halter, M., Tervoort, T., Caseri, W. R. & Smith, P. A simple method for the determination of refractive indices of (rough) transparent solids. *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 40, pp. 575-582.
- [32] Zvyagin, A. V., Silva, K. K. M. B. D., Alexandrov, S. A., Hillman, T. R. & Armstrong, J. J. Refractive index tomography of turbid media by bifocal optical coherence refractometry. *Optics Express*. 2003. Vol. 11, n° 25, pp. 3503-3517.
- [33] Al-Ani, S. K. Methods of determining the refractive index of thin solid films (Article review). *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 4, n° 1, pp. 17-23.
- [34] Sin, Y. K., Ibrahim, K., Kok, Y. P., Abdul Aziz, A. & Lim, K. P. Film thickness determination by Matlab assisted ellipsometry. *Solid State Science and Technology*. 2005. Vol. 13, n° 1, pp. 143-150.
- [35] Wrobel, M. S., Popov, A. P., Bykov, A. V., Kinnunen, M., Jedrzejewska-Szczerska, M. & Tuchin, V. V. Measurements of fundamental properties of homogeneous tissue phantoms. *Journal of Biomedical Optics*. Avril 2015. Vol. 20, n° 4, pp. 045004-1 045004-10.
- [36] Volkova, E. A. & Etsina, A. L. Measurement of the refractive index of solids by multiple-beam interferometry. *Izmeritel'naya Tekhnika*. Février 1979. N° 2, pp. 20-21.
- [37] Choi, H. J., Lim, H. H., Moon, H. S., Eom, T. B., Ju, J. J. & Cha, M. Measurement of refractive index and thickness of transparent plate by dual-wavelength interference. *Optics Express*. Avril 2010. Vol. 18, n° 9, pp. 9.
- [38] Tikhonravov, A. V., Amotchkina, T. V., Trubetskov, M. K., Francis, R. J., Janicki, V., Sancho-Parramon, J., Zorc, H. & Pervak, V. Optical characterization and reverse engineering based on multiangle spectroscopy. *Applied Optics*. Janvier 2012. Vol. 51, n° 2, pp. 245-254.
- [39] Kozlova, N. S., Buzanov, O. A., Kasimova, V. M., Kozlova, A. P. & Zabelina, E. V. Optical characteristics of single crystal Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Ce. *Modern Electronic Materials*. Mai 2018. Vol. 4, n° 1, pp. 7-12.
- [40] Trotignon, J. P., Verdu, J., Dobracginsky, A. & Piperaud, M. *Précis de matières plastiques : structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*. Nathan. 2006.
- [41] Wu, S. S., Boley, C. D., Florando, J. N., LeBlanc, M. M., Lowdermilk, W. H., Rubenchik, A. M. & Stanley, J. R. LLNL-TR-608235: *Deep penetration in aerospace composite materials using near-infrared laser radiation*. Lawrence Livermore National Laboratory, 2012.
- [42] Etienne, S. & David, L. *Introduction à la physique des polymères*. Dunod, 2012. ISBN 978-2-10-058167-2.
- [43] Stokes-Griffin, C. M. & Compston, P. Optical characterisation and modelling for oblique near-infrared laser heating of carbon

- fibre reinforced thermoplastic composites. *Optics and Lasers in Engineering*. 2015. Vol. 72, pp. 1-11.
- [44] Klier, K. Absorption and scattering in plane parallel turbid media. *Journal of the Optical Society of America*. Juillet 1972. Vol. 62, n° 7, pp. 882-885.
- [45] Gate, L. F. Comparison of the photon diffusion model and Kubelka-Munk equation with the exact solution of the radiative transport equation. *Applied Optics*. Février 1974. Vol. 13, n° 2, pp. 236-238.
- [46] Ishimaru, A. *Wave propagation and scattering in random media*. Wiley-IEEE Press, 1999. ISBN 978-0-7803-4717-5.
- [47] Thennadil, S. N. Relationship between the Kubelka-Munk scattering and radiative transfer coefficients. *Journal of the Optical Society of America*. 2008. Vol. 25, n° 7, pp. 1480-1485.
- [48] Roy, A., Ramasubramaniam, R. & Gaonkar, H. A. Empirical relationship between Kubelka-Munk and radiative transfer coefficients for extracting optical parameters of tissues in diffusive and nondiffusive regimes. *Journal of Biomedical Optics*. Novembre 2012. Vol. 17, n° 11, pp. 115006- 1 115006-7.
- [49] Richmond, J. C. Relation of emittance to other optical properties. *Journal of Research of the Nationale Bureau of Standards - C. Engineering and Instrumentation*. 1963. Vol. 67C, n° 3, pp. 217-226.
- [50] Atherton, E. The relation of the reflectance of dyed fabrics to dye concentration and the instrumental approach to color matching. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 1955. Vol. 71, n° 7, pp. 389-398.
- [51] Chirdon, W. M., O'Brien, W. J. & Robertson, R. E. Diffuse reflectance of short-fiber-reinforced composites aligned by an electric field. *Dental Materials*. 2006. Vol. 22, pp. 57-62.
- [52] Li, R., Ma, X., Liang, S., Sa, Y., Jiang, T. & Wang, Y. Optical properties of enamel and translucent composites by diffuse reflectance measurements. *Journal of Dentistry*. 2012. Vol. 40S, pp. e40-e47.
- [53] Mikhail, S. S., Azer, S. S. & Johnston, W. M. Accuracy of Kubelka-Munk reflectance theory for dental resin composite material. *Dental Materials*. 2012. Vol. 28, pp. 729-735.
- [54] Vargas, W. E. & Niklasson, G. A. Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory. *Applied Optics*. Août 1997. Vol. 36, n° 22, pp. 5580-5586.
- [55] Murphy, A. B. Modified Kubelka-Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Août 2006. Vol. 39, pp. 3571-3581.
- [56] Molenaar, R., Ten Bosch, J. J. & Zijp, J. R. Determination of Kubelka-Munk scattering and absorption coefficients by diffuse illumination. *Applied Optics*. Avril 1999. Vol. 38, n° 10, pp. 2068-2077.
- [57] Ishimaru, A. Diffusion of light in turbid material. *Applied Optics*. Juin 1989. Vol. 28, n° 12, pp. 2210-2215.
- [58] Carminati, R. Introduction aux transferts radiatifs. *Micro et Nanothermique*. CNRS Editions, 2007.
- [59] Modest, M. F. *Radiative Heat Transfer*. 2nd. Academic Press, 2003. ISBN 978-0-12-503163-9.
- [60] Jacques, S. L. & Pogue, B. W. Tutorial on diffuse light transport. *Journal of Biomedical Optics*. Août 2008. Vol. 13, n° 4, pp. 041302.
- [61] Randrianalisoa, J. *Transfert thermique par rayonnement et conduction dans les matériaux poreux micro et nanostructurés. Analogie transfert de phonons et photons*. Lyon : INSA, 2006.
- [62] Dombrovsky, L. A., Baillis, D. & Randrianalisoa, J. Some physical models used to identify and analyze infrared radiative of semi-transparent dispersed materials. *Journal of Spectroscopy and Dynamics*. 2011. Vol. 1, n° 7, pp. 1-20.
- [63] Ganesan, K., Randrianalisoa, J. & Lipinski, W. Effect of morphology on spectral radiative properties of three-dimensionally ordered macroporous ceria packed bed. *Journal of Heat Transfer*. Décembre 2013. Vol. 135, pp. 122701- 1 122701-8.
- [64] Akué Asséko, A. C., Cosson, B., Schmidt, F., Le Maoult, Y. & Lafranche, E. Laser transmission welding of composites - Part A: Thermo-physical and optical characterization of materials. *Infrared Physics & Technology*. 2015. Vol. 72, pp. 293-299.
- [65] Xu, X. F., Bates, P. J. & Zak, G. Effect of glass fiber and crystallinity on light transmission during laser transmission welding

of thermoplastics. *Optics & Laser Technology*. 2015. Vol. 69, pp. 133-139.

[66] Randrianalisoa, J., Baillis, D. & Pilon, L. Improved inverse method for radiative characteristics of closed-cell absorbing porous media. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. Décembre 2006. Vol. 20, n° 4, pp. 871-883.

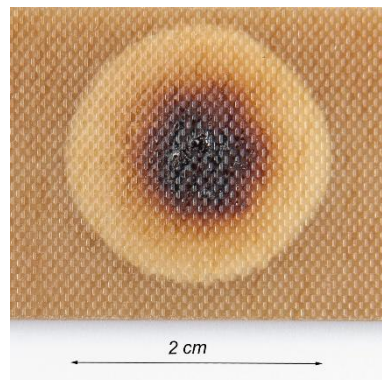
[67] Dombrovsky, L. A., Henry, J.-F., Lorreyte, C., Pron, H. & Randrianalisoa, J. Optical properties of oakwood in the near-infrared range of semi-transparency. *Applied Optics*. Octobre 2018. Vol. 57, n° 23, pp. 6657-6663.

## 5 ANALYSE DES TRANSITIONS DE PHASE THERMOCINÉTIQUES

### 5.1 Introduction

Un canon laser est une arme à énergie dirigée émettant un rayonnement puissant et continu : l'absorption par la cible d'une partie de l'énergie électromagnétique transportée par le faisceau conduit donc logiquement à un échauffement local de la matière. Lorsque l'énergie absorbée est suffisante, cette élévation de température peut modifier les propriétés physiques du matériau, et donc par déduction le comportement optique, thermodynamique ou mécanique de la structure.

Parmi les différents constituants de la cible, la phase polymère des matériaux à renforts fibreux est particulièrement sensible à la température ; sa structure moléculaire et même sa propre composition sont en effet susceptibles d'évoluer lors d'une augmentation de la température. Ces réactions cinétiques, aussi appelées transitions de phase, peuvent par ailleurs impliquer des phénomènes énergétiques et calorifiques considérables. Ces métamorphoses peuvent être visibles, par exemple lors de la décomposition de la résine (voir figure 5.1), ou indiscernables à l'œil nu : la caractérisation de ces transitions passe alors par des essais de thermogravimétrie (ATG), de calorimétrie (DSC), ou de tout autre instrument de mesure permettant d'estimer l'évolution en température d'une propriété physique affectée par un changement de phase (essais mécaniques ou thermiques, dilatométrie, diffractométrie, spectroscopie, etc.). L'analyse, dont la nature est dictée par les effets attendus lors de la réaction, est en général menée à température constante (essais isothermes) ou à vitesse de chauffe linéaire sur un échantillon de matière représentatif, mais de dimension réduite afin de minimiser le gradient de température au sein du solide.



#### 5.1 Dégradation progressive visible du verre/époxy lors d'un tir laser

De nombreuses théories existent afin de prédire les transitions de phase d'un matériau en fonction de la température, mais aussi de la pression, de l'humidité, etc. Ces modèles peuvent être basés sur la théorie du volume libre, sur des principes thermodynamiques avec l'étude de la variation d'entropie du système considéré, ou encore sur des hypothèses thermocinétiques prenant en compte les vitesses de chauffe et de refroidissement du milieu. Chaque modèle présente par ailleurs une prédisposition à certaines transitions de phases spécifiques : le théorème de Williams-Landel-Ferry, basé sur le premier principe cité ci-dessus, est par exemple particulièrement adapté à la modélisation de la transition vitreuse ou de la fusion [1, 2], tout comme la cinétique d'Arrhenius, qui peut de surcroît être utilisée pour décrire les phénomènes de dégradation entraînant la perte de masse d'un corps solide par transformation en produits gazeux [1, 3]. Ces deux modèles empiriques sont ainsi en mesure de prendre en compte le principe d'équivalence temps-température des grandeurs viscoélastiques typiques de la majorité des polymères.

Ce dernier détail retient tout particulièrement notre attention, puisque la montée en température d'une cible sous irradiation laser peut atteindre des vitesses extrêmement élevées en rien comparables aux vitesses de chauffe maximales mesurables par les appareils de caractérisation traditionnels. En cas d'échauffement rapide, la réponse des chaînes moléculaires peut s'avérer différente voire incomplète en fonction du temps de réaction propre à la transformation du polymère, et les seuils de transition mesurés par méthode conventionnelle sont ainsi susceptibles d'être en désaccord avec les températures de changement de phase sous chauffe laser. À partir de « courbes maîtresses » obtenues dans une configuration générique, le principe d'équivalence temps-température a l'avantage de permettre une extrapolation des résultats à des conditions d'essais plus larges, et bien souvent plus sévères.

Puisqu'il s'agit actuellement du modèle le plus largement utilisé lorsqu'il s'agit de modéliser le comportement sous chauffe de matériaux composites, seule la loi d'Arrhenius sera considérée au cours de ce travail. Les trois coefficients d'Arrhenius du matériau, aussi appelé triplet cinétique, seront identifiés pour toute transformation subie par la phase polymère des stratifiés verre/époxy au moyen de différentes méthodes isoconversionnelles basées sur des thermogrammes expérimentaux réalisés à différentes vitesses de chauffe. Chaque transition de phase pourra alors être implémentée dans un modèle global où les propriétés dynamiques de chaque physique impliquée seront exprimées en fonction de l'état du solide.

## 5.2 Analyse théorique

### 5.2.1 Modèle thermocinétique

L'expression de la vitesse de conversion d'une réaction cinétique prend généralement la forme suivante :

$$\frac{d\varphi}{dt} = k(T)f(\varphi) \quad (5.1)$$

avec  $\varphi$  degré de conversion (qui varie de 0 à 1 en fonction de l'avancée d'une réaction),  $k$  constante de vitesse,  $f$  modèle cinétique de la réaction,  $T$  température (°C) et  $t$  temps (s). En faisant l'hypothèse d'une réaction chimique se déroulant en une seule et unique phase, il est possible de remplacer la constante de vitesse du modèle par la loi d'Arrhenius, qui permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température grâce à la relation suivante :

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.2)$$

avec  $E_a$  énergie d'activation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $A$  facteur pré-exponentiel ( $\text{min}^{-1}$ ) et  $R$  constante universelle des gaz parfaits ( $R \approx 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Initialement remise en cause en raison de son principe purement empirique, la validation du modèle par l'expérience pour un grand nombre de réactions ainsi que la démonstration d'une certaine compatibilité avec plusieurs modèles théoriques ont fait par la suite de cette loi un modèle très largement répandu afin de modéliser une majorité de transformations chimiques. Le modèle cinétique peut prendre quant à lui une multitude de formes en fonction de la réaction considérée [4, 5] ; nous choisirons ici un modèle classique d'ordre  $n$  maintes fois utilisé afin de modéliser un grand nombre de transitions, aussi bien de premier que de second ordre [6]. Ce dernier définit les conséquences d'une baisse de la quantité de réactifs sur la vitesse d'avancée de la réaction cinétique par l'intermédiaire de l'expression suivante :

$$f(\varphi) = (1 - \varphi)^p \quad (5.3)$$

avec  $p$  ordre de la réaction. La vitesse de conversion est ainsi proportionnelle à la quantité de réactifs intacts restants, et ralentit donc lorsque la concentration de réactifs diminue. Dans le cas d'une élévation en température linéaire, la relation (5.1) peut également s'exprimer en fonction de la température par l'intermédiaire de la forme générale suivante :

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} (1-\varphi)^p \quad (5.4)$$

avec  $\beta$  vitesse de chauffe ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). La connaissance du triplet cinétique d'Arrhenius, composé de l'énergie d'activation  $E_a$ , du facteur pré-exponentiel  $A$  et de l'ordre de la réaction  $p$ , permet donc de calculer l'avancée d'une réaction d'un solide en fonction du cycle thermique appliqué au matériau caractérisé.

## 5.2.2 Méthodes d'estimation du triplet cinétique

De nombreuses méthodes mathématiques existent afin de mesurer les paramètres cinétiques de la loi d'Arrhenius à partir de données expérimentales, certaines d'entre elles ayant même fait l'objet de procédures standardisées [7]. Nous nous focaliserons au cours de ce chapitre sur les méthodes isoconversionnelles dites « multi-courbes », c'est-à-dire basées sur des données expérimentales issues de tests réalisés à vitesse de montée en température variable, mais constante au cours de l'essai. La fiabilité de ces techniques d'identification comparées aux méthodes utilisant un seul thermogramme est en effet meilleure lorsqu'il s'agit d'extrapoler le comportement thermocinétique d'un matériau à des vitesses de chauffe élevées [8]. En outre, il est important de noter que la détermination par le calcul du triplet cinétique peut se faire en considérant le réactif uniquement (la résine époxy), ou en intégrant également la présence des renforts (les fibres de verre), bien que l'on suppose qu'ils ne fassent l'objet d'aucune transformation lors des essais de caractérisation. Nous opterons ici pour la deuxième option, sachant que seule la valeur du facteur pré-exponentiel est vraiment sensible à ces considérations.

### 5.2.2.1 La méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger [3, 9] est fondée sur la dépendance des températures de réaction à la vitesse de chauffe. Lorsqu'une réaction a lieu, la vitesse de réaction initialement nulle augmente jusqu'à atteindre un « pic » de vitesse maximum, puis décroît ensuite progressivement jusqu'à redevenir nulle lorsque la réaction est achevée. Cette température nommée  $T_{\max}$  est définie par la relation suivante :

$$\frac{d^2\varphi}{dT_{\max}^2} = 0 \quad (5.5)$$

En supposant une vitesse de chauffe constante et un modèle cinétique de premier ordre ( $p = 1$ ), on peut réécrire la relation (5.4) lorsque  $T = T_{\max}$  sous la forme logarithmique suivante :

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \frac{I}{R} T_{\max}^{-1} - \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (5.6)$$

La relation ci-dessus est une expression linéaire en fonction de la température mesurée au maximum de la vitesse d'avancée de réaction. En traçant les différentes valeurs obtenues lors d'expérimentations à différentes vitesses de chauffe, on obtient un nuage de points s'approchant d'une droite qui permet d'identifier les paramètres d'Arrhenius de la réaction chimique : sa pente varie en effet en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction – voir terme  $I$  de l'équation (5.6), tandis que l'interception de la droite d'interpolation avec l'axe des ordonnées permet de remonter au facteur pré-exponentiel  $A$  de la réaction – voir terme  $II$  de l'équation (5.6). En raison de sa simplicité, la méthode de Kissinger est aujourd'hui largement utilisée dans le but de caractériser les paramètres d'une réaction cinétique suivant la loi d'Arrhenius, notamment lorsque deux réactions se superposent. Il faut toutefois rester vigilant lors de l'utilisation de cette méthode. En effet, la méthode de Kissinger fait l'hypothèse d'un ordre de réaction égal à 1, ce qui peut fausser les valeurs obtenues pour les deux autres grandeurs du triplet cinétique. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont de plus obtenus pour une seule valeur de l'avancée de la réaction : la méthode de Kissinger ne prend ainsi pas en compte les possibles variations de ces grandeurs en cours de réaction. Enfin, l'utilisation d'un point de mesure unique pour chaque essai peut entraîner des erreurs de mesure importantes en cas d'imprécision expérimentale.



### 5.2.2.2 La méthode de Friedman

La méthode de Friedman [10] utilise la loi d'Arrhenius à différents seuils d'avancée de la réaction afin de remonter au triplet cinétique de la réaction chimique. En considérant une vitesse de chauffe constante et en prenant le logarithme de la relation (5.4), on obtient l'expression suivante :

$$\ln\left(\beta \frac{d\varphi}{dT}\right) = -\frac{E_a}{R} T^{-1} + \overbrace{\ln A + p \ln(1-\varphi)}^{\text{II}} \quad (5.7)$$

Pour une avancée de réaction déterminée, le terme *II* de la relation ci-dessus est constant. Dès lors, si les paramètres thermocinétiques propres à la réaction considérée sont supposés indépendants de la vitesse de chauffe, le tracé de l'équation (5.7) à divers degrés d'avancement permet d'interpoler plusieurs droites dont les pentes sont en relation avec l'énergie d'activation  $E_a$  – voir terme *I* de l'équation (5.7). Une seconde manipulation algébrique se focalisant sur le terme *II* recueilli pour plusieurs vitesses de chauffe permet ensuite d'obtenir un second tracé d'interpolation linéaire dont la pente et l'intersection avec l'axe des ordonnées permettent respectivement de mesurer l'ordre de réaction  $p$  et le facteur pré-exponentiel  $A$  de la réaction considérée. La méthode de Friedman est d'une précision accrue puisqu'elle permet d'identifier une valeur de l'énergie d'activation dépendante du degré de conversion de la réaction. Cette approche reste cependant extrêmement sensible au bruit de mesure notamment en début et en fin de réaction, lorsque l'amplitude dynamique du signal mesuré est faible. Il est ainsi courant d'éliminer ces données et de se concentrer sur la phase « centrale » de la mesure afin d'éviter les erreurs d'analyse dues à une interpolation de mauvaise qualité [8, 10].

### 5.2.2.3 La méthode d'Ozawa

La méthode d'Ozawa [11] est une méthode intégrale qui diffère quelque peu des deux méthodes différentielles décrites ci-dessus. L'équation (5.1) n'est plus utilisée sous sa forme logarithmique, mais est intégrée de la manière suivante :

$$\int_0^\varphi \frac{1}{(1-\varphi)^p} d\varphi = A \int_0^t e^{-\frac{E_a}{RT}} dt \quad (5.8)$$

À vitesse de chauffe constante, on peut réécrire l'équation (5.8) sous la forme ci-dessous [12] :

$$g(\varphi) = \int_0^\varphi \frac{1}{(1-\varphi)^p} d\varphi = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (5.9)$$

avec :

$$p(x) = -\int_0^x \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad (5.10)$$

$$x = \frac{E_a}{RT} \quad (5.11)$$

Lorsque  $20 < x < 60$ , une approximation de la fonction  $p(x)$  donne [11] :

$$\log p(x) \approx -2,315 - 0,4567x \quad (5.12)$$

Le logarithme de l'équation (5.9) prend donc la forme suivante :

$$\log(g(\varphi)) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log \beta - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (5.13)$$

La dérivée de l'équation (5.13) par l'inverse de la température pour une avancée de réaction définie délivre enfin [13] :

$$E_a = -\frac{R}{0,4567} \frac{d \log \beta}{dT^{-1}} \quad (5.14)$$

Le tracé de  $\log \beta$  en fonction de  $T^{-1}$  à plusieurs vitesses de chauffe permet d'obtenir plusieurs droites dont les pentes respectives sont liées à la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  en fonction du degré d'avancement de la réaction. De plus, l'ordonnée à l'origine de ces droites sont fonction du facteur pré-exponentiel  $A$  et de l'ordre de la réaction  $p$ . La valeur du premier de ces termes peut être déduite grâce à la relation suivante [14] :

$$\log A = \log \beta + \log E_a + 0,434 \frac{E_a}{RT} - \log R - 2 \log T \quad (5.15)$$

Pour l'obtention de l'ordre de la réaction (lorsque  $p \neq 1$ ), il faut réécrire la fonction (5.9) sous la forme suivante :

$$g(\varphi) = \frac{1 - (1 - \varphi)^{1-p}}{1 - p} \quad (5.16)$$

La substitution de l'expression ci-dessus dans la relation suivante permet enfin d'obtenir la valeur de l'ordre de la réaction :

$$\log(g(\varphi)) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - Y - 2,315 \quad (5.17)$$

La complexité du principe mathématique de la méthode d'Ozawa rend cette dernière plus obscure que les approches précédentes. Elle n'en reste pas moins une méthode de référence normalisée [7] pour tout type de processus chimique analysé.

### 5.2.3 Modélisation du degré d'avancement

Par l'intermédiaire de l'équation (5.4), la connaissance du triplet cinétique d'un matériau permet de prédire le taux d'avancement d'une réaction en fonction du cycle thermique appliqué au milieu étudié. La solution analytique n'est cependant pas triviale, et n'est valable que lorsque la vitesse de chauffe ne varie pas en cours d'expérience. Une méthode de modélisation plus simple consiste à discrétiser l'équation différentielle (5.4) dans le temps au moyen d'un schéma aux différences finies. La vitesse de chauffe peut alors être considérée comme constante sur chaque segment temporel du calcul et la progression de la réaction à chaque pas de calcul est déterminée grâce à la relation numérique suivante :

$$\frac{\Delta \varphi^n}{\Delta T^n} = \frac{A}{\beta^n} e^{\frac{-E_a}{RT^n}} (1 - \varphi^n)^p \quad (5.18)$$

avec  $n$  indice de pas temporel. Nous choisirons ici une numérisation du problème explicite, ce qui se traduit par la relation suivante :

$$\varphi^{n+1} = \varphi^n + \Delta \varphi^n \quad (5.19)$$

Le modèle numérique est ainsi en mesure de reproduire le degré de conversion d'une réaction chimique en fixant un degré d'avancement initial nul ( $\varphi^0 = 0$ ) et en connaissant la hausse de température  $\beta^n$  à chaque pas temporel. Les performances de ce modèle numérique ainsi que la validité des triplets cinétiques obtenus d'après les différentes méthodes explicitées précédemment seront par la suite évaluées par comparaison avec les données expérimentales.

## 5.3 Analyse thermogravimétrique

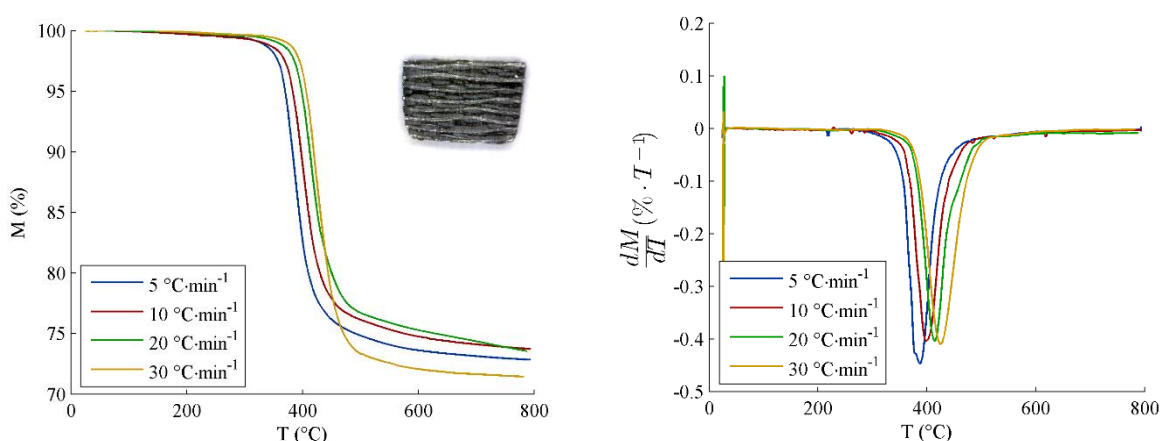
### 5.3.1 Protocole expérimental

En enregistrant les variations de masse d'un solide sous chauffe en fonction du temps et de la température, l'analyse thermogravimétrique (ATG) est un moyen de caractérisation extrêmement robuste de toute modification de la matière engendrant une perte de matière. Des analyses thermogravimétriques sous atmosphère réactive ( $O_2$ ) et inerte ( $N_2$ ) ont donc été réalisées au moyen d'un appareil TA Instruments (modèle SDT Q600) de l'ambient à 800 °C sur les échantillons de verre/époxy. Dans le but de limiter les dimensions des échantillons (pour diminuer le gradient thermique en cours d'expérience mais aussi pour des raisons d'encombrement) les éprouvettes sont découpées de la plaque de verre/époxy la plus fine, c'est-à-dire la plaque 8 plis, par découpe jet d'eau puis à l'aide d'une micro-tronçonneuse : on obtient ainsi des échantillons cubiques de  $13 \pm 1$  mg adaptés à l'utilisation des creusets en alumine fournis par le fabricant. Afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures, les essais ont été réalisés deux fois pour chacune des quatre vitesses de chauffe suivantes : 5, 10, 20, et 30 °C·min<sup>-1</sup>. La reproductibilité étant excellente et pour des raisons de lisibilité, les résultats présentés ci-dessous sont une moyenne de ces deux mesures réalisées dans des conditions strictement identiques.

### 5.3.2 Résultats

#### 5.3.2.1 Dégradation en milieu inerte

La figure 5.2 illustre l'évolution sous azote de la masse des différents échantillons de verre/époxy (et de son signal dérivé) en fonction de la température. Après une longue période de stabilité, une perte de masse intervenant en une seule étape débute à des températures comprises entre 370 et 410 °C selon la vitesse de balayage en température utilisée. Cette perte de masse correspond à la décomposition de la résine, dont les chaînes macromoléculaires se dissocient et libèrent sous forme gazeuse une partie des espèces chimiques présentes initialement au sein du polymère [15]. Cette hypothèse est confirmée par la présence d'un reliquat carboné visible après essai à l'ouverture du creuset (voir encadré figure 5.2). Aucune perte de masse n'est ensuite relevée jusqu'à 800 °C, signifiant que ce reliquat solide reste inerte.

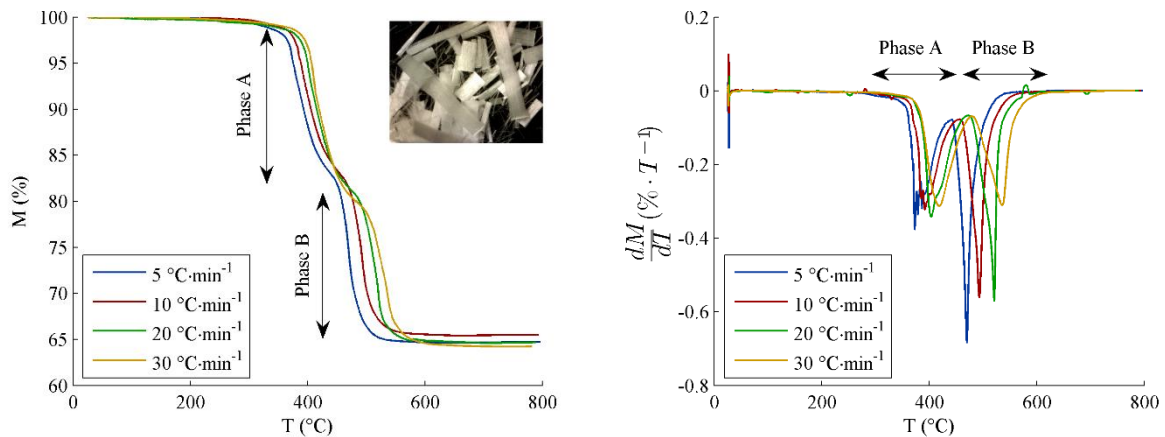


#### 5.2 Courbes ATG du verre/époxy sous $N_2$ : perte de masse (gauche) et dérivée du signal (droite)

Le tracé de la dérivée du signal de perte de masse ci-dessus permet en outre d'évaluer la vitesse d'une réaction, ainsi que la température où cette dernière est maximale – correspondant à la température « pic » de la méthode de Kissinger (voir Paragraphe 5.2.2.1). Un décalage de la température de décomposition de la résine vers des températures plus élevées est ainsi très nettement mis en évidence lorsque la montée en température s'accélère, ce qui justifie pleinement l'utilisation de la loi cinétique d'Arrhenius dans le but de prédire la décomposition de la résine soumis à un cycle de chauffe induit par irradiation laser.

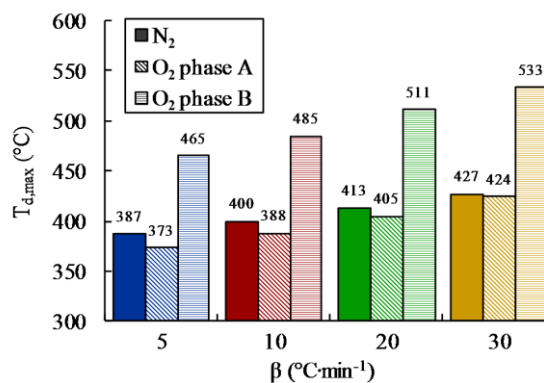
### 5.3.2.2 Dégradation en milieu réactif

Le signal de perte de masse et sa dérivée enregistrés lors des essais thermogravimétriques menés en atmosphère réactive sont visibles sur la figure 5.3. Alors que la masse des échantillons est plutôt stable en début d'expérience, on observe cette fois une perte de masse du solide se déroulant en deux étapes : une phase A débutant pour des températures entre 375 et 408 °C, et une phase B qui commence avant même la fin de la réaction initiale, et pour laquelle la température d'initiation est donc difficile à évaluer. Le même décalage en température que lors des essais en milieu inerte est par ailleurs observable, en raison ici aussi de l'inertie cinétique des différentes réactions.



### 5.3 Courbes ATG du verre/époxy sous O<sub>2</sub> : perte de masse (gauche) et dérivée du signal (droite)

La phase A est identique à la phase de décomposition de la résine constatée lors des essais réalisés en atmosphère inerte. Le seuil de réaction est toutefois légèrement plus précoce, notamment à vitesse de chauffe lente (voir graphique 5.4 illustrant les températures « pics » mesurées) : il semblerait ainsi que l'absence de dioxygène au sein de l'atmosphère d'essai retarde de quelques degrés le processus de détérioration du polymère [15, 16]. La phase B marque la combustion du résidu carbonique créé lors de la phase A due à la présence d'un milieu ambiant riche en oxygène [17, 18]. La masse des échantillons n'évolue ensuite plus au-delà de 600 °C, ce qui laisse penser que les fibres de verre résiduelles, à la différence de renforts carbone [16], ne subissent pas de perte de masse majeure, bien qu'elles aient une influence sur le comportement global du matériau. Cette observation est validée après essai par la seule présence des fibres de verre intactes (voir encadré figure 5.3) au fond du creuset.



### 5.4 Températures « pics » de dégradation du verre/époxy sous O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>

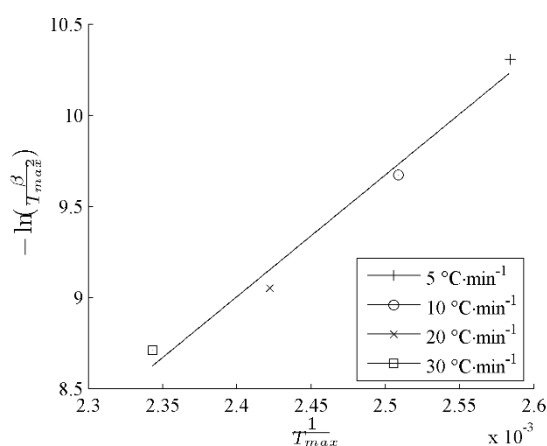
### 5.3.3 Calcul du triplet cinétique de dégradation

La mesure expérimentale du degré d'avancement  $\varphi$  d'une modification chimique engendrant une perte de masse s'exprime en fonction de la masse de l'échantillon avant et après réaction grâce à la relation suivante :

$$\varphi(T) = \frac{M^i - M(T)}{M^i - M^f} \quad (5.20)$$

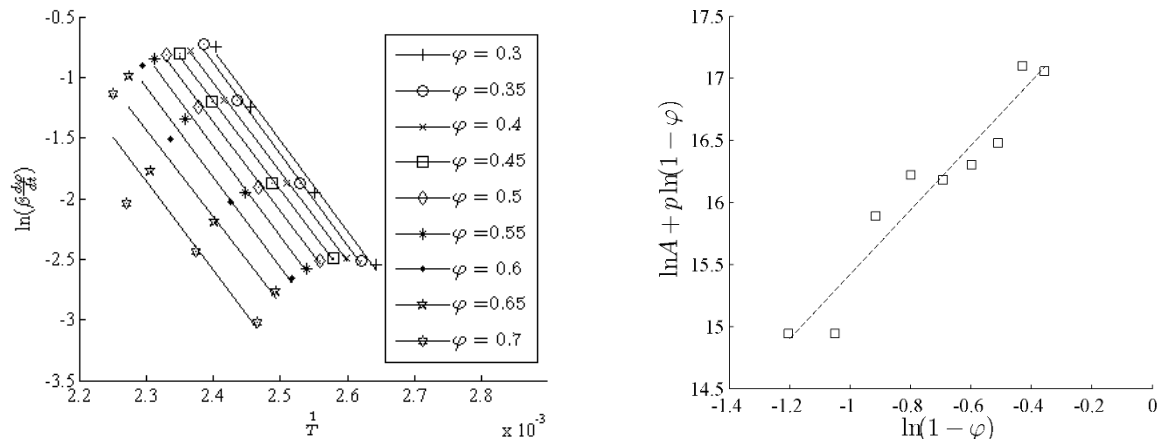
avec  $M^i$  et  $M^f$  masse initiale et finale de l'échantillon (g). Le « chevauchement » des deux étapes de dégradation lors des essais en milieu oxygéné empêche toutefois une lecture correcte de la masse finale de l'échantillon après décomposition de la résine. Pour cette raison, les méthodes d'identification du triplet cinétique de la phase de dégradation du composant organique seront uniquement appliquées aux résultats expérimentaux obtenus en milieu inerte.

La méthode de Kissinger est couramment utilisée afin d'identifier les propriétés cinétiques de la dégradation de résines époxy [14, 19] ou polyimide [13], mais aussi de matériaux chargés de fibres de verre [12, 20] ou de carbone [21]. La relation (5.6) délivre dans notre cas la droite d'interpolation visible sur la figure 5.5, chacun des quatre points de mesure représentant la température « pic » de la phase de décomposition en milieu neutre recensée à quatre vitesses de balayage différentes. La qualité de l'interpolation linéaire est bonne, et la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent respectivement de mesurer une énergie d'activation de  $55566 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  et un facteur pré-exponentiel de  $7,624\cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$ . Ces résultats, listés au sein du tableau 5.1, sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues sur des échantillons composites similaires [21], mais restent inférieurs aux mesures sur un polymère pur [14, 19] : l'influence de la présence des renforts sur les résultats est ici manifeste.



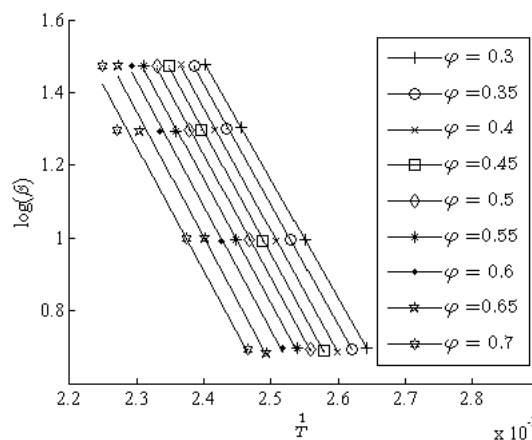
### 5.5 Droite d'interpolation de la méthode de Kissinger

Très répandue, la méthode de Friedman est une approche courante afin de mesurer le triplet cinétique de la réaction de dégradation de polymères comme l'époxy [14], le PVC [22], ou encore des résines phénolique [10] et polyester [12, 20] renforcées de fibres de verre. La relation (5.7) permet de tracer une multitude de droites, chacune propre à un degré d'avancement spécifique de la réaction. Nous utiliserons des degrés d'avancement compris entre 0,3 et 0,7 afin d'éviter les domaines de mesures bruitées en début et en fin d'expérience susceptibles d'affecter la qualité d'interpolation des résultats. On obtient ainsi les neuf tracés visibles sur la figure 5.6, chacun formés à partir de quatre points expérimentaux correspondant aux différentes vitesses de balayage utilisées et délivrant une énergie d'activation en fonction de l'avancée de la réaction. Les droites obtenues sont parallèles, ce qui aboutit logiquement à une mesure quasi constante de l'énergie d'activation tout au long de la réaction (voir tableau 5.1), dont la valeur moyenne est de  $61043 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le deuxième graphique ci-dessous permet la mesure d'une valeur moyenne du facteur pré-exponentiel ( $A = 6,657\cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$ ) et de l'ordre de la réaction ( $p = 2,59$ ) de la décomposition de la phase polymère. Ces valeurs sont d'un ordre de grandeur attendu, bien que l'interpolation soit de moins bonne qualité.



**5.6 Droites d'interpolation de la méthode de Friedman**  
**énergie d'activation (gauche), facteur pré-exponentiel et ordre de réaction (droite)**

Tout autant utilisée [13, 14, 19, 21], la méthode d'Ozawa permet grâce à la relation (5.14) le tracé de plusieurs lignes à partir de quatre points expérimentaux, dont la pente propre permet la mesure de l'énergie d'activation en fonction de l'avancée de la réaction. La figure 5.7 illustre ces neuf tracés pour neuf degrés d'avancement différents entre 0,3 et 0,7. L'énergie d'activation de la réaction de dégradation varie peu (voir tableau 5.1) et présente une valeur moyenne de  $61378 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les équations (5.15), (5.16) et (5.17) permettent ensuite d'évaluer à l'aide d'un solveur informatique (Matlab) la valeur moyenne du facteur pré-exponentiel ( $A = 3,876 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$ ) et de l'ordre de la réaction ( $p = 1,06$ ).



**5.7 Droites d'interpolation de la méthode d'Ozawa**

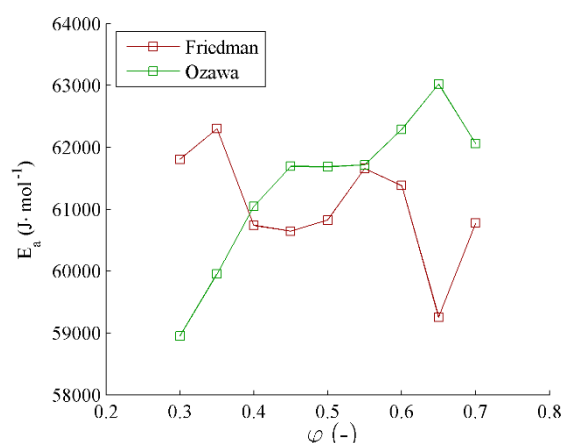
### 5.3.4 Simulation

Au vu des différentes méthodologies employées, il n'est pas étonnant de constater une certaine divergence au niveau des triplets cinétiques obtenus par chaque approche. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel calculés par la méthode de Kissinger sont par exemple globalement inférieurs aux résultats obtenus par les deux autres méthodes. L'ordre de réaction, lui, est plus élevé lorsque la méthode de Friedman est utilisée. Plutôt faibles, ces divergences entre chaque méthode sont fréquemment constatées dans la majorité des études.

Méthode	$\varphi$	$E_a$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$\varphi$	$E_a$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$p$
Kissinger	55566				$7,624 \cdot 10^6$	1
Friedman	0,3	61807	0,55	61659	$6,657 \cdot 10^7$	2,59
	0,35	62301	0,6	61381		
	0,4	60739	0,65	59252		
	0,45	60646	0,7	60774		
	0,5	60827				
Ozawa	0,3	58951	0,55	61716	$3,876 \cdot 10^7$	1,06
	0,35	59951	0,6	62289		
	0,4	61042	0,65	63019		
	0,45	61692	0,7	62058		
	0,5	61686				

### 5.1 Résultats des triplets cinétiques obtenus par ATG

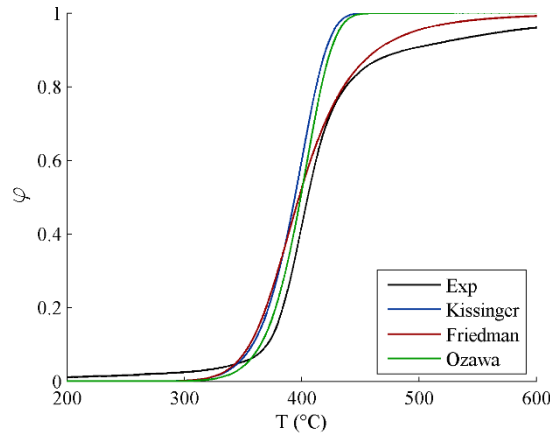
Les méthodes de Friedman et d'Ozawa mettent également en lumière une légère variation de l'énergie d'activation au cours de la réaction. Ce phénomène courant est imputable aux modifications comportementales de l'échantillon pendant la dégradation causées par un probable changement de mécanisme de la réaction ou à une possible modification structurale de la résine. La figure 5.8 permet cependant de prendre conscience de la faible divergence des résultats obtenus, qui de plus ne semblent suivre aucune tendance durant l'avancée de la réaction. Pour ces deux raisons, nous nous permettons d'utiliser une valeur moyenne de l'énergie d'activation lors des simulations postérieures réalisées avec le triplet cinétique propre à la méthode de Friedman ou à la méthode d'Ozawa.



### 5.8 Variation de l'énergie d'activation en cours de dégradation

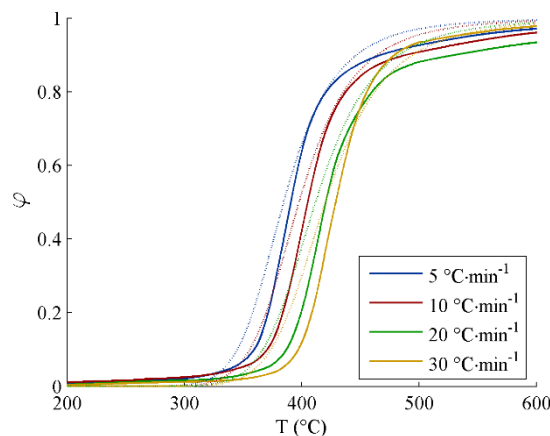
Le modèle discret développé à partir des équations (5.18) et (5.19) permet d'évaluer chaque triplet cinétique en comparant les résultats numériques délivrés par cet algorithme aux résultats expérimentaux obtenus par ATG. La figure 5.9 montre ainsi une comparaison des courbes théoriques obtenues à partir de chacun des trois triplets cinétiques avec la courbe expérimentale obtenue pour une vitesse de chauffe de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Le départ de la réaction, piloté par les valeurs quasi similaires d'énergie d'activation, est correctement reproduit quelle que soit la méthode d'identification du triplet cinétique utilisé. Par contre, le triplet cinétique mesuré grâce à la méthode de Friedman permet de mieux modéliser le ralentissement observé en fin de décomposition.

Cette meilleure reproduction de la phase de décélération est obtenue grâce à un ordre de réaction plus élevé au sein du modèle cinétique utilisé. Dans ce cas, la méthode de Friedman semble donc délivrer les résultats les plus exactes, puisque la similitude avec la courbe expérimentale est la meilleure sur la totalité du cycle de dégradation de la phase polymère du matériau composite.



### 5.9 Évaluation des triplets cinétiques par comparaison avec des données d'essai (10 °C·min<sup>-1</sup>)

Le triplet cinétique calculé par la méthode de Friedman ( $E_a = 61043 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $A = 6,657\cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$ ,  $p = 2,59$ ) permet de simuler grâce à ce même modèle le degré d'avancement lors de conditions expérimentales variables. Il est ainsi possible de confronter les données expérimentales issues des analyses thermogravimétriques à des résultats de modélisation pour des vitesses de chauffe identiques à celles utilisées lors des essais (5, 10, 20 et 30 °C·min<sup>-1</sup>). Mise en relief par la figure 5.10, l'allure des courbes numériques suit la tendance observée lors des mesures thermogravimétriques, et le décalage vers des températures plus élevées à vitesse de chauffe plus rapide est respecté. Tout porte donc à croire que la loi d'Arrhenius et le modèle cinétique d'ordre  $n$  sont ensemble un moyen efficace afin de modéliser le degré de décomposition de la phase polymère du verre/époxy soumis à un cycle de chauffe variable.



### 5.10 Degré d'avancement de la dégradation données expérimentales (—) versus résultats numériques (---)



## 5.4 Calorimétrie différentielle à balayage

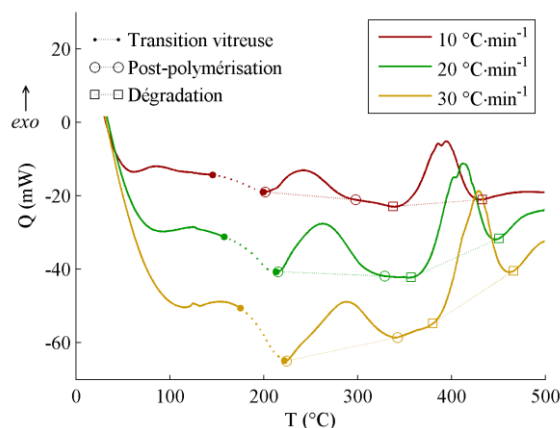
### 5.4.1 Protocole expérimental

Par la mesure des flux de chaleur échangés entre un solide et son récipient (le creuset), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est un excellent moyen de mesure de toute modification de la matière impliquant des phénomènes énergétiques. Des essais de calorimétrie ont donc été menés sur les échantillons de verre/époxy 8 plis à l'aide d'un appareil TG-DSC à flux de chaleur de la marque Setaram (modèle Labsys DSC 1600) sur une plage de température de l'ambient à 500 °C. La quantité de matière à placer dans le creuset est un paramètre essentiel puisqu'il faut trouver le juste milieu entre une amplitude de signal élevé – lorsque la quantité de matière est importante – et une inertie thermique faible – lorsque la quantité diminue. Dans notre cas, la quantité de matière idéale à utiliser a été définie à  $90,51 \pm 5,31$  mg après plusieurs tests de faisabilité en amont. Les échantillons cubiques sont ensuite déposés dans des creusets en aluminium, un accessoire qui présente l'avantage d'être peu coûteux, de disposer d'une bonne conductivité thermique et surtout d'être « compatible » avec le matériau étudié. Un couvercle est également fixé sur le creuset pour limiter les risques de pollution et les pertes de masse en cours d'expérience. Une fois légèrement serti, le couvercle est percé afin d'éviter tout effet de surpression qui pourrait avoir lieu au sein du creuset en cas de dégagement gazeux. Les tests ont été menés en milieu inerte (argon) et à différentes vitesses de chauffe : 10, 20, et 30 °C·min<sup>-1</sup>.

La sensibilité des mesures DSC requiert toutefois une attention bien particulière. Ainsi, tous les creusets utilisés ont été soumis à un cycle de dépollution initial : parfois réalisé en présence de l'échantillon, nous avons choisi de mener ce préalable à vide afin d'éviter toute modification des caractéristiques thermiques du polymère étudié. Pour chaque vitesse de balayage, une calibration en température (ajustement « Tau Lag ») et en sensibilité de mesure a également été menée en mesurant les points et les enthalpies de fusion d'étalons d'indium (156,6 °C), d'étain (231,9 °C) et de plomb (327,5 °C). Enfin, chaque analyse comporte un palier isotherme de 15 minutes en amont et en aval de la phase de montée en température afin d'améliorer la qualité des essais.

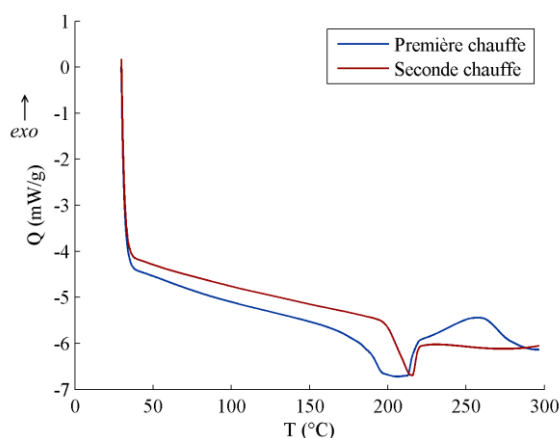
### 5.4.2 Résultats

La figure 5.11 présente les courbes DSC aux trois vitesses de balayage différentes réalisées sur les échantillons de verre/époxy en milieu inerte. Comme escompté, une vitesse de chauffe plus rapide entraîne une amplitude de signal plus importante mais peut « noyer » dans certains cas la lisibilité de certaines réactions : on a par exemple la présence de deux pics à 400 °C à 10 et 20 °C·min<sup>-1</sup>, contre un signal exothermique unique à 30 °C·min<sup>-1</sup>. Par ailleurs, le décalage des transitions vers des températures plus élevées lorsque la vitesse de chauffe augmente est également bien visible.



5.11 Courbes DSC du verre/époxy sous argon

Attardons-nous maintenant à observer un peu plus en détail les résultats très riches en informations de ces analyses DSC. Les courbes présentent toutes une évolution similaire et révèlent plusieurs transitions au cours de la montée en température. Après une zone de transition en début d'expérience et un artefact non identifié à 125 °C (peut-être dû à un « soulèvement » du couvercle en raison d'une surpression au sein du creuset), les mesures mettent en avant une baisse de signal marquée par un palier, synonyme de transition vitreuse de la phase amorphe de la résine thermodurcissable. Attribuable à la présence d'un taux de désordre suffisant dans la structure moléculaire du matériau, cette transition se déroule entre 150 et 220 °C en fonction des vitesses de chauffe utilisées, avec des températures « pics »  $T_{g,max}$  comprises entre 191 et 202 °C (voir tableau 5.4), mesure en accord avec les informations procurées par le fabricant (196 °C). Un intense signal exothermique, dont le pic apparaît entre 241 et 288 °C, est ensuite visible. Bien que les amplitudes de pics ne soient en rien comparables – la quantité de chaleur dégagée étant inversement proportionnelle au degré de polymérisation du polymère [18], les seuils de températures de cette réaction sont semblables à ceux mesurés au cours d'études menées sur la réticulation de la résine M21 [23, 24] et permettent d'identifier la réaction comme étant une polymérisation résiduelle de la matrice. Il est ainsi acté que la réticulation lors de la fabrication des stratifiés fut incomplète, comme c'est parfois le cas pour d'autres produits de ce genre [25]. Enfin, un dernier pic apparaît entre 394 et 430 °C : cette réaction coïncide avec la perte de masse des échantillons et correspond donc à la dégradation exothermique de la résine mesurée par ATG (voir Paragraphe 5.3.2.1).



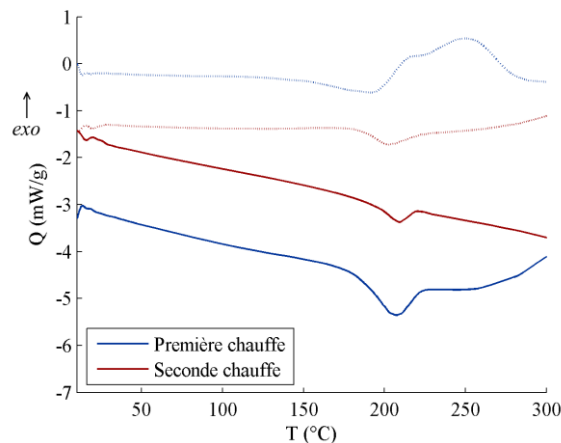
### 5.12 Courbes DSC standard (x2) du verre/époxy sous N<sub>2</sub> (10 °C·min<sup>-1</sup>)

Des mesures calorimétriques complémentaires ont été menées afin de valider ces hypothèses. Au sein d'un creuset en aluminium hermétique, les caractérisations suivantes à deux cycles de chauffe successifs ont été réalisées sous azote (N<sub>2</sub>) à l'aide d'un appareil TA Instruments (DSC Q1000) de l'ambient jusqu'à 300 °C seulement, afin de ne pas endommager le polymère lors de la première montée en température :

- un essai de DSC standard, au cours duquel la première chauffe permet de réinitialiser les phénomènes de vieillissement physique (faible et longue réorganisation structurelle), naturellement observable pour les polymères ;
- un essai de DSC modulée, où les réactions réversibles (fusion, etc.) sont de plus dissociées des réactions irréversibles (cristallisation, réticulation, etc.) par analyse de Fourier, notamment lorsque ces dernières se superposent.

La figure 5.12 récapitule les résultats du premier de ces deux tests complémentaires. La disparition du pic exothermique de polymérisation de la résine thermodurcissable lors du deuxième passage montre que la résine est dorénavant totalement réticulée, et rappelle également la nature irréversible de ce type de réaction. De plus, des études montrent qu'en raison d'une réduction de la mobilité des chaînes moléculaires, un taux de réticulation plus élevé des polymères entraîne une capacité thermique plus faible et un décalage de la transition vitreuse vers les hautes températures [26, 27] ; ces hypothèses sont respectivement confirmées par le faible écart entre les deux courbes ainsi qu'une apparition plus tardive du palier de transition vitreuse. Il s'avère enfin qu'un phénomène endothermique à 195 °C, visible lors de la deuxième chauffe, se superpose à la transition vitreuse de la phase amorphe du thermodurcissable : il s'agit ici probablement de la fusion des additifs thermoplastiques PA 6 et de PA 12 [23, 28] dont le signal lors de la première chauffe, confondu avec les phénomènes simultanés (transition vitreuse, polymérisation résiduelle), est imperceptible.

La figure 5.13 résume les essais de DSC menés à programme de chauffe modulé et permet de confirmer qu'une multitude de réactions réversibles et irréversibles se déroulent lorsqu'on approche 200 °C. En effet, la fusion des thermoplastiques lors des deux chauffes successives est visible sur la courbe de signal réversible, tandis que le signal irréversible souligne la présence d'une phase de polymérisation exothermique lors de la première chauffe et d'un pic de relaxation endothermique lors de la seconde chauffe, dû au vieillissement physique du polymère après un long entreposage à température ambiante.



### 5.13 Courbes DSC modulée (x2) du verre/époxy sous N<sub>2</sub> (10 °C·min<sup>-1</sup> ; 1 °C ; 60 s) signaux réversibles (—) et irréversibles (---)

La norme stipule que l'énergie produite lors d'une réaction en l'absence de perte de masse est caractérisée en intégrant le signal mesuré par rapport à une ligne de base linéaire dont les extrémités se situent en début et en fin de réaction [29]. Le tableau 5.2 synthétise ainsi les enthalpies de réactions  $\Delta H$  mesurées de cette manière lors des phases exothermiques de réticulation et de décomposition visibles sur la figure 5.11. On observe globalement une légère décroissance des quantités énergétiques impliquées lorsque la vitesse de chauffe croît : cette diminution de l'amplitude des pics peut s'expliquer par une réaction suffisamment lente pour être incomplète à des vitesses de balayage élevées [30].

$\beta$ (°C·min <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J·g <sup>-1</sup> )	
	Post-polymérisation	Dégradation
10	1,96	3,91
20	2,31	2,87
30	1,53	2,02

### 5.2 Enthalpies de post-polymérisation et de dégradation du verre/époxy

### 5.4.3 Estimation des différents triplets cinétiques

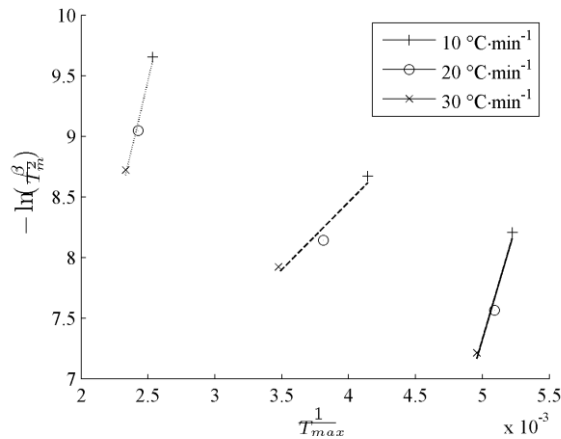
Le degré d'avancement  $\varphi$  de réactions de second ordre de type « palier » telle que la transition vitreuse peut être évaluée en fonction du flux de chaleur mesurée au cours de la transition :

$$\varphi(T) = \frac{Q^i - Q(T)}{Q^i - Q^f} \quad (5.21)$$

avec  $Q^i$  et  $Q^f$  flux de chaleur mesurés en début et en fin de transition (W). Caractérisé par un échange de chaleur endothermique ou exothermique, le degré d'avancement  $\varphi$  de réactions de premier ordre comme la post-polymérisation ou la décomposition est quant à lui proportionnel à la quantité de chaleur dégagée [31, 32] :

$$\varphi(T) = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H} \quad (5.22)$$

avec  $\Delta H(T)$  et  $\Delta H$  respectivement chaleur de réaction partielle à la température  $T$  et chaleur totale dégagée ( $J \cdot g^{-1}$ ). L'évolution de la quantité de chaleur dégagée est toutefois une mesure extrêmement sensible et soumise à de nombreuses variables expérimentales difficilement maîtrisables (qualité du contact thermique entre le creuset et l'échantillon, mode de diffusion des gaz de réaction, etc.). Pour ces raisons, les méthodes d'identification basées sur la mesure du degré d'avancement (méthodes de Friedman et d'Ozawa) ne seront pas utilisées afin d'estimer le triplet cinétique de chaque transition. L'analyse DSC fait par contre preuve d'une excellente reproductibilité lorsqu'il s'agit de mesurer des pics de réaction. La méthode de Kissinger a ainsi été maintes fois utilisée afin d'évaluer les propriétés cinétiques de transition vitreuse [33, 34] ainsi que de réactions de réticulation [19, 31, 35–37] ou de dégradation [38] de divers polymères, dont des résines époxydes. Cette approche est de plus tout à fait pertinente lorsque les pics de réaction se superposent et qu'il devient difficile d'estimer les températures de début et de fin des différentes réactions.



**5.14 Droites d'interpolation de la méthode de Kissinger**  
**transition vitreuse (—), post-polymérisation (---) et dégradation (···)**

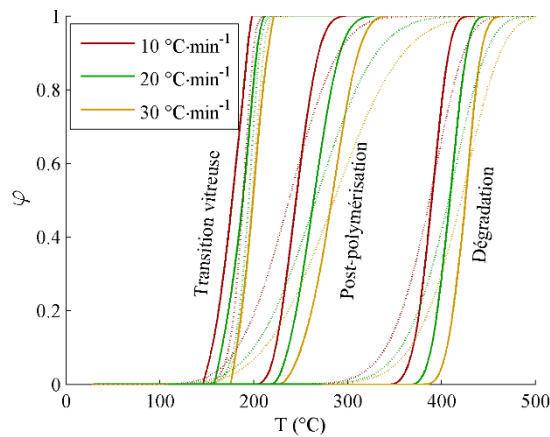
Construites à partir de trois points de mesure symbolisant les températures « pics » mesurées pour chaque réaction à différentes vitesses de chauffe, les droites d'interpolation des réactions de transition vitreuse, de polymérisation partielle et de décomposition obtenues à l'aide de la relation (5.6) sont tracées sur la figure 5.14. La pente et l'ordonnée à l'origine de chaque droite nous permettent ainsi de calculer les paramètres de la loi d'Arrhenius propres à chaque réaction, dont les valeurs sont reportées dans le tableau 5.3. Les grandeurs mesurées pour la phase de transition vitreuse sont satisfaisantes, tout comme les résultats obtenus pour la phase de dégradation qui sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues par analyse thermogravimétriques (voir tableau 5.1). L'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour la réaction de réticulation s'avère quant à lui plutôt faible ; ceci peut s'expliquer par une faible quantité restante de matière réactive impliquée lors de cette polymérisation résiduelle secondaire.

Réaction	$E_a$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$p$
Transition vitreuse	31119	$3,32 \cdot 10^8$	1
Polymérisation	9261	20,43	1
Décomposition	38629	$4,02 \cdot 10^4$	1

### 5.3 Résultats des triplets cinétiques par DSC

#### 5.4.4 Modélisation

La figure 5.15 permet de comparer pour différentes vitesses de chauffe le degré d'avancement expérimental de chacune des réactions observées par DSC aux résultats de simulation délivrés par le modèle discret construit à partir des équations (5.18) et (5.19). À quelques degrés près, la transition vitreuse est fidèlement reproduite, ce qui permet de valider le modèle cinétique utilisé ainsi que le triplet mesuré par la méthode de Kissinger. Bien que de moins bonne facture, la modélisation de la décomposition du polymère par cette même approche reste convenable ; on préférera cependant ici les résultats obtenus au Paragraphe 0 par l'intermédiaire des tests ATG couplés à la méthode de Friedman.



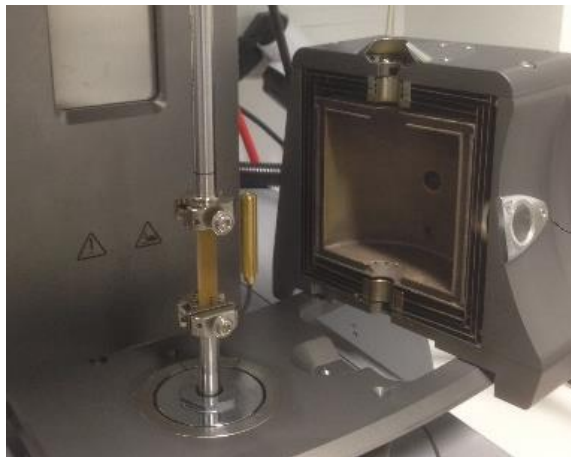
#### 5.15 Degré d'avancement de la transition vitreuse, de la polymérisation et de la dégradation données expérimentales (—) versus résultats numériques (---)

Les résultats obtenus pour la modélisation de la post-polymérisation affichent une erreur en température non négligeable vis-à-vis des mesures. Cette erreur pourrait provenir d'une imprécision au niveau de la méthode d'identification de Kissinger, qui dispose ici d'un nombre probablement insuffisant de points de mesure, ou d'un modèle de réaction cinétique non adapté à ce type de réaction.

## 5.5 Analyse mécanique dynamique

### 5.5.1 Protocole expérimentale

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet d'identifier, en fonction de la température, les transitions de phase ayant une influence sur le comportement mécanique d'un solide grâce à l'application d'une contrainte périodique sur un échantillon contrôlé en température. Deux genres d'analyses mécaniques dynamiques ont ainsi été réalisées sous air sur des échantillons de verre de 12 et 16 plis : une DMA en flexion 3 points (visco-analyseur Metravib VA 4000) jusqu'à 300 °C et une DMA en torsion (rhéomètre Anton Paar MCR 302) jusqu'à 250 °C – montage visible sur la figure 5.16. Ces deux types de contraintes sont généralement privilégiés puisqu'ils permettent de s'abstenir de problématiques au niveau des mors de serrage, au contraire par exemple de contraintes appliquées en traction ou en compression [30]. Pour chaque type de DMA, deux échantillons de 70 x 10 mm sont successivement analysés pour une fréquence de contrainte mécanique de 1 Hz et des vitesses de balayage en température pour les essais en flexion et en torsion respectivement fixées à 1 et 2 °C·min<sup>-1</sup>. Plus lentes que pour les essais ATG et DSC, les vitesses de montée en température sélectionnées se justifient par le besoin d'éviter des gradients thermiques trop importants au sein de ces échantillons foncièrement plus imposants. Un déplacement statique de 100 µm au centre de l'échantillon en flexion, ainsi qu'une force normale de 0,1 N dans l'axe de l'échantillon en torsion sont imposés en début d'essai afin de précontraindre de manière superficielle les éprouvettes au sein du montage.

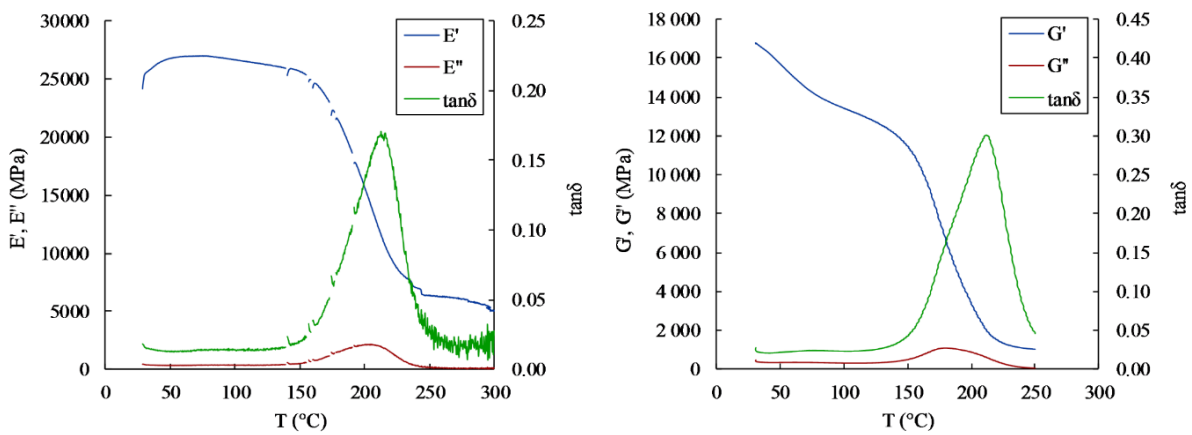


5.16 Vue du montage DMA en torsion (four ouvert)

### 5.5.2 Analyse des résultats

L'analyse mécanique dynamique est une méthode de caractérisation très répandue dans le but d'évaluer la tenue mécanique en température de polymères vierges [19, 39–42] ou chargés de fibres [27, 41, 43, 44]. Le spectre mécanique en flexion et en cisaillement du verre/époxy en fonction de la température est ainsi observable sur la figure 5.17. Les contraintes mécaniques engagées, mais aussi la gamme de température utilisée s'accordent ici à mettre en évidence les propriétés élastiques et viscoélastiques de la résine : on estime en effet une modification de la réponse mécanique des fibres de verre inférieure à 10 % à des niveaux de températures où la rigidité de la matrice d'un matériau composite courant s'est totalement effondrée.

À première vue, les courbes sont plutôt similaires. On observe toutefois un phénomène de relaxation mécanique de la résine évident pour des températures inférieures à 100 °C visible lors des essais en torsion, mais indiscernable lors les essais de flexion. Malgré la présence des renforts, les contraintes de torsion qui engendrent des efforts en dehors de l'axe des fibres font que le module de cisaillement des polymères chargés décroît en général rapidement lorsque la température augmente, au contraire du module de Young en traction [45]. Cette différence peut s'expliquer par une sollicitation quasi nulle des renforts fibreux en cas de cisaillement, tandis que le fléchissement du matériau entraîne des contraintes de traction-compression de part et d'autre de la ligne neutre où l'influence des fibres peut se faire ressentir de manière plus marquée. Cette première relaxation est d'ailleurs bien visible lors des analyses mécaniques dynamiques menées sur la résine M21 pure [23, 46]. Marquée par la chute des modules de conservation  $E'$  et  $G'$ , la perte de rigidité mécanique intervient ensuite sur un intervalle de température relativement long allant de 150 à 250 °C. Il s'agit ici bien d'une transition vitreuse puisqu'elle marque le passage du matériau d'un comportement élastique vers un plateau caoutchouteux, en passant par un état viscoélastique caractérisé par l'augmentation des modules de pertes  $E''$  et  $G''$ . La durée étendue de la transition (plage de 100 °C observée contre 50 °C par mesure DSC) peut s'expliquer par l'effet de consolidation des chaînes macromoléculaires de la résine causé par la réaction de réticulation résiduelle de la phase polymère, qui contrebalance ainsi les phénomènes de mobilité moléculaire dus à la transition vitreuse [19].



### 5.17 Courbes DMA du verre/époxy : en flexion 3 points (gauche) et en torsion (droite)

Il existe différentes manières d'évaluer le seuil de température de transition vitreuse à partir des courbes obtenues par DMA : par la mesure du point d'inflexion sur la courbe du module de conservation (méthode des tangentes), par la mesure de la valeur maximale sur la courbe du module de perte, et enfin par la mesure du facteur de perte maximal. Reportées dans le tableau 5.4, les valeurs obtenues, notamment par l'intermédiaire de ces deux dernières méthodes, sont en accord avec les relevés réalisés sur la résine M21 pure [23, 46] et les grandeurs obtenues par DSC au Paragraphe 5.4.2.

Méthode	DSC			DMA					
	$\beta$ (°C·min <sup>-1</sup> )			Flexion			Cisaillement		
	10	20	30	$E'$	$E''$	$\tan\delta$	$G'$	$G''$	$\tan\delta$
$T_g$ (°C)	191,4	196,5	201,7	167,4	206,8	212,5	145,5	178,2	211,1

### 5.4 Seuils de transition vitreuse du verre/époxy mesurés par DSC et par DMA (flexion 3 points et torsion)

## 5.6 Conclusion

Les changements de phase des polymères sont aujourd'hui encore un sujet d'étude très complexe, en raison notamment de la variété des systèmes étudiés et de leur structure moléculaire. Des analyses thermocinétiques ont ainsi été menées sur le stratifié constitué de fibres de verre et de résine époxy afin d'en découvrir un peu plus sur le comportement global du matériau composite lorsqu'il s'échauffe.

Des analyses thermogravimétriques ont permis de mettre en évidence une excellente stabilité thermique de la phase polymère, dont la dégradation débute lorsqu'on approche les 370 °C. L'influence d'un milieu oxydant sur les produits de décomposition de la résine a également été mise en avant par des essais comparables en milieu inerte ou actif, tandis que le caractère cinétique de la dégradation a été souligné par la réalisation des tests ATG à différentes vitesses de chauffe. Cette dépendance temps-température a été modélisée par un schéma numérique discret basé sur la loi d'Arrhenius et un modèle cinétique d'ordre  $n$  dont les résultats ont par la suite été comparés aux données expérimentales. Parmi les différentes méthodes d'identification isoconversionnelles utilisées afin d'évaluer le triplet cinétique nécessaire à la modélisation, la méthode de Friedman délivre les meilleurs résultats.

Différentes mesures calorimétriques ont également été réalisées afin d'identifier d'autres évolutions de la matière pour lesquelles aucune perte de masse n'a été observée. C'est notamment le cas de la transition vitreuse de la phase polymère du matériau, qui intervient aux alentours de 200 °C en fonction des conditions expérimentales et de la méthode de mesure employées. Deux réactions exothermiques sont ensuite visibles : la décomposition de la résine en fin d'analyse, mais aussi une phase de polymérisation résiduelle de la matrice qui intervient juste après la réaction de transition vitreuse du système. Les énergies dégagées lors de ces transitions ont été mesurées, tout comme le triplet cinétique associé à chacune des trois réactions (à l'aide de la méthode de Kissinger). La simulation du degré d'avancement de chaque réaction est moins probante qu'auparavant ; les causes de cette incertitude peuvent provenir d'une incertitude de mesure trop importante (des essais réalisés à d'autres vitesses de balayage permettraient à la méthode d'interpolation d'être plus précise) ou d'un modèle numérique inapproprié. L'exploitation d'autres approches d'identification reconnues des paramètres du modèle cinétique utilisé [31], telles que les méthodes de Borchardt-Daniels (ASTM E-2041) et d'Ozawa-Flynn-Wall (ASTM E-698), ou l'exploration d'autres modèles de transitions, comme le modèle autocatalytique à deux paramètres de Sestak-Berggren (ASTM E-2070) largement utilisé au sein des études menées sur la polymérisation [44, 47, 48], pourraient améliorer la précision des modèles. Des analyses DSC supplémentaires à température cette fois constante sont toutefois requises pour identifier les paramètres de la loi de comportement.

Enfin, des essais mécaniques en température ont permis de mettre en valeur la très bonne tenue du stratifié. La température de transition vitreuse mesurée par DMA, marquée par une importante phase de relaxation mécanique du polymère, est en accord avec les analyses précédentes.



- [1] Trotignon, J. P., Verdu, J., Dobracginsky, A. & Piperaud, M. *Précis de matières plastiques : structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*. Nathan. 2006.
- [2] Roylance, D. *Engineering Viscoelasticity*. Cambridge, MA, 2001.
- [3] Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*. 1957. Vol. 29, n° 11, pp. 1702-1706.
- [4] Elder, J. P. *Integral-differential relationship in thermal analysis*. 1984.
- [5] Vyazovkin, S. & Wight, C. A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reaction of solids. *International Reviews in Physical Chemistry*. 1998. Vol. 17, n° 3, pp. 407-433.
- [6] Immelman, E., Jahed, N. & Sanderson, R. D. Curing kinetics of diallyl phthalate in the presence of dicumyl peroxide as catalyst. A comparison of different data analysis techniques. *Thermochimica Acta*. 1993. Vol. 214, pp. 277-290.
- [7] NF EN ISO 11358 - *Thermogravimétrie (TG) des polymères*. Septembre 2014.
- [8] Henderson, J. B., Tant, M. R., Wiebelt, J. A. & Moore, J. R. NSWC TR 80-204: *Determination of kinetic parameters for thermal decomposition of phenolic ablative materials by multiple heating rate method*. Naval Surface Weapons Center, 1980.
- [9] Blaine, R. L. & Kissinger, H. E. Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochimica Acta*. 2012. Vol. 540, pp. 1-6.
- [10] Friedman, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science: Part C*. 1964. N° 6, pp. 183-195.
- [11] Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. Novembre 1965. Vol. 38, n° 11, pp. 1881-1886.
- [12] Bai, Y. & Keller, T. *High temperature performance of polymer composites*. Wiley-VGH, 2014. ISBN 978-3-527-32793-5.
- [13] Regnier, N. & Guibe, C. Methodology for multistage degradation of polyimide polymer. *Polymer Degradation and Stability*. 1997. Vol. 55, pp. 165-172.
- [14] Lee, J. Y., Shim, M. J. & Kim, S. W. Thermal decomposition kinetics of an epoxy resin with rubber-modified curing agent. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol. 81, pp. 479-485.
- [15] Rose, N., Le Bras, M., Delobel, R., Costes, B. & Henry, Y. Thermal oxidative degradation of an epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*. 1993. Vol. 42, pp. 307-316.
- [16] Maaroufi, M. A., Carpier, Y., Vieille, B., Gilles, L., Coppalle, A. & Barbe, F. Post-fire compressive behaviour of carbon fibers woven-ply polyphenylene sulfide laminates for aeronautical applications. *Composites: Part B*. 2017. Vol. 119, pp. 101-113.
- [17] Moon, C. R., Bang, B. R., Choi, W. J., Kang, G. H. & Park, S. Y. A technique for determining fiber content in FRP by thermogravimetric analyzer. *Polymer Testing*. 2005. Vol. 24, pp. 376-380.
- [18] Polanský, R., Prosr, P. & Cermák, M. Determination of the thermal endurance of PCB FR4 epoxy laminates via thermal analyses. *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 105, pp. 107-115.
- [19] Dai, Z., Li, Y., Yang, S., Zhao, N., Zhang, X. & Xu, J. Kinetics and thermal properties of epoxy resins based on bisphenol fluorene structure. *European Polymer Journal*. 2009. Vol. 45, pp. 1941-1948.
- [20] Bai, Y., Till, V. & Keller, T. Modeling of thermo-physical properties for FRP composites under elevated and high temperature. *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67, pp. 3098-3109.

- [21] Regnier, N. & Fontaine, S. Determination of the thermal degradation kinetic parameters of carbon fibre reinforced epoxy using TG. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001. Vol. 64, pp. 789-799.
- [22] Wu, C. H., Chang, C. Y., Hor, J. L., Shih, S. M. & Chen, L. W. Two-stage pyrolysis model of PVC. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1994. Vol. 72, pp. 644-650.
- [23] Paris, C. *Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable*. Université de Toulouse, 2011.
- [24] Biasi, V. *Modélisation thermique de la dégradation d'un matériau composite soumis au feu*. Toulouse : Université de Toulouse, 2014.
- [25] Noël, D., Hechler, J.-J., Cole, K. C., Chouliotis, A. & Overbury, K. C. Quantitative thermal characterization of carbon-epoxy composites using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*. 1998. Vol. 125, pp. 191-208.
- [26] Richardson, M. J. & Savill, N. G. Derivation of accurate glass transition temperatures by differential scanning calorimetry. *Polymer*. Octobre 1975. Vol. 16, pp. 753-757.
- [27] Bai, Y. & Keller, T. Modeling of post-fire stiffness of E-glass fiber-reinforced polyester composites. *Composites: Part A*. 2007. Vol. 38, pp. 2142-2153.
- [28] Etienne, S. & David, L. *Introduction à la physique des polymères*. Dunod, 2012. ISBN 978-2-10-058167-2.
- [29] NF EN ISO 11357 - *Analyse calorimétrique différentielle (DSC)*. Décembre 2009.
- [30] Risson, T. *Comportement en fluage de composites à renfort carbone et matrice époxyde et PEEK*. Lyon : Ecole Centrale de Lyon, 1998.
- [31] Wang, J., Laborie, M.-P. G. & Wolcott, M. P. Comparison of model-fitting kinetics for predicting the cure behavior of commercial phenol-formaldehyde resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 105, pp. 1289-1296.
- [32] Msallem, Y. A., Jacquemin, F., Boyard, N., Poitou, A., Delaunay, D. & Chatel, S. Material characterization and residual stresses simulation during the manufacturing process of epoxy matrix composites. *Composites: Part A*. 2010. Vol. 41, pp. 108-115.
- [33] Lafi, O., Imran, M. M. A. & Abdullah, M. K. Glass transition activation energy, glass-forming ability and thermal stability of Se(90)In(10-x)Sn(x) (x = 2, 4, 6 and 8) chalcogenide glasses. *Physica B*. 2007. Vol. 395, pp. 69-75.
- [34] Svoboda, R. & Malek, J. Glass transition in polymers: (In)correct determination of activation energy. *Polymer*. 2013. Vol. 54, pp. 1504-1511.
- [35] Taylor, S. M. & Fryer, P. J. A numerical study of the use of the Kissinger analysis of DSC thermograms to obtain reaction kinetic parameters. *Thermochimica Acta*. 1992. Vol. 209, pp. 111-125.
- [36] Rosu, D., Mustata, F. & Cascaval, C. N. Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*. 2001. Vol. 370, pp. 105-110.
- [37] Duswalt, A. A. The practice of obtaining kinetic data by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*. 1974. Vol. 8, pp. 57-68.
- [38] Wu, T. S., Chang, F. C. & Leu, A. L. Determination of the activation energy for a decomposition reaction from a single DSC curve. *Thermochimica Acta*. 1992. Vol. 200, pp. 293-297.
- [39] Cao, S., Wu, Z. & Wang, X. Tensile properties of CFRP and hybrid FRP composites at elevated temperatures. *Journal of Composite Materials*. 2009. Vol. 43, n° 4, pp. 315-330.

- [40] Jordan, J. L. & Foley, J. R. *Mechanical properties of epon 826/DEA epoxy*. Août 2008.
- [41] Giraud, I. *Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone*. Toulouse : Université de Toulouse, 2011.
- [42] Minervino, M. *Effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique de matériaux composites pour applications aéronautiques*. Poitiers : Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aéronautique, 2013.
- [43] Swanson, D. & Wolfrum, J. Effects of simultaneous compression and one-sided heat flux on the time to failure of carbon fiber-reinforced polymer composites. *Journal of Composite Materials*. Juin 2018. Vol. 52, n° 13, pp. 1809-1819.
- [44] Wingard, C. D. Characterization of prepreg and cured epoxy/fiberglass composite material for use in advanced composite piping systems. *Thermochimica Acta*. 2000. Vol. 357-358, pp. 293-301.
- [45] Sun, C. T. & Yoon, K. J. HTMIAC Report 9: *Mechanical properties of graphite/epoxy at various temperatures*. Hig Temperature Materials - Mechanical Electronic and Thermophysical Properties Information Analysis Center, 1987.
- [46] Berthe, J. *Comportement thermo-viscoélastique des composites - De la statique à la dynamique grande vitesse*. Lille : Ecole Centrale de Lille, 2013.
- [47] Mensah, P. F., Stubblefield, M. A., Pang, S. S. & Wingard, D. Thermal analysis characterization of fiberglass epoxy prepreg used to join composite pipes. *Polymer Engineering and Science*. Avril 1999. Vol. 39, n° 4, pp. 778-788.
- [48] Rosu, D., Cascaval, C. N., Mustata, F. & Ciobanu, C. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. *Thermochimica Acta*. 2002. Vol. 383, pp. 119-127.

## 6 CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS THERMOMÉCANIQUES EN TEMPÉRATURE

### 6.1 Introduction

Lors d'une irradiation laser de forte puissance, l'apport intense en énergie entraîne rapidement une élévation locale de la température au niveau de la surface irradiée et de ses environs, en raison des flux de chaleur conductifs engendrés par le gradient thermique occasionné. Les propriétés physiques du solide sont dès lors susceptibles de changer en fonction de la température, ce qui peut complètement modifier la réponse dynamique du système.

Ce chapitre s'intéresse notamment à l'évolution des propriétés thermodynamiques et mécaniques du solide hétérogène en fonction de la température. Les modifications de structure ou de composition du polymère à l'échelle moléculaire lors des différents changements de phase subis depuis son état initial jusqu'à sa dégradation possèdent une influence capitale sur les propriétés intrinsèques et la réponse physique du système. Entre ces transitions, il n'est également pas impossible d'observer une certaine dépendance plus ou moins marquée des propriétés à la température lors d'un échauffement thermique. De nombreuses études proposent alors de modéliser les propriétés thermodynamiques d'un matériau composite par l'intermédiaire de méthodes d'homogénéisation analytiques (résumées dans [1, 2]) ou numériques, en utilisant la puissance des logiciels de calcul par éléments finis [3]. Il en va de même pour la majeure partie des propriétés mécaniques des stratifiés, reconstituées à partir de tests de caractérisation quasi statique des fibres [4–7] et du polymère [7] à température élevée. L'homogénéisation des propriétés à partir de résultats de caractérisation à l'échelle du milieu continu reste toutefois une tâche complexe, soumise encore aujourd'hui à de nombreuses incertitudes.

Une autre méthode résolument empirique consiste à considérer le milieu initial constitué de multiples constituants (matrice, renforts, porosités gazeuses, résidu carboné, etc.) comme un milieu homogène équivalent. Les propriétés sont alors mesurées sur des volumes de matière représentatifs par l'intermédiaire d'expérimentations menées en température contrôlée et supposée homogène. C'est ainsi que les analyses thermodynamique (ATG, DSC) ou thermomécanique (DMA) réalisées au chapitre précédent sur des échantillons de matière rigoureusement dimensionnés seront utilisées pour déterminer un certain nombre de grandeurs physiques. Des essais complémentaires à plus grand échelle seront également nécessaires dans le but de valider la pertinence des résultats ainsi obtenus ou de les compléter par des informations supplémentaires (mesure de la diffusivité thermique par méthode flash, mesure des contraintes et allongements à rupture par des essais de traction).

### 6.2 Propriétés thermodynamiques

#### 6.2.1 Estimation de la masse volumique

Facilitée par la transformation en espèces volatiles de la phase polymère à des températures inférieures à la température de dégradation des renforts, l'analyse des courbes de mesures thermogravimétriques permet dans certains cas l'évaluation de la constitution initiale [8–11], de la masse de chaque constituant [12] ou des propriétés thermodynamiques de polymères renforcés de fibres [13, 14].

Par l'intermédiaire de la procédure suivante développée à partir des mesures ATG réalisées au Paragraphe 5.3 en milieu réactif et inerte, l'évolution de la masse volumique du verre/époxy jusqu'à dégradation peut être caractérisée. En effet, lorsqu'on considère une porosité initiale nulle, une simple loi des mélanges à l'état initial – matérialisé par l'exposant  $I$  – nous permet d'écrire la relation suivante :

$$M^I = M_f + M_m^I \quad (6.1)$$

avec  $M$ ,  $M_f$  et  $M_m$  masses du composite, des fibres et de la matrice (kg). Comme nous l'avons vu précédemment, on obtient à l'issue des analyses thermogravimétriques réalisées en milieu oxygéné des renforts débarrassés de toute présence de résine, de résidu ou d'impureté. En considérant la masse volumique des fibres de verre constantes jusqu'à 800 °C [15], la masse finale  $M^F(O_2)$  mesurée lors de ces expériences – matérialisé par l'exposant  $F$  – est donc égale à la masse des fibres initialement présentes au sein du composite :

$$M^F(O_2) = M_f \quad (6.2)$$

Dès lors, quelques manipulations algébriques nous permettent d'évaluer la masse volumique des fibres grâce à la relation suivante :

$$\rho_f = \frac{M_f}{M^I} \frac{\rho^I}{v_f} \quad (6.3)$$

avec  $\rho_f$  masse volumique des fibres de verre ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $\rho$  masse volumique du composite ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et  $v_f$  taux de renforts volumique. La mesure de la masse volumique des renforts est ainsi obtenue grâce aux mesures de la masse initiale et de la masse finale d'un échantillon composite soumis à une analyse ATG en milieu réactif ainsi qu'à la connaissance de la masse volumique initiale du composite et de la fraction volumique de fibres. Dans notre cas, ces deux grandeurs prennent des valeurs respectives de 1836,3  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et de 50 % (données fabricant), ce qui nous permet d'obtenir pour nos huit mesures par ATG en milieu oxygéné une valeur moyenne de masse volumique des fibres de 2370,3  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les résultats ne montrent aucune dépendance à la vitesse de chauffe où à la masse initiale du composite testé et la dispersion des valeurs calculées est très faible. En faisant le chemin inverse, il est également tout à fait possible de remonter à une mesure expérimentale de la masse volumique initiale de la résine grâce à l'expression ci-dessous :

$$\rho_m = \frac{\rho^I - v_f \rho_f}{1 - v_f} \quad (6.4)$$

avec  $\rho_m$  masse volumique de la résine ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Pour nos huit essais, nous obtenons une masse volumique moyenne de la résine M21 de 1302  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , très proche des données de la fiche technique. Les valeurs de masse volumique de chaque constituant sont regroupées au sein du tableau 6.1.

Constituant		Fibres de verre	Matrice époxy	Résidu carbonéux
	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	2370,3	1302	302,4
Stats	$\sigma$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	18,7	18,7	34,4
	CV (%)	0,8	1,4	11,4

### 6.1 Masse volumique de chaque constituant du verre/époxy

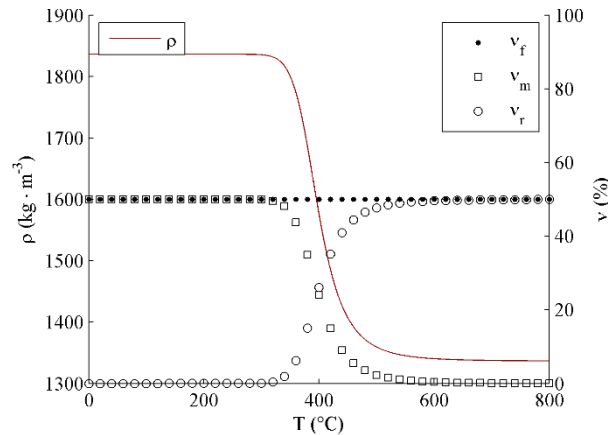
Au contraire des analyses menées en milieu réactif, les échantillons après des ATG en milieu inerte sont composés de fibres de verre ainsi que du résidu carbonéux issu de la décomposition de la résine initiale. La masse finale  $M^F(N_2)$  lors de ces essais se traduit ainsi par la relation :

$$M^F(N_2) = M_f + M_c^F \quad (6.5)$$

avec  $M_c$  masse du résidu carbonéux (kg). Une première approche considérant un volume d'échantillon constant nous permet d'estimer la masse volumique du résidu carbonéux grâce à l'expression suivante basée une fois de plus sur la loi des mélanges :

$$\rho_r = \frac{1}{1-v_f} \left( \frac{M_f}{M^I} \rho^I - v_f \rho_f \right) \quad (6.6)$$

avec  $\rho_r$  masse volumique du résidu carbonéux ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). En considérant la totalité des huit essais thermogravimétriques en milieu inerte, cette relation nous permet d'obtenir une valeur moyenne de masse volumique du résidu carbonéux de  $302,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , avec une dispersion des résultats plutôt acceptable étant donné la complexité des phénomènes mises en œuvre lors de la phase de carbonisation. Grâce à cette valeur mesurée, on peut affirmer que le produit carbonéux résultant de la dégradation thermique de la résine est un constituant relativement léger offrant probablement une structure microporeuse pouvant fortement ralentir le transport de chaleur au sein du stratifié détérioré.



### 6.1 Modélisation de la masse volumique apparente du verre/époxy en température ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

La connaissance du taux de renforts volumique et de la masse volumique de ces trois principaux composants nous permet d'estimer la masse volumique apparente du matériau en température tel que :

$$\rho_{app}(T) = v_f \rho_f + (1-v_f) \left[ (1-\varphi(T)) \rho_m + \varphi(T) \rho_r \right] \quad (6.7)$$

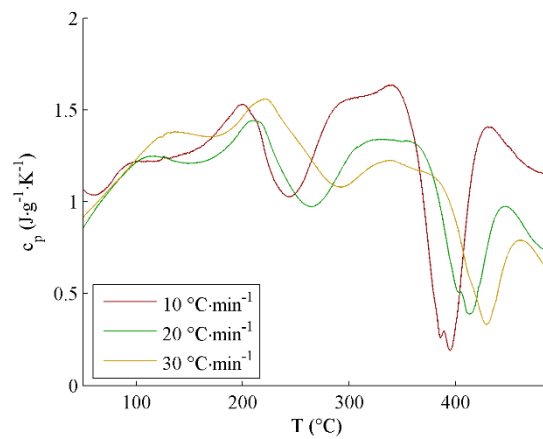
avec  $\varphi$  degré de dégradation. Le terme « apparent » ci-dessus a une signification importante : en présence du résidu carbonéux poreux, le milieu initialement solide présente une porosité importante et la valeur ici estimée présente donc un caractère empirique, puisqu'elle fait abstraction de cette perméabilité. La figure 6.1 retrace l'évolution de la masse volumique apparente du verre/époxy en fonction de la température, ainsi que l'évolution du taux  $v$  de chaque constituant présent au sein du matériau en cours de détérioration. Responsable de la carbonisation de la résine, la cinétique de dégradation entraîne par la même occasion une perte de masse notable et représente ainsi la seule réaction en mesure d'affecter la masse volumique de l'échantillon. Par l'intermédiaire du modèle discret développé au Paragraphe 5.2.3, on obtient une masse volumique du stratifié évoluant d'une valeur initiale de  $1836,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  avant dégradation vers une valeur finale de  $1336,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  après détérioration.

### 6.2.2 Évaluation de la capacité thermique massique

En l'absence d'effet thermique lié à une réaction chimique, le flux de chaleur mesuré lors d'un essai de calorimétrie dépend des caractéristiques de tests ainsi que de la capacité thermique de l'échantillon étudié. Il existe alors différentes méthodes de mesure de la chaleur spécifique à partir de courbes DSC :

- la méthode directe : le signal de mesure « brut » est analysé ;
- la méthode saphir : le signal de mesure est corrigé par l'intermédiaire de cycles de calibration réalisés à blanc (ligne de base) et avec un matériau de chaleur spécifique connue et d'inertie thermique similaire au matériau caractérisé (ligne d'étalonnage) ;
- la méthode par palier : la réponse thermodynamique du solide est examinée à différents niveaux de température isothermes.

Nous avons utilisé lors de cette étude la méthode saphir, car elle autorise une mesure continue de la capacité thermique d'une précision supérieure à la méthode directe grâce à l'implémentation de phases de calibration de l'instrument. Dans cette optique, des lignes de base et d'étalonnage ont été réalisées dans des conditions strictement identiques aux essais DSC présentés au Chapitre 5 (figure 5.11). Pour chaque vitesse de balayage (10, 20 et 30 °C·min<sup>-1</sup>) et après un cycle de dépollution initial (30 minutes à 500 °C sous air), la calibration est ainsi réalisée « à vide » et avec 56,5 mg de poudre d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pureté > 99 %), un substitut du saphir. Afin d'améliorer la précision des mesures, la norme impose par ailleurs l'exécution de deux segments isothermes prolongés en amont et en aval du cycle de chauffe linéaire (à 30 et à 500 °C pendant 15 minutes). En fonction des propriétés de l'appareil, une période d'instabilité plus ou moins longue persiste toutefois en début d'expérience ; la mesure de la capacité thermique est donc considérée comme valide environ 30 °C au-delà de la température maintenue en début d'essai [16].



## 6.2 Mesure de la chaleur spécifique du verre/époxy en température

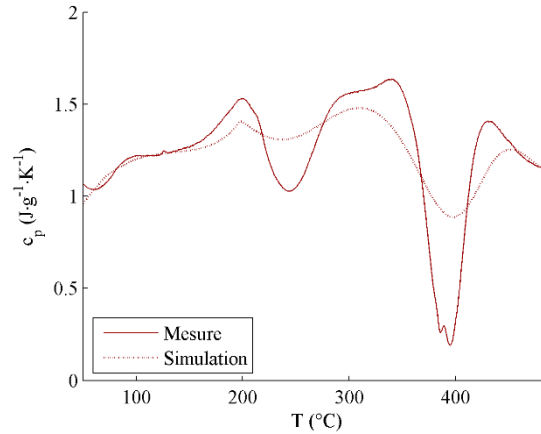
La mesure en température de la capacité thermique massique du verre/époxy pour différentes vitesses de chauffe est visible sur la figure 6.2. La valeur initiale, proche de 0,9 J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, augmente rapidement et de manière non linéaire avec la température. Malgré la tendance similaire des courbes, un net décalage est visible en fonction de la vitesse de montée en température ; en l'absence de réaction chimique, cette divergence est certainement due à un gradient thermique plus important lorsque la vitesse de chauffe augmente, entraînant un retard au niveau de la mesure. La capacité calorifique augmente ensuite lorsqu'on atteint le seuil de transition vitreuse pour atteindre une valeur approximative de 1,5 J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> aux alentours des 200 °C. Les mesures sont jusqu'ici en accord avec des essais comparables menés sur du verre/vinylester [17] ou du verre/époxy [18]. La mesure est ensuite fortement perturbée par les réactions exothermiques de réticulation et de dégradation : la création de chaleur lors de ces réactions entraîne en effet une chute du signal de mesure puisque l'apport d'énergie extérieure nécessaire à l'augmentation en température du solide devient moindre. En fin d'expérience, la transformation de la phase polymère, de nature plutôt dense, en un résidu carbonique poreux provoque la baisse de la capacité calorifique de l'échantillon à l'état décomposé.

On parle de capacité thermique apparente  $c_{p,app}$  lorsqu'on souhaite prendre en compte dans l'expression de la chaleur spécifique les flux calorifiques absorbés ou dégagés lors du déroulement des transitions de premier ordre [13, 19]. Cette grandeur est constituée à partir d'une capacité thermique effective  $c_{p,eff}$  qui peut varier en fonction de la température et des énergies échangées lors des différentes réactions tel que :

$$c_{p,app}(T) = c_{p,eff}(T) + \sum_{i=1}^N \frac{d\varphi_i}{dT} \Delta H_i \quad (6.8)$$

avec  $\varphi$  degré d'avancement de la réaction  $N$ ,  $\Delta H$  enthalpie (J·kg<sup>-1</sup>) de la réaction  $N$  et  $T$  température (°C). La capacité calorifique effective est alors obtenue en réalisant une interpolation polynomiale des courbes DSC, où les mesures au niveau des pics de réactions sont synthétiquement remplacées par des segments linéaires [20].

Les résultats de cette démarche pour les essais à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur le verre/époxy sont visibles sur la figure 6.3. Ici, la capacité thermique effective est interpolée de manière arbitraire sur deux gammes de température distinctes allant de l'ambient à  $200\text{ °C}$  (état initial) et de  $200$  à  $500\text{ °C}$  (état viscoélastique et dégradé), tandis que les transitions de polymérisation résiduelle et de décomposition –  $N$  est donc égal à 2 dans la formule (6.8) – sont modélisées par le modèle numérique développé au Paragraphe 5.2.3. La reproduction de la capacité thermique apparente en fonction de la température est globalement satisfaisante, notamment en début et en fin de mesure. Cet exercice est toutefois plus délicat lorsque les réactions de premier ordre se déroulent ; bien que les quantités énergétiques échangées soient similaires, le modèle ne parvient pas à reproduire la dynamique temporelle très rapide des réactions, ce qui débouche sur des pics étendus d'amplitude propre moins marquée.



### 6.3 Modélisation de la chaleur spécifique apparente du verre/époxy en température ( $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

#### 6.2.3 Caractérisation de la diffusivité thermique

Les méthodes de mesure de la capacité d'un corps à transmettre de la chaleur sont toutes basées sur la résolution stationnaire ou temporelle de l'équation de la chaleur. Nous nous sommes focalisés au cours de ce travail sur la méthode flash, un moyen de mesure de la diffusivité thermique sans contact, ce qui facilite la caractérisation du solide à haute température. Bien qu'il existe aujourd'hui de nombreux modèles aux hypothèses variables [21], le concept de la méthode flash est généralement toujours identique : une excitation thermique, généralement délivrée par un moyen optique (laser, lampe xénon), est brièvement déposée en face avant d'un échantillon, dont l'échauffement induit en face arrière permet de mesurer la diffusivité thermique du milieu. Le premier modèle fut imaginé en 1961 et porte le nom de son inventeur : c'est le modèle de Parker [22] qui considère une impulsion laser homogène et instantanée et un échantillon opaque en situation adiabatique. Dans ce cas, l'élévation de température temporelle en face arrière de l'échantillon est définie par la relation suivante (voir Annexe C.1) :

$$T(h,t) = \frac{Q}{\rho c_p h} \left( 1 + 2 \sum_i^{\infty} (-1)^i e^{-\frac{(i\pi)^2 \alpha t}{h^2}} \right) \quad (6.9)$$

avec  $\alpha$  diffusivité thermique ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $Q$  excitation thermique ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $h$  épaisseur du milieu (m),  $T$  température ( $^{\circ}\text{C}$ ) et  $t$  temps (s). Omettre les pertes de chaleur peut cependant entraîner des erreurs significatives, notamment dans le cas de matériaux à faible diffusivité thermique [23]. Des améliorations du modèle de Parker ont ainsi été développées par la suite : parmi les plus répandues, on peut citer le modèle de Cowan [24], qui tient compte des pertes de chaleur en surface des échantillons, ou le modèle de Cape-Lehman [25] au sein duquel sont également considérées la durée de l'impulsion d'excitation et les pertes calorifiques en circonférence de l'échantillon. Les années 1980 furent par la suite marquées par le développement de nombreux modèles 2D axisymétriques [26, 27] que nous ne prendrons pas le soin de répertorier.



Un modèle 1D analogue au modèle de Cowan a ainsi été développé. Lorsque l'on tient compte des pertes de chaleur en face avant et en face arrière de l'échantillon, le gradient temporel de température à l'arrière du solide est donné par la formule suivante (voir Annexe C.2) :

$$T(h,t) = \frac{Q}{\rho c_p h} \sum_i \frac{\left[ \cos(\hat{\alpha}_i h) + \frac{Bi}{\hat{\alpha}_i} \sin(\hat{\alpha}_i h) \right] e^{-\hat{\alpha}_i^2 \frac{\alpha t}{h^2}}}{\frac{1}{2} \left( 1 + \left( \frac{Bi}{\hat{\alpha}_i h} \right)^2 \right) + \frac{\sin(2\hat{\alpha}_i h)}{4\hat{\alpha}_i h} \left( 1 - \left( \frac{Bi}{\hat{\alpha}_i h} \right)^2 \right) + \frac{Bi}{(\hat{\alpha}_i h)^2} \left( \frac{1 - \cos(2\hat{\alpha}_i h)}{2} \right)} \quad (6.10)$$

avec  $Bi$  nombre de Biot et  $\hat{\alpha}_i$  solutions multiples de l'équation :

$$\tan(\hat{\alpha} h) = \frac{2\hat{\alpha} h \cdot Bi}{(\hat{\alpha} h)^2 - Bi^2} \quad (6.11)$$

La résolution pseudo analytique du modèle adiabatique ainsi que du modèle 1D a été réalisée à l'aide du logiciel numérique Scilab. Dès lors, l'identification de la diffusivité thermique diffère selon le modèle employé. À partir du relevé de température obtenu, la méthode de Parker définit la mesure de la diffusivité thermique telle que :

$$\alpha = 0,1388 \frac{h^2}{t_{0,5}} \quad (6.12)$$

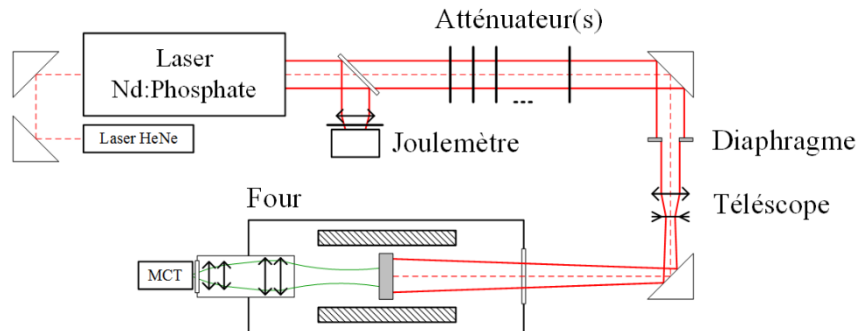
avec  $t_{0,5}$  la moitié du temps nécessaire afin d'atteindre la température maximale en face arrière de l'échantillon (s). D'une simplicité remarquable, cette méthode présente également l'avantage d'être adimensionnelle : le bon déroulement de la mesure n'est ainsi pas dépendant de l'énergie déposée en face avant ou d'une quelconque calibration en température de l'appareil de mesure en face arrière. Puisqu'elle est basée sur un seul et unique point du thermogramme, cette approche d'identification reste toutefois extrêmement sensible aux incertitudes de mesure, comme par exemple le bruit du capteur.

Cette déficience a par la suite été corrigée par des méthodes plus abouties utilisant une quantité de données plus importante, à l'image de la méthode des moments temporels [28] ou de la méthode des moindres carrés [29]. Pour les mêmes raisons de précision, un algorithme de Gauss-Newton a été implémenté au sein du modèle thermique 1D afin de minimiser la différence entre les résultats théoriques et expérimentaux sur la totalité du thermogramme. Le schéma consiste à réduire par itération la fonction  $F$  suivante en convergeant vers des valeurs de diffusivité thermique  $\alpha$ , du coefficient de pertes  $H$  et d'énergie d'excitation  $Q$  optimales tel que :

$$F(t) = \left[ T^{th}(t) - T^{exp}(t) \right]^2 \quad (6.13)$$

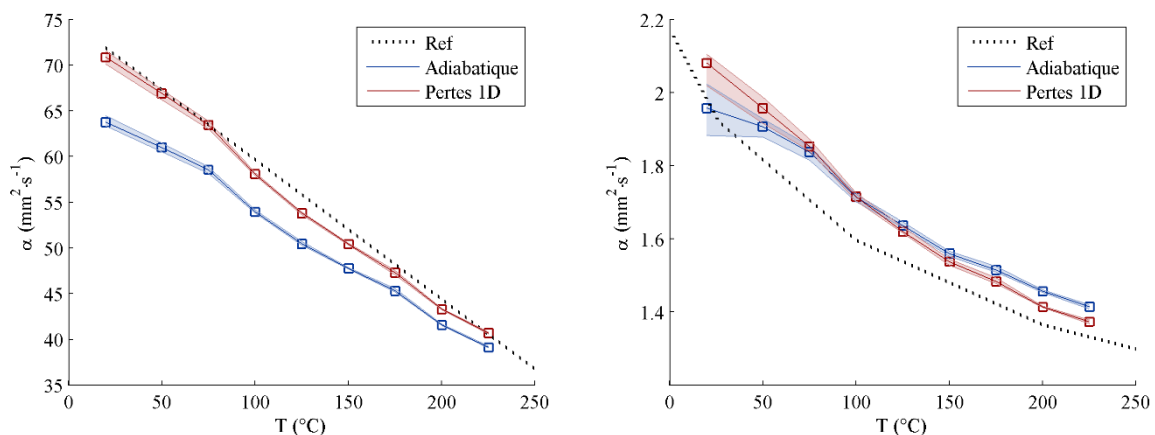
avec  $T^{th}$  et  $T^{exp}$  valeurs de température numériques et expérimentales. Ce travail a également été l'occasion de réhabiliter un banc d'essai de mesure de la diffusivité thermique – voir schéma sur la figure 6.4. L'excitation est ici prodiguée par un laser impulsif Neodyme Phosphate ( $\lambda = 1060$  nm) délivrant une énergie d'une dizaine de joules sur une durée très courte (FWHM = 0,4 ms). Divers accessoires sont placés sur le chemin optique entre la source laser et l'échantillon afin de mettre en forme et de caractériser le faisceau (atténuateurs, diaphragme d'apodisation, télescope, joulemètre). L'échantillon circulaire est quant à lui maintenu par 3 vis à  $120^\circ$  sur un porte-échantillon placé dans un four tubulaire en graphite pouvant atteindre  $1900^\circ\text{C}$ . La mesure de température est réalisée grâce à une cellule photovoltaïque MCT Vigo PVI-4TE-5 sensible à  $5\ \mu\text{m}$  située au point focal d'un montage optique constituée 4 lentilles en fluorure de calcium et d'une fenêtre de protection laser en germanium traitée antireflet sur la bande  $1,9 - 6\ \mu\text{m}$ . Le signal radiatif ainsi relevé sur un diamètre de mesure  $\varnothing 5$  mm est démultiplié par un amplificateur programmable Vigo PTCC-01-ADV, enregistré par un oscilloscope Lecroy WaveSurfer 424 et enfin post-traité lors du dépouillement à l'aide d'un filtre passe-bas à fréquence de coupure adaptative. L'ensemble de la chaîne de mesure a été calibré de l'ambient à  $230^\circ\text{C}$  à l'aide d'un corps noir à cavité disponible à l'ISL.

La totalité des essais est menée sous argon après avoir réalisé une période de vide ( $10^{-1}$  mbar) afin de limiter la présence de particules oxydantes au sein de l'enceinte climatique. Les mesures sont réalisées cinq fois à chaque palier de température entre 20 et 225 °C après avoir respecté un temps de stabilisation en température de 10 minutes minimum. Le temps de repos entre chaque essai est supérieur à 2 minutes afin de laisser la possibilité à l'échantillon de refroidir après le tir laser. Une fine couche de graphite opaque (Graphite 33) est généralement appliquée en amont des mesures sur chaque face de l'échantillon afin d'assurer une absorption idéale de l'impulsion laser, mais aussi de maîtriser le paramètre d'émissivité sur la surface de mesure. Bien que le graphite soit un excellent conducteur thermique, l'épaisseur de ces couches doit cependant être modeste, au risque de se retrouver dans le cas d'un échantillon multicouche dans le cas contraire.



#### 6.4 Schéma du montage expérimental pour la mesure de diffusivité thermique

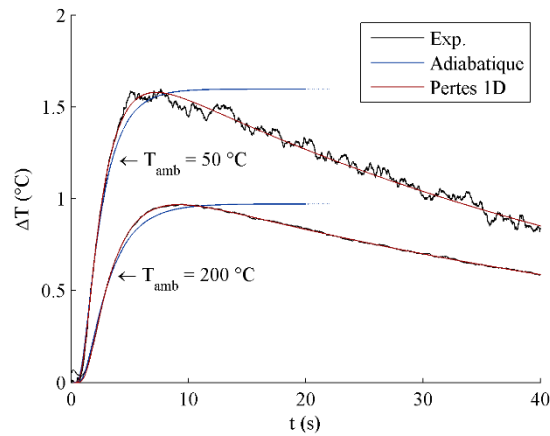
Des premiers essais sont effectués avec des étalons Ø12,5 mm en graphite POCO et en pyroceram 9606 d'une épaisseur de 2,5 mm (Netzsch). Les valeurs de diffusivité thermique en température mesurées par l'équation (6.12) de la méthode adiabatique de Parker, et par convergence de l'algorithme de Gauss-Newton (6.13) du modèle 1D sont tracées sur la figure 6.5. Quelle que soit la nature de l'échantillon (conducteur ou isolant), le modèle tenant compte des pertes en face avant et en face arrière permet d'obtenir des résultats plus précis que le modèle adiabatique, avec une erreur relative maximale d'identification par rapport à la référence de 3,6 % pour le graphite POCO et de 7,5 % pour le pyroceram 9606. Cette méthode sera donc privilégiée lors des tests ultérieurs.



#### 6.5 Mesure de la diffusivité thermique en température : graphite (gauche) et pyroceram (droite)

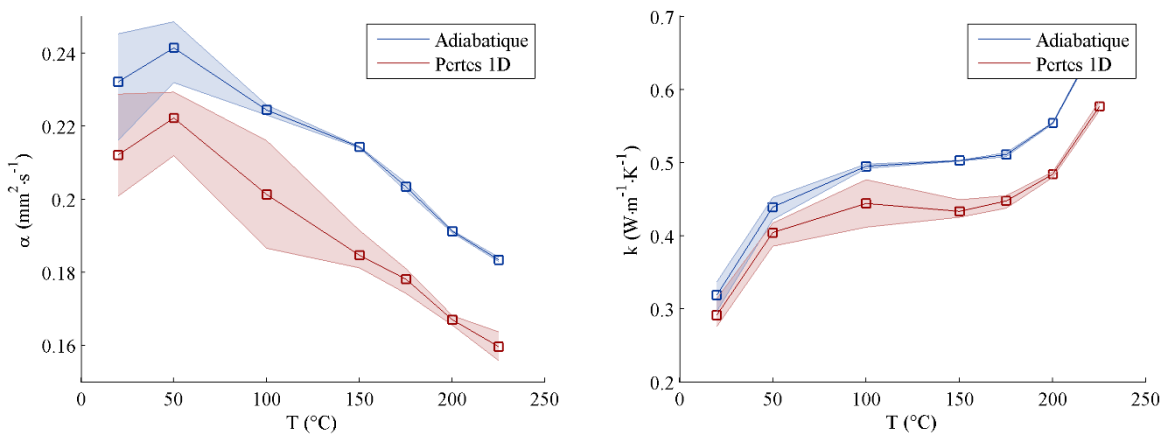
La faible inertie de chauffe, matérialisée par une capacité thermique élevée, et les propriétés isolantes de la résine présente au sein des matériaux composites peuvent compliquer la mesure de la diffusivité thermique des polymères renforcés de fibres de verre. En effet, le transfert thermique est alors marqué par une dynamique plutôt lente, ce qui a pour effet d'engendrer des thermogrammes relativement longs (réduisant ainsi la fréquence d'acquisition à quantité de données constante) et surtout d'amplitude fortement réduite. Une faible épaisseur d'échantillon, une sensibilité accrue de la mesure et un traitement optimal des données enregistrées sont dès lors indispensables afin d'obtenir des résultats fiables.

Deux exemples de thermogrammes obtenus à 50 et à 200 °C sur des pastilles Ø12,5 mm de verre/époxy 8 plis ( $h = 1,97$  mm) sont tracés sur la figure 6.6 ; on retrouve par ailleurs au sein de cette même figure une superposition des résultats numériques issus du modèle adiabatique et du modèle 1D obtenus après identification de la diffusivité thermique par chaque méthode. La présence d'un bruit plus marqué sur le thermogramme à 50 °C témoigne d'une sensibilité de mesure réduite du capteur pyrométrique 5  $\mu\text{m}$  à basse température, qui peut dans certains cas altérer la précision des résultats. La modification des propriétés thermiques à température élevée est ici bien visible : à température élevée, le thermogramme est marqué par un délai d'obtention de la température maximale plus long et une amplitude de signal plus importante, ces deux aspects étant respectivement synonymes d'une diffusivité thermique en baisse du matériau et d'une inertie thermique en hausse de l'échantillon. Le modèle 1D fait par ailleurs preuve d'une meilleure reproduction des données expérimentales, que ce soit dans la phase de montée en température ou, évidemment, dans la phase de refroidissement.



### 6.6 Thermogrammes expérimentaux et numériques du verre/époxy à différentes températures

La réalisation de ce type de thermogrammes à différents niveaux de température nous permet d'obtenir la mesure de diffusivité thermique en température visible sur la figure 6.7. En se basant sur les données délivrées par le modèle 1D avec pertes, la diffusivité thermique du verre/époxy, d'une valeur moyenne égale à  $0,21 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  à température ambiante, est en constante baisse à partir de 50 °C jusqu'à atteindre  $0,16 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  à 225 °C. Cette tendance est en accord avec d'autres études du même type menées sur des polymères renforcés de fibres de verre [17, 18], et peut en première approche être attribuée au comportement de la résine époxy, puisque la même tendance est observable dans le cas de fibres de carbone [30, 31].



### 6.7 Mesure des propriétés thermiques du verre/époxy en température diffusivité thermique (gauche) et conductivité thermique (droite)

Il est possible de calculer l'évolution de la conductivité thermique du verre/époxy en fonction de la température grâce à la formule ci-dessous, qui regroupe les mesures de masse volumique, de capacité thermique et de diffusivité thermique réalisées aux paragraphes précédents :

$$k(T) = \alpha(T)\rho(T)c_p(T) \quad (6.14)$$

avec  $k$  conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Les résultats de 20 à 225 °C pour le verre/époxy sont visibles sur la figure 6.7 en considérant une masse volumique constante ( $1836,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et une évolution de la capacité calorifique et de la diffusivité thermique suivant les résultats respectivement tracés sur les figures 6.3 et 6.7. La conductivité thermique du matériau composite augmente avec la température, passant de 0,29 à 0,58  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , bien que sa valeur stagne entre 100 et 170 °C. La hausse s'amplifie notamment à l'approche de la transition vitreuse, où la mobilité croissante des chaînes moléculaires facilite le transfert thermique par conduction.

## 6.3 Propriétés mécaniques de traction

### 6.3.1 Tests à température ambiante

Le comportement en tension d'un matériau composite est un vaste sujet d'étude. Un grand nombre de théories permettent d'estimer les propriétés mécaniques d'un stratifié en fonction de la matrice et des renforts utilisés ainsi que de l'orientation et de la quantité de ces derniers. Les modèles élastiques à l'échelle de la fibre ou du pli font cependant tous plus ou moins acte d'une certaine incertitude, tout comme les nombreuses théories au sujet des critères de rupture.



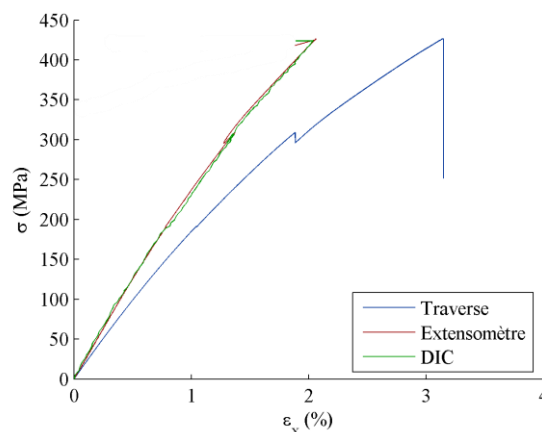
**6.8 Vue rapprochée du montage expérimental utilisé lors des essais de traction**

Il est toutefois possible de caractériser le comportement en traction de stratifiés de manière empirique par l'intermédiaire de tests de sollicitation quasi statique. Ces expériences ont ainsi été menées sur des échantillons verre/époxy de 8, 12 et 16 plis selon la procédure normalisée relative aux essais de traction pour des matériaux composites orthotropes [32]. Obtenues par découpe jet d'eau, dix éprouvettes de dimensions 250 x 25 mm de chaque épaisseur ont été caractérisées : cinq d'entre elles dans le sens longitudinal (sens de la chaîne), et cinq dans le sens transverse (sens de la trame). Les essais ont été menés à une vitesse de déplacement faible ( $2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sur une presse mécanique 250 kN Instron 5985 équipée de mors « Flexcomp » spécialement dédiés à la caractérisation de matériaux composites. Ces mors sont équipées de mâchoires striées réduisant les risques de glissement de l'éprouvette dans l'appareil et de cales de centrage assurant un alignement optimal de l'échantillon dans l'axe de traction de l'appareil. Afin d'éviter une concentration de contrainte trop importante au niveau de la zone de serrage, les éprouvettes sont protégées par des talons en verre/époxy (Hexcel 914/33%/644), fixés sur la surface polymère à l'aide d'une colle (Redux 312-5) nécessitant une période de cure sous étuve (30 minutes à 120 °C). Le choix de ces deux composants n'est pas dû au hasard et est principalement dicté par une très bonne résistance aux contraintes de cisaillement.

Après avoir placé la traverse (mors mobile) à 136 mm du mors fixe, les échantillons sont positionnés puis serrés à l'aide d'une clé dynamométrique. Dans le but de minimiser toute précontrainte mécanique qui pourrait s'appliquer sur l'échantillon lors de la phase de mise en place, l'appareil s'accommode d'un dispositif automatique de protection d'éprouvettes qui consiste à asservir la position de la traverse afin de réduire la précontrainte initiale mesurée. Après s'être assuré que le zéro de chaque chaîne de mesure a bien été effectué, le test est ensuite lancé jusqu'à obtenir la rupture des échantillons. Tout au long de l'essai, la mesure de la contrainte est réalisée par la cellule de force du dispositif, tandis que la mesure de l'élongation de l'éprouvette dans l'axe de traction est réalisée à l'aide des moyens de métrologie suivants :

- la position de la traverse par rapport au bâti : mesure par défaut de la machine ;
- un extensomètre (Instron 2630) : mesure qui se focalise sur une zone d'intérêt réduite située entre les deux pinces de l'instrument (ici distantes de 80 mm l'une de l'autre) et n'est donc pas sensible aux différentes perturbations lors des essais (jeu mécanique intrinsèque, glissement de talons, etc.) ;
- une mesure par corrélation d'images (DIC) : mesure optique par l'intermédiaire d'une caméra dont les images sont post-traitées à l'aide du logiciel GOM Correlate afin de remonter au champ de déformation dans le plan de l'éprouvette (nécessite l'application d'un mouchetis aléatoire en surface obtenu ici par pulvérisation partielle de peinture noire).

Le module de Young longitudinal et transversal ( $E_l$  et  $E_t$ ), matérialisé par la « pente » initiale de la courbe, ainsi que l'élongation maximale à rupture sur ces mêmes axes ( $\epsilon_{l,max}$  et  $\epsilon_{t,max}$ ) sont ainsi mesurés par chacune de ces différentes méthodes d'acquisition. La mesure de la contrainte maximale à rupture ( $X_l$  et  $X_t$ ) est quant à elle enregistrée par le capteur de force de l'appareil.



### 6.9 Courbe de contrainte-déformation typique du verre/époxy à température ambiante

Un exemple de courbe contrainte-déformation lors d'un essai de traction réalisé à température ambiante sur du verre/époxy est visible sur la figure 6.9. Quel que soit l'axe de sollicitation, le matériau exhibe un comportement similaire et quasi élastique jusqu'à rupture, bien que de légers décrochages soient de temps en temps observables au cours de la sollicitation (voir ci-dessus à 300 MPa par exemple). Ce type de phénomène indique généralement une rupture partielle de fibres ou de plis nuisible mais pas forcément fatale à la tenue mécanique de l'échantillon. Sur cette figure, on s'aperçoit que les mesures d'élongation obtenues par le déplacement de la traverse ne sont pas en accord avec les données recueillies par l'extensomètre ou la DIC. L'origine de ce désaccord peut provenir d'un glissement de l'éprouvette dans les mors, d'un jeu mécanique intrinsèque à la presse ou des effets de « compliance » de la machine qu'il est parfois nécessaire de corriger, notamment lorsque les déformations sont faibles [32]. À défaut, nous choisirons par la suite de nous baser uniquement sur les résultats de mesure obtenues par extensométrie et par corrélation d'images.



### 6.10 Faciès de rupture en traction d'une éprouvette de verre/époxy (8 plis)

Les mesures enregistrées lors des essais de traction dans le sens longitudinal et transversal sur des éprouvettes plus ou moins épaisses sont répertoriées au sein du tableau 6.2. On note une rigidité et une résistance mécaniques légèrement plus importantes dans le sens longitudinal grâce à une densité de fils plus élevée dans le sens de la chaîne que de la trame au sein du tissu de fibres de verre 7581 (57 contre 54 fils/pouce). La proximité des résultats nous autorise toutefois à prendre en compte par la suite des propriétés mécaniques communes aux deux axes de sollicitation [33]. Marquée par un faciès de rupture perpendiculaire au sens de traction (voir figure 6.10), la rupture intervient de manière soudaine et brutale à la fin de l'essai ; ces observations, ainsi que le fait que la rupture survienne en phase élastique, indique un comportement de type fragile [34]. Enfin, les faibles déformations constatées à la rupture des éprouvettes de verre/époxy sont en phase avec la littérature et sont généralement engendrées par la déformabilité faible de la matrice époxy [35].

Nombre de plis	$E_l$ (MPa)	$E_t$ (MPa)	$X_l$ (MPa)	$X_t$ (MPa)	$\varepsilon_{l,max}$ (%)	$\varepsilon_{t,max}$ (%)
08	26825 (3 %)	25025 (3 %)	429 (2 %)	391 (6 %)	2,06 (3 %)	2,03 (9 %)
12	26120 (6 %)	25880 (3 %)	405 (5 %)	403 (1 %)	2,06 (12 %)	2,10 (3 %)
16	25120 (3 %)	24600 (4 %)	396 (6 %)	385 (5 %)	2,00 (8 %)	2,11 (7 %)
Global	25607 (4,9 %)		402 (5,4 %)		2,06 (7,4 %)	

### 6.2 Propriétés en traction du verre/époxy à température ambiante

#### 6.3.2 Essais à haute température

Les travaux sur le comportement en traction des stratifiés en température présentent un caractère à dominante empirique à travers de nombreux tests expérimentaux menés sur des éprouvettes composites [6, 7, 36–38]. Certaines de ces études s'affairent également à évaluer les propriétés mécaniques propres à chacun des constituants que sont la résine et les fibres par l'intermédiaire d'essais complémentaires. La chaleur peut être générée par de multiples appareils tels que des pistolets à chaleur, des bobines à induction, des résistances chauffantes ou des enceintes climatiques, chaque système présentant des avantages et des inconvénients (des températures de plus en plus homogènes, mais de moins en moins élevées dans l'ordre de citation). Des essais de traction en température ont été réalisés sur des échantillons de 8 et 12 plis uniquement afin de minimiser le gradient thermique au sein de l'épaisseur des éprouvettes. Les tests suivent quasiment la même procédure que lors des essais de caractérisation à température ambiante (voir Paragraphe 6.3.1), à l'exception près qu'aucun talon n'est cette fois-ci apposé aux extrémités de l'éprouvette puisque les colles utilisées ne sont pas adaptées aux températures supérieures à 100 °C. Afin de mesurer la température de l'échantillon, trois thermocouples type K sont cette fois-ci fixés le long de l'axe de traction et de part et d'autre de l'éprouvette.

La température d'essai est obtenue à l'aide d'une enceinte climatique MTS après une longue période de chauffe qui s'explique par l'inertie thermique non négligeable des imposants mors « Flexcomp » positionnés au sein de du système. Une fois la température stabilisée, les échantillons sont mis en place puis serrés uniquement sur le mors inférieur afin d'éviter toute sur-contrainte due à la dilatation thermique des éprouvettes lors de la montée en température. L'échantillon chauffe alors jusqu'à ce que les thermocouples de surface indiquent une température moyenne égale à la température d'essai souhaitée ; l'échantillon est alors serré dans le mors supérieur du dispositif. Après 10 minutes supplémentaires de stabilisation en température, le zéro est réalisé sur toutes les chaînes de mesure et l'essai peut commencer, pendant lequel l'élongation du matériau dans l'axe de traction est mesurée par l'intermédiaire des trois méthodes suivantes :

- la position de la traverse par rapport au bâti ;
- des jauges de déformation en alliage K (Micro Measurement WK-06-062TT-350) : mesure locale et bidirectionnelle jusqu'à 300 °C par ces capteurs autocompensés, couplés à un pont de mesure 350 Ω (National Instruments NI 9237) et fixés à la surface de l'échantillon par de la colle bi-composants haute température (Micro Measurement M-Bond 610) ;
- une mesure par corrélation d'images numériques (DIC).

En raison de la hausse de température, une attention toute particulière est apportée à ces jauges de déformation, ou rosettes. En effet, la température peut engendrer une déformation apparente qu'il est nécessaire de distinguer de la déformation mécanique locale que l'on souhaite mesurer. La variation apparente de tension peut être due à deux effets distincts : la résistivité intrinsèque de l'alliage de la jauge qui varie avec la température, et la dilatation différentielle qui existe entre la jauge et la surface sur laquelle elle est collée. Alors que cette deuxième est compensée par la remise à zéro avant essai des signaux une fois la température atteinte, on peut corriger les défauts de mesure dus à la première erreur en corrigeant les mesures réalisées avec le facteur de jauge exact par la formule d'ajustement suivante :

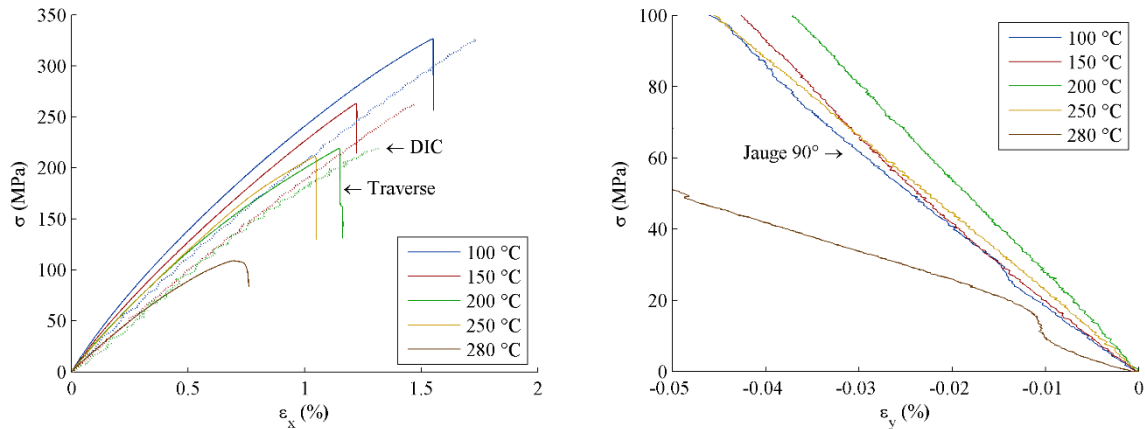
$$\varepsilon_{corr} = \varepsilon_{mes} \frac{F(T_{amb})}{F(T)} \quad (6.15)$$

avec  $\varepsilon_{corr}$  déformation corrigée,  $\varepsilon_{mes}$  déformation mesurée et  $F$  facteur de jauge en fonction de la température, qui suit la loi suivante afin de corriger la dérive linéaire en température des jauges auto compensées en alliage K pour un facteur de jauge initiale  $F(T_{amb})$  à 24 °C :

$$F(T) = -\frac{F(T_{amb})}{10^4} T + 1,0024T \quad (6.16)$$

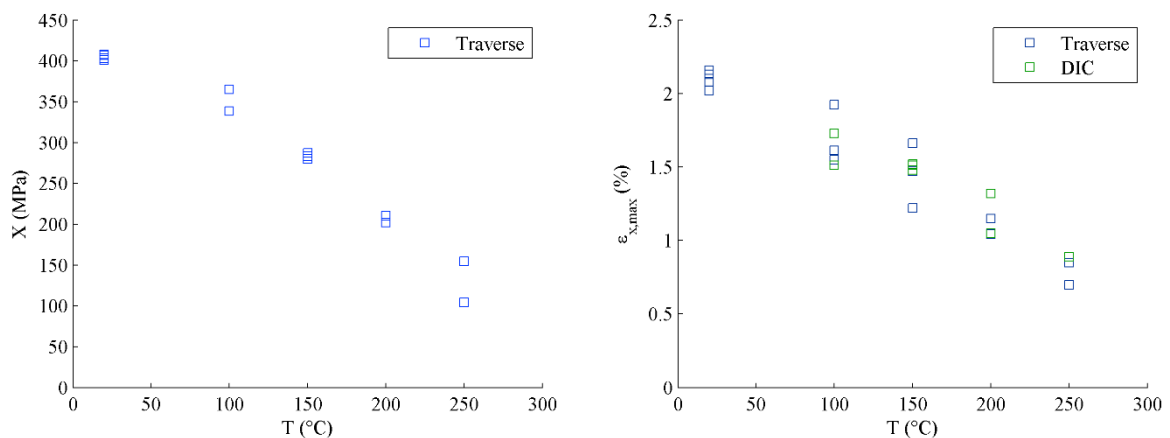
Les jauges de déformation longitudinale et transversale, dont le facteur de jauge est respectivement égal à 2,03 et 1,99 à température ambiante, ainsi que les thermocouples sont protégés par un enrobage de protection, sur lequel le motif nécessaire à la corrélation d'images a été appliqué à l'aide de peintures haute température (projection aléatoire de points blancs sur un fond homogène noir). En fonction de la variable température, le module de Young longitudinal et transversal ( $E_l$  et  $E_t$ ) ainsi que les contraintes et élongations maximales à rupture sur ces mêmes axes ( $X_l$  et  $X_t$ ,  $\varepsilon_{l,max}$  et  $\varepsilon_{t,max}$ ) sont obtenus de la même manière qu'à température ambiante, à l'exception près des mesures par jauges de déformation qui remplacent l'extensomètre.

Les courbes de contrainte-déformation du verre/époxy obtenues à l'aide des différents moyens de mesure pour différents seuils de température sont tracées sur la figure 6.11. Pour une raison inexplicable et malgré une température en-dessous de la température maximum d'utilisation des capteurs et de la colle annoncée par le fournisseur, les mesures par jauge de déformation échouent à partir d'un certain niveau de déformation : leur tracé est donc restreint à un niveau de contrainte limité pour les jauges à 90°, tandis qu'il est ignoré pour les jauges à 0° car il se superpose de toute manière au tracé des mesures par corrélation d'images DIC (ce qui d'ailleurs tend à discréditer une nouvelle fois les mesures obtenues par l'intermédiaire du déplacement de la traverse, dont les résultats divergent). Cette problématique n'empêche toutefois pas la caractérisation du module de Young en traction et du coefficient de Poisson, toutes deux réalisées à des valeurs de déformation relativement faibles.



### 6.11 Courbes de contrainte-déformation du verre/époxy à haute température dans le sens de traction (gauche) et dans l'axe perpendiculaire au sens de traction (droite)

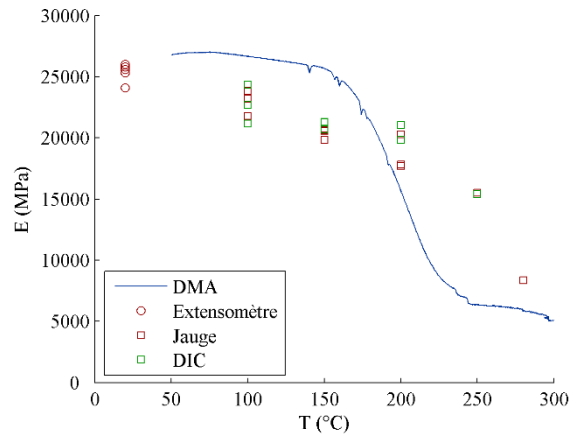
L'apparence des courbes issues des essais est similaire de 100 à 250 °C, avec un comportement quasi linéaire et une rupture brutale en fin de mesure. La chute des propriétés mécaniques est toutefois notable : les seuils de contrainte et de déformation à rupture sont en effet de plus en plus faibles, et le module de Young en traction, matérialisé par la pente de chaque courbe, est en baisse lorsque la température augmente. Le test à 280 °C semble lui indiquer un mode de rupture différent, mais la mesure en fin d'essai est faussée par un glissement de l'éprouvette dans le mors dû au ramollissement de la résine. Les grandeurs à la rupture issues de ce test ne sont donc pas représentatives du comportement du matériau et ne seront pas reportées sur les figures ultérieures.



### 6.12 Mesure des propriétés mécaniques en température contrainte de rupture (gauche) et allongement à la rupture (droite)

Tout en reprenant les données mesurées à température ambiante (voir Paragraphe 6.3.1), les figures 6.12 et 6.13 soulignent l'évolution des propriétés mécaniques du verre/époxy en fonction de la température. La contrainte et l'élongation maximale dans l'axe de traction diminuent de manière quasi linéaire lorsque la température augmente ; étant donné l'invariance des propriétés mécaniques des fibres de verre sur cette gamme de température [6, 39], cette perte peut s'expliquer par la chute de la capacité de transfert de charge de la résine époxy au passage de la transition vitreuse [7, 40]. Au-delà de cette température, on peut ensuite s'attendre à une stabilisation des propriétés mécaniques à rupture dans l'axe des fibres grâce aux propriétés des renforts à haute température [6, 37]. Ce sont également ces dernières qui permettent au module de Young dans l'axe des fibres d'être moins marqué par la hausse de température jusqu'au seuil de transition vitreuse [36, 40, 41] – environ 20 % de perte de rigidité à 200 °C dans notre cas. Pour des températures supérieures, la relaxation structurelle de la résine entraîne par contre une chute de rigidité importante du stratifié.





### 6.13 Mesure du module de Young de traction en température (comparaison avec DMA)

Puisque le matériau présente un comportement élastique, il est possible de comparer la mesure en température du module de Young en traction  $E$  obtenues par l'intermédiaire de tests de traction avec celles du module de conservation  $E'$  obtenues au Chapitre 5 (figure 5.17) lors des tests DMA en flexion 3 points. Une condition est cependant nécessaire afin de respecter une certaine similitude aux niveaux des résultats : la largeur des éprouvettes utilisées lors des tests dynamiques doit être suffisamment réduite par rapport à la longueur de ces mêmes échantillons [34]. La comparaison des mesures du module de Young élastique par test de traction et par DMA est visible ci-dessus. Les données issues de chaque méthode d'essai sont plus ou moins en accord : on observe cependant un léger retard en température de la chute du module de traction mesuré à l'aide de la presse mécanique. Ce décalage peut s'expliquer par les dimensions plus importantes des éprouvettes utilisées lors des essais à grande échelle ; des gradients thermiques résiduels peuvent dès lors subsister lorsque l'essai de traction débute, et la température moins élevée au cœur de l'éprouvette est alors susceptible de faire croire à tort à une tenue mécanique du matériau plus élevée à haute température.

## 6.4 Conclusion

L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques d'un milieu composite en fonction de la température contribue de manière cruciale à la réponse sous irradiation d'une structure aéronautique. Nous avons donc procédé à différents essais de caractérisation empirique afin d'évaluer la variabilité des propriétés intrinsèques au stratifié lorsque la température augmente.

Une partie des résultats a été obtenue à partir des analyses thermogravimétriques et calorimétriques réalisées au chapitre précédent. Ainsi, il est possible d'identifier le taux volumique de renforts et la masse de chaque constituant sous chauffe (fibres, résine, résidu carbonique) à partir des mesures de masse en début et en fin d'ATG menées en milieu réactif et inerte. En connaissant la masse volumique du matériau composite initial et faisant l'hypothèse d'un volume constant, la densité de chaque composant est également estimée grâce à une simple loi des mélanges, ce qui au final permet de modéliser la masse volumique apparente du stratifié en cours de détérioration par l'intermédiaire d'un modèle de dégradation tenant compte des variations en température et en temps.

La méthode saphir couplée aux résultats obtenus par DSC permet d'autre part la mesure rigoureuse de la capacité calorifique du solide sous chauffe. L'évolution effective de ce paramètre du polymère en fonction de la température et des transitions de second ordre est modélisée pour un état vitreux et visqueux par deux fonctions polynomiales propres à chaque plage de température, auxquelles on superpose ensuite les quantités énergétiques échangées lors des transitions de premier ordre pour obtenir une grandeur dénommée capacité thermique apparente du milieu. L'implémentation de ce terme au sein d'un modèle thermodynamique élargi permet ainsi de tenir compte de tous les aspects calorifiques intrinsèques au matériau considéré.

Des mesures de diffusivité thermique ont également été réalisées à l'aide d'un dispositif réhabilité au cours de ce travail. L'utilisation d'un modèle adiabatique et d'un modèle tenant compte de pertes thermiques en face avant et en face arrière permet d'identifier avec précision cette variable ; il est toutefois nécessaire de rendre l'échantillon opaque au rayonnement laser impulsionnel à l'origine de son excitation thermique. Le développement d'un moyen de mesure dans le plan tout comme l'intégration d'un mode de couplage semi transparent diffusant au sein du modèle thermodynamique (par exemple l'Équation de Transfert Radiatif [42]) sont envisagés dans un futur proche afin d'élargir les possibilités de mesure et d'améliorer la précision des résultats.

Enfin, des essais de traction mécanique complémentaires aux mesures par DMA ont été opérés à température ambiante et au sein d'une enceinte climatique. Ces tests à grande échelle permettent de valider les mesures de modules de Young élastique obtenues par l'intermédiaire de tests mécaniques dynamiques en flexion, mais aussi de compléter les informations à propos du comportement mécanique du matériau à la rupture par l'obtention des seuils caractéristiques de contrainte et de déformation maximales indispensables à la modélisation de la tenue mécanique d'un système sous charge quasi statique.

- [1] Progelhof, R. C., Throne, J. L. & Ruetsch, R. R. Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: a review. *Polymer Engineering and Science*. Septembre 1976. Vol. 16, n° 9, pp. 615-625.
- [2] Wang, J., Carson, J. K., North, M. F. & Cleland, D. J. A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials. *Journal of Heat and Mass Transfer*. 2006. Vol. 49, pp. 3075\_3083.
- [3] Yu, H., Heider, D. & Advani, S. Prediction of effective through-thickness thermal conductivity of woven fabric reinforced composites with embedded particles. *Composite Structures*. 2015. Vol. 127, pp. 132-140.
- [4] Sauder, C., Lamon, J. & Pailler, R. Thermomechanical properties of carbon fibres at high temperatures (up to 2000 °C). *Composites Science and Technology*. 2002. Vol. 62, pp. 499-504.
- [5] Sauder, C., Lamon, J. & Pailler, R. The tensile behavior of carbon fibers at high temperatures up to 2400 °C. *Carbon*. 2004. Vol. 42, pp. 715-725.
- [6] Bhat, T., Kandare, E., Gibson, A. G., Di Modica, P. & Mouritz, A. P. Tensile properties of plant fibre-polymer in fire. *Fire and Materials*. 2017. Vol. 41, n° 8, pp. 1040-1050.
- [7] Cao, S., Wu, Z. & Li, F. Effects of temperature on tensile strength of carbon fiber and carbon/epoxy composite sheets. *Advanced Materials Research*. Février 2012. Vol. 476-478, pp. 778-784.
- [8] Yee, R. Y. & Stephens, T. S. A TGA technique for determining graphite fiber content in epoxy composites. *Thermochimica Acta*. 1996. Vol. 272, pp. 191-199.
- [9] Noël, D., Hechler, J.-J., Cole, K. C., Chouliotis, A. & Overbury, K. C. Quantitative thermal characterization of carbon-epoxy composites using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*. 1998. Vol. 125, pp. 191-208.
- [10] Moon, C. R., Bang, B. R., Choi, W. J., Kang, G. H. & Park, S. Y. A technique for determining fiber content in FRP by thermogravimetric analyzer. *Polymer Testing*. 2005. Vol. 24, pp. 376-380.
- [11] Davidy, A., Achlama, A. M., Ronen, A., Levy, H. & Grosfeld, R. Determination of kinetic parameters of aerospace materials. *43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. Cincinnati, Juillet 2007.
- [12] Springer, G. S. Mode for predicting the mechanical properties of composites at elevated temperatures. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. Janvier 1984. Vol. 3, pp. 85-95.
- [13] Bai, Y., Till, V. & Keller, T. Modeling of thermo-physical properties for FRP composites under elevated and high temperature. *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67, pp. 3098-3109.
- [14] Lua, J., O'Brien, J., Key, C. T., Wu, Y. & Lattimer, B. Y. A temperature and mass dependent thermal model for fire response prediction of marine composites. *Composites: Part A*. 2006. Vol. 37, pp. 1024-1039.
- [15] Henderson, J. B., Tant, M. R., Wiebelt, J. A. & Moore, J. R. NSWC TR 80-204: *Determination of kinetic parameters for thermal decomposition of phenolic ablative materials by multiple heating rate method*. Naval Surface Weapons Center, 1980.
- [16] *NF EN ISO 11357 - Analyse calorimétrique différentielle (DSC)*. Décembre 2009.
- [17] Bausano, V. *Structural integrity of polymer matrix composites exposed to fire conditions*. Blacksburg : Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.
- [18] Kalogiannakis, G., Van Hemelrijck, D. & Van Assche, G. Measurement of thermal properties of carbon/epoxy and glass/epoxy using modulated temperature differential scanning calorimetry. *Journal of Composite Materials*. 2004. Vol. 38, n° 2, pp. 163-175.
- [19] Bai, Y. & Keller, T. *High temperature performance of polymer composites*. Wiley-VGH, 2014. ISBN 978-3-527-32793-5.
- [20] Grange, N. *Étude du comportement au feu de matériaux composites destinés à des applications aéronautiques : expériences et modélisations*. Centre Val de Loire : INSA, 2018.
- [21] Vozar, L. & Hohenauer, W. Flash method of measuring the thermal diffusivity. A review. *High Temperatures - High Pressures*. 2003. Vol. 35, n° 36, pp. 253-264.
- [22] Parker, W. J., Jenkins, R. J., Butler, C. P. & Abbott, C. P. Flash method for determining

- thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*. Septembre 1961. Vol. 32, n° 9, pp. 1679-1684.
- [23] NF EN ISO 22007 - Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique. Mars 2012.
- [24] Cowan, R. D. Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures. *Journal of Applied Physics*. Avril 1963. Vol. 34, n° 4(1), pp. 926-927.
- [25] Cape, J. A. & Lehman, G. W. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity. *Journal of Applied Physics*. Juillet 1963. Vol. 34, n° 7, pp. 1909-1913.
- [26] Donaldson, A. B. Radial conduction effects in the pulse method of measuring thermal diffusivity. *Journal of Applied Physics*. 1972. Vol. 43, n° 10, pp. 4226-4228.
- [27] Donaldson, A. B. Two-dimensional thermal attenuation of a laser pulse in a solid. *Journal of the Franklin Institute*. Octobre 1972. Vol. 294, n° 4, pp. 275-281.
- [28] Degiovanni, A., Laurent, M. & Prost, R. Mesure automatique de la diffusivité thermique. *Revue de Physique Appliquée*. 1979. Vol. 14, n° 11, pp. 927-932.
- [29] Gembarovic, J., Vozar, L. & Majernik, V. Using the least square method for data reduction in the flash method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1990. Vol. 33, n° 7, pp. 1563-1565.
- [30] Tresansky, A. C. USNA-1531-2: Numerical modeling of high irradiance electromagnetic beam effects on composite and polymer materials. US Naval Academy, 2013.
- [31] Tresansky, A. C., Joyce, P. J., Radice, J. J. & Watkins, R. J. Numerical modeling of high-energy laser effects in polymer and composite materials. *Journal of Directed Energy*. 2014. Vol. 5, pp. 137-158.
- [32] NF EN ISO 527 - Détermination des propriétés en traction. Avril 2012.
- [33] Pascual, C., De Castro, J., Kostro, A., Schueler, A., Vassilopoulos, A. P. & Keller, T. Optically-derived mechanical properties of glass fiber-reinforced polymer laminates for multifunctional load-bearing structures. *Journal of Composite Materials*. 2015. Vol. 49, n° 28, pp. 1-18.
- [34] Risson, T. *Comportement en fluage de composites à renfort carbone et matrice époxyde et PEEK*. Lyon : Ecole Centrale de Lyon, 1998.
- [35] Berthelot, J.-M. *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. 4ème. Tec & Doc Lavoisier, 2005. ISBN 978-2-7430-0771-3.
- [36] Gibson, A. G., Otheguy Torres, M. E., Browne, T. N. A., Feih, S. & Mouritz, A. P. High temperature and fire behaviour of continuous glass fibre/polypropylene laminates. *Composites: Part A*. 2010. Vol. 41, pp. 1219-1231.
- [37] Feih, S., Mathys, Z., Gibson, A. G. & Mouritz, A. P. Modelling the tension and compression strengths of polymer laminates in fire. *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67, n° 2007, pp. 551-564.
- [38] Sun, C. T. & Yoon, K. J. HTMIAC Report 9: *Mechanical properties of graphite/epoxy at various temperatures*. High Temperature Materials - Mechanical Electronic and Thermophysical Properties Information Analysis Center, 1987.
- [39] Feih, S., Boiocchi, E., Kandare, E., Mathys, Z., Gibson, A. G. & Mouritz, A. P. Strength degradation of glass and carbon fibres at high temperature. *Journal of Material Science*. Décembre 2008. Vol. 44, n° 2, pp. 392-400.
- [40] Wang, Y. C. Variation of strength and stiffness of fibre reinforced polymer reinforcing bars with temperature. *Cement & Concrete Composites*. 2005. Vol. 27, pp. 864-874.
- [41] Hwang, T. K., Park, J. B. & Kim, H. G. Temperature effect on the flexural deformation and strength of carbon fiber-reinforced plastic laminate. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012. Vol. 31, n° 17, pp. 1158-1169.
- [42] Niezgoda, M. *Modélisation du transfert thermique au sein de matériaux poreux multiconstituants*. Orléans : Université d'Orléans, 2012.



# 7 ÉTUDE ET MODÉLISATION SOUS IRRADIATION LASER

## LASER

### 7.1 Introduction

Les études à propos de la vulnérabilité de structures au feu sont pléthore. Elles consistent en général à soumettre des structures de différentes échelles à une contrainte mécanique statique voire dynamique, puis à les soumettre au feu à l'aide d'un instrument pyrotechnique tel une torche ou un brûleur. Que ce soit en traction [1, 2] ou en compression [1–5], les températures de surface, les déformations ou encore les temps de rupture sont alors caractérisés en fonction des paramètres de tests, permettant ainsi une meilleure compréhension des phénomènes pouvant parfois mener jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

En ce sens, les essais de vulnérabilité laser présentent plusieurs points communs. La principale différence avec une agression au feu réside dans la nature, la proximité et l'intensité de la source d'échauffement : un incendie est en effet une source de chaleur proche, diffuse, multispectrale et d'une densité relativement faible tandis qu'un faisceau laser est un flux monochromatique distant mais ciblé et présentant un flux d'énergie pouvant atteindre des niveaux considérables. La physique à l'origine des phénomènes est donc totalement différente, et les délais de réponse ou les temps de rupture sont incomparables (typiquement plusieurs minutes pour le feu contre seulement quelques secondes avec un laser continu actuel de puissance respectable).



**7.1 Photographie d'une éprouvette de traction irradiée ( $191 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  ;  $\text{Ø}50 \text{ mm}$  ; 12,55 s)**

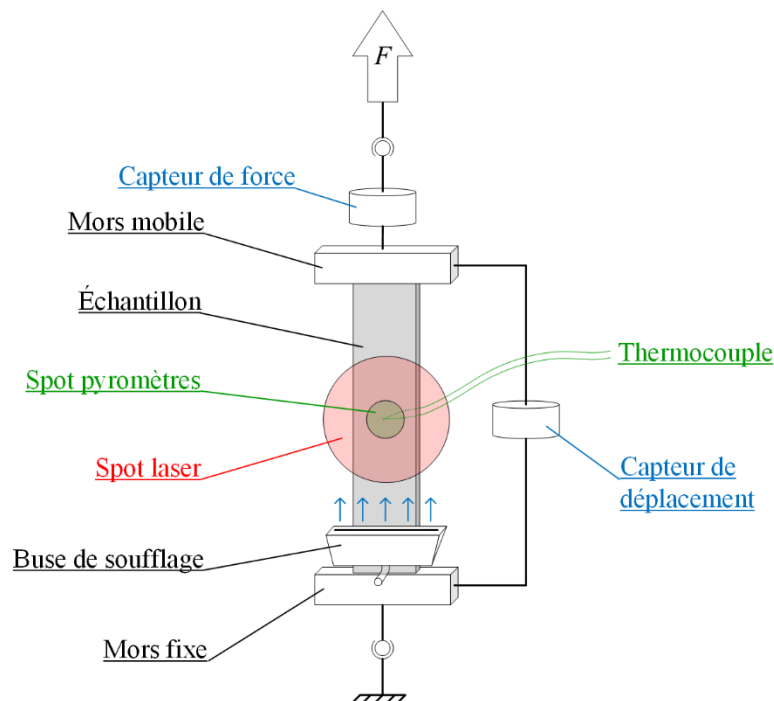
À notre connaissance, aucune étude ne porte aujourd'hui sur la caractérisation de la vulnérabilité laser de structures polymères renforcées de fibres de verre sous sollicitation mécanique. Comme présenté au Paragraphe 2.3.2, ce type de travaux singulier concerne à l'heure actuelle majoritairement la caractérisation de plastiques chargés de fibres de carbone [6]. Présenté au cours de ce chapitre, un banc d'essai laser avec mise sous contrainte mécanique de traction simultanée nous a ainsi permis d'obtenir des premiers résultats sur des matériaux de structure aéronautique tel que le verre/époxy. Le cahier des charges est le suivant : pouvoir mettre sous tension des éprouvettes de traction standards à des niveaux de contraintes proches des conditions d'emploi, puis être en mesure d'irradier ces structures sur une zone, pendant un certain temps et à puissance variable. Pour ce type d'essai, la mesure en continu durant l'essai de la contrainte de traction, de la déformation dans l'axe de la sollicitation et des températures de surface est indispensable afin d'assimiler au mieux les différents phénomènes. Les observations empiriques sont également complétées par l'observation des scènes d'expérimentations à l'aide de caméras CCD standards et ultra-rapides.

Un modèle multiphysique est enfin développé afin de reproduire le comportement thermodynamique complexe des échantillons sous irradiation. Comme tout modèle, cet algorithme a un objectif clair : approcher, par la numérisation d'équations continues de la physique en un problème discret, la solution de systèmes d'équations aux dérivées partielles (EDP) non linéaires qu'on ne peut résoudre de manière analytique. La résolution des différentes physiques impliquées dans le modèle passe ainsi par la décomposition du modèle multiphysique en problèmes monophysiques plus simples à analyser, qui lorsqu'ils sont résolus sont à nouveau considérés sous un angle plus global. Cette approche résulte d'une volonté de simplifier des phénomènes déjà très complexes pris séparément.

## 7.2 Essais de vulnérabilité laser sous sollicitation mécanique

### 7.2.1 Présentation du banc laser de traction

La source laser se substituant aujourd'hui le mieux à une hypothétique future arme laser à l'ISL est un laser à fibre dopée ytterbium (IPG YLS-10000) capable d'émettre en continu un faisceau d'une puissance de 10 kW à 1070 nm. Le transport de l'énergie lumineuse du bloc source jusqu'au banc d'essai est assuré par une fibre optique d'une longueur de quelques mètres équipée d'un collimateur à son extrémité afin d'obtenir en sortie un faisceau quasi homogène  $\varnothing 18$  mm d'une divergence pleine estimée à 0,8 mm/mrad. Ce dernier est ensuite mis en forme à l'aide d'un diaphragme métallique  $\varnothing 14$  mm et d'une lentille traitée antireflet dont la position par rapport à l'éprouvette irradiée peut varier : on obtient ainsi sur cible un faisceau laser de diamètre ajustable présentant une distribution spatiale d'énergie homogène. La puissance laser en sortie de collimateur est par ailleurs enregistrée en continu durant l'irradiation à l'aide d'une lame de prélèvement qui redirige une quantité infime d'énergie laser dans une sphère intégrante équipée d'une photodiode.



7.2 Schéma du banc d'essai laser de traction statique (faisceau élargi)

Un banc de traction est aligné sur le trajet optique du faisceau laser afin de soumettre à une contrainte statique des échantillons de dimensions standards (250 x 25 mm) et d'épaisseur variable en fonction du nombre de plis de l'éprouvette irradiée (8, 12 ou 16 plis). La sollicitation mécanique est réalisée par un bras de levier sur lequel l'utilisateur charge manuellement une certaine quantité de poids afin d'obtenir le niveau de contrainte souhaité. Le système est équipé d'une cellule de force Futek LCM375 placée dans l'axe de traction et d'un capteur de position à fil Sensel Measurement SM-CD50 fixé entre les mors inférieur et supérieur afin de mesurer l'évolution de la contrainte et de l'allongement aux extrémités de l'éprouvette en cours d'irradiation. Un schéma de principe ainsi qu'une photographie du montage expérimental sont respectivement visibles sur les figures 7.2 et 7.3.



### 7.3 Photographie du banc d'essai laser de traction statique

D'autres appareils de métrologie non intrusifs entourent également la cible, notamment pour la mesure de température en face avant. On retrouve ainsi une caméra infrarouge FLIR A655sc (640 x 480 pixels) équipée d'un objectif FOL25ND en mesure de cartographier la température dans le plan sur différentes gammes thermiques grâce à un jeu de trois filtres atténuateurs statiques. Trois pyromètres couvrant chacun une plage de température particulière apportent également une mesure complémentaire au niveau de la zone irradiée. Le tableau 7.1 rappelle les spécificités de chacun des instruments pyrométriques, dont la combinaison permet de mesurer des températures jusqu'à 3500 °C. La mesure de la température en face arrière intervient quant à elle par contact à l'aide d'un thermocouple type K, dont le signal de mesure obtenu par effet Seebeck est accentué par un amplificateur électronique Bmcm MAL-THR.

Désignation	Marque	Modèle	Gamme de température	Domaine spectral	Spécif. temporelles
Pyromètre LT	Raytek	MMLT	-40 – 800 °C	8 – 14 μm	$\tau = 120$ ms
Pyromètre MT	Lumasense Tech.	IN 5/5 plus	400 – 2500 °C	5,14 μm	$\tau = 80$ ms
Pyromètre HT	Lumasense Tech.	50/067-LO plus	1100 – 3500 °C	0,676 μm	$\tau < 1$ ms
Caméra IR	Flir	A655sc	-40 – 250 °C	7,5 – 14 μm	$f = 200$ Hz (max.)
			100 – 900 °C		
			300 – 2700 °C		

### 7.1 Récapitulatif des propriétés de chaque appareil pyrométrique



Tandis que le signal de la caméra infrarouge est enregistré de manière numérique par un ordinateur de laboratoire, les signaux analogiques de mesure issus de la cellule de force, du capteur de position, des trois pyromètres et du thermocouple sont enregistrés par deux oscilloscopes Lecroy WaveRunner 64Xi. La synchronisation des enregistrements analogiques et numériques est assurée par un générateur de pulse Stanford DG535 générant un signal TTL sur le front montant du signal d'émission laser. Une fois l'essai terminé, chaque signal de tension respectif est converti en une grandeur physique par l'intermédiaire de tables de calibration réalisées avant et après chaque série de tests à l'aide d'un puissance-mètre à effet thermique Ophir 10K-W-BB-45 (pour la puissance laser), d'un corps noir Pyrox PY5 (pour les systèmes pyrométriques), d'un étalonneur Martel Electronics TC-100 (pour le thermocouple) et des fiches d'étalonnage mises à disposition par le fournisseur des capteurs de force et de position.

## 7.2.2 Résultats expérimentaux

### 7.2.2.1 Procédure d'essai

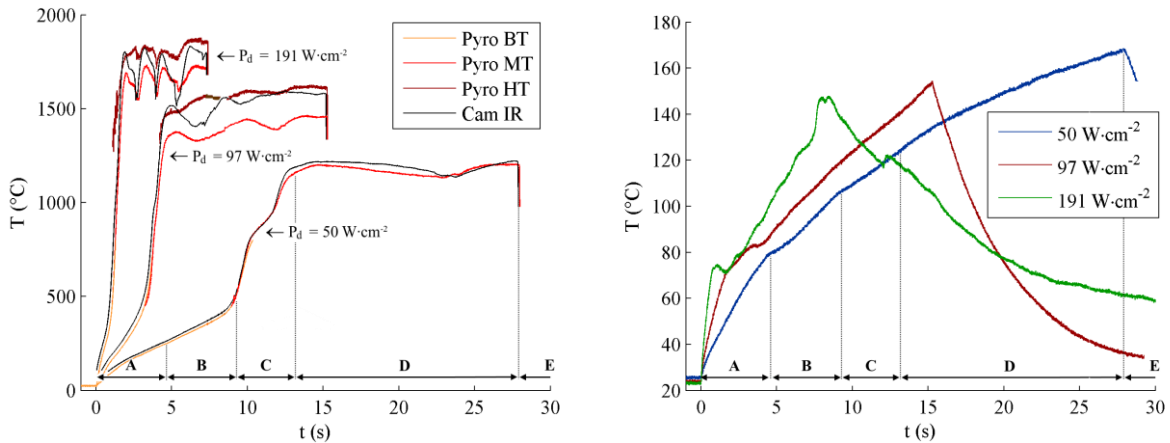
La même procédure de test est utilisée avant chaque essai. Munies de talons de protection et équipées d'un thermocouple collé au centre de la face arrière de l'échantillon à l'aide d'une colle époxy bi-composant conventionnelle, les éprouvettes sont positionnées, puis serrées dans les mors inférieur et supérieur à l'aide d'une clé dynamométrique (couple de serrage = 120 Nm). Le bras de levier mécanique est alors relâché, puis trois cycles de charge-décharge sont réalisés afin de vérifier l'absence de jeu au sein du mécanisme et de permettre un alignement optimal de l'éprouvette avec l'axe principal de la chaîne de traction. Une fois la contrainte appliquée, le test d'irradiation peut démarrer. Qu'elle soit rompue ou non, chaque éprouvette est pesée en fin de test afin d'évaluer la perte de masse associée à l'agression laser ainsi qu'à la possible rupture mécanique.

Bien que nécessaire dans le cadre d'applications laser, la mesure de température sans contact peut entraîner certaines difficultés lors des essais. La première d'entre elles réside dans la création d'espèces chimiques volatiles lors de la décomposition de l'échantillon. Sous forme de gaz, de flammes ou de particules, ces produits de décomposition s'échappant du solide se trouvent sur le chemin optique de la mesure pyrométrique et peuvent donc perturber les relevés de température réalisés. Afin de minimiser ces perturbations, nous utiliserons ici une buse de soufflage dirigée sur la face avant des échantillons afin de propulser un flux d'air permettant d'évacuer au maximum les produits parasites. La deuxième difficulté est la connaissance de l'émissivité du matériau, un paramètre qui permet de quantifier le flux radiatif émis en surface du matériau, et donc par déduction la température du solide. Dans notre cas, cette grandeur est un paramètre difficile à évaluer : l'émissivité peut en effet varier en fonction de la longueur d'onde, de la température, de l'état de surface ou de la direction d'émission du rayonnement thermique. À partir de mesures au spectromètre FTIR et de la loi de Kirchhoff, il est possible d'estimer une émissivité théorique du verre/époxy dans l'infrarouge proche et lointain de 0,9. Faute de mieux, le paramètre sera considéré constant et isotrope tout au long des essais tout en gardant à l'esprit les imprécisions que cette hypothèse peut engendrer [7]. La mesure sera enfin réalisée sur une zone de diamètre Ø15 mm commun à tous les appareils, ce qui requiert, excepté pour la caméra thermique, un alignement minutieux des dispositifs infrarouge situés à distance de la cible.

### 7.2.2.2 Tests à faisceau laser élargi

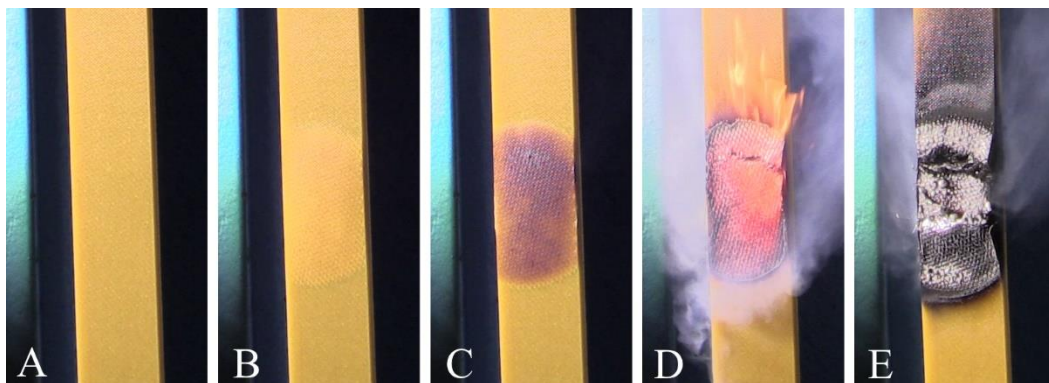
Une première série d'essais de vulnérabilité laser a été réalisée sur des éprouvettes de traction de verre/époxy 16 plis. Le diamètre d'impact laser sur cible est fixé à 50 mm, soit deux fois la largeur des échantillons. Cette configuration est utile à deux fins précises : rendre la distribution d'énergie laser sur la surface de la cible homogène afin de réduire le système thermodynamique à un problème 1D, et engendrer des densités de puissance suffisamment faibles pour pouvoir observer en détail les phénomènes engendrés par l'irradiation laser. Les tests ont été menés avec trois niveaux de flux laser différents de 50, 97 et 191 W·cm<sup>-2</sup> (entre 0,95 et 3,8 kW), ce dernier étant obtenu à puissance maximale du laser, et à quatre niveaux de précontrainte mécanique fixés à 25 %, 37,5 %, 50 % et 62,5 % de la charge maximale de rupture du matériau ( $\sigma \approx 100, 150, 200$  et 250 MPa en fonction des poids de charge disponibles).

Des exemples de relevés de température en face avant et en face arrière obtenus en cours d'irradiation jusqu'à rupture sont visibles sur les figures 7.4. La cohérence des mesures obtenues à partir de chaque appareil ainsi que la reproductibilité des mesures obtenues à flux laser similaire (non matérialisée sur les figures 7.4) est excellente, notamment à basse température, avant que les perturbations de mesure n'apparaissent. Quelle que soit la puissance laser, les mesures présentent également de nombreux points communs caractéristiques que nous allons tenter de détailler ci-dessous.



#### 7.4 Températures relevées lors d'essais sur verre/époxy jusqu'à rupture (150 MPa) en face avant par pyrométrie (gauche) et en face arrière par thermocouple (droite)

Couplée à l'observation simultanée de la scène d'expérimentation – voir séquence 7.5 pour un essai à  $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , l'analyse de l'évolution non linéaire de la température sur chacune des faces de l'éprouvette délivre de riches informations. On assiste initialement à une première phase de chauffe relativement lente jusqu'à atteindre la dégradation de la phase en polymère entre 450 et 500 °C (étape A). Comme nous l'avons déjà expliqué au Paragraphe 3.2.2, cela s'explique par la distribution du flux laser dans le volume de l'échantillon vierge initialement semi transparent qui empêche une trop forte concentration d'énergie électromagnétique en surface. Cette hypothèse est validée par les mesures de température par thermocouple en face arrière. En effet, cet appareil de mesure intrusif détecte dans un premier temps une élévation rapide de température car il absorbe une certaine quantité d'énergie laser traversant l'échantillon (8 % dans le cas du verre/époxy 16 plis – voir figure 4.18) et agit ainsi comme une « antenne » vis-à-vis du flux laser. En ce sens, la mesure n'est donc pas représentative de la température de surface sur laquelle le thermocouple est collé. Le passage en face irradiée des seuils de température de transition vitreuse et de post-polymérisation caractérisés au cours du Chapitre 5 ne présente par ailleurs aucune influence notable sur les relevés de température réalisés lors de ces essais, bien que le ramollissement de la résine soit discernable sur les séquences d'enregistrement où l'on peut constater un changement progressif d'apparence dénotant une probable délamination des plis (étape B).



#### 7.5 Observations lors d'un essai sur verre/époxy sans rupture ( $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; Ø50 mm ; 150 MPa)

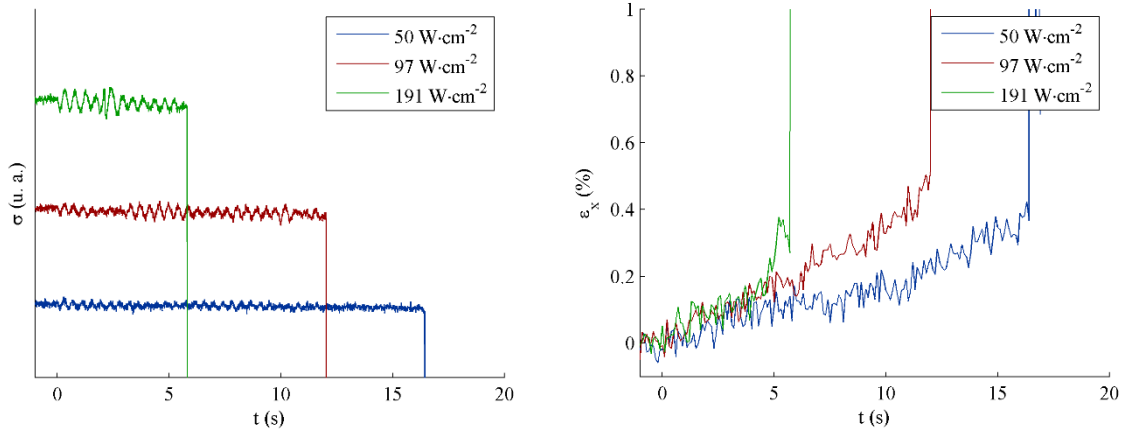
Le régime de chauffe change lorsque la température atteinte en face avant est suffisante pour engendrer la dégradation de la résine. La nature semi transparente du polymère laisse petit à petit place à un comportement optique de type opaque (étape C), entraînant la modification de la réponse optique désormais caractérisée par une absorption du flux laser en surface. Cette concentration d'énergie électromagnétique provoque un « emballement thermique » en face avant, où la vitesse de chauffe s'accélère brutalement, et un ralentissement de l'échauffement du thermocouple en face arrière, puisque la quantité de flux laser parvenant à traverser l'échantillon est moindre. On peut dès lors supposer que le moyen de mesure de température par contact redevient progressivement représentatif de la température de la surface à laquelle il est solidaire.



### 7.6 Observation détaillée de la surface du verre/époxy lors de l'irradiation ( $191 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

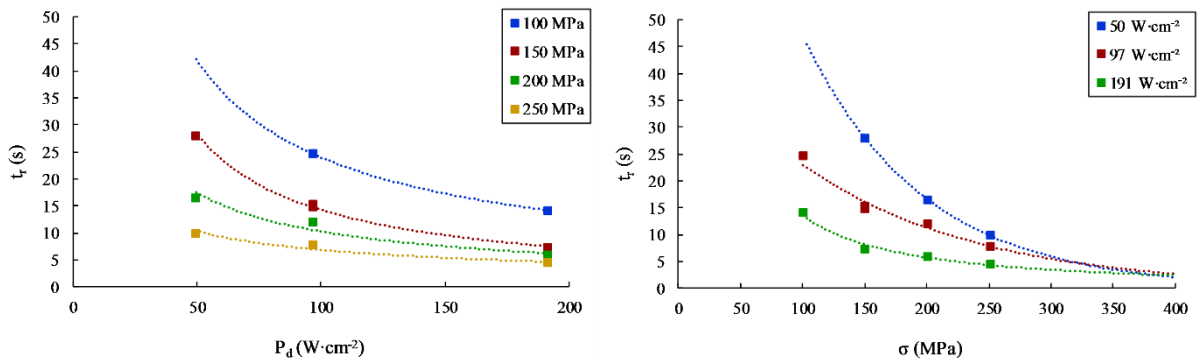
Si l'on néglige l'inflammation des gaz de produits de dégradation, qui peut dans certains cas quelque peu perturber la mesure, la température en face avant atteint alors rapidement une valeur constante comprise entre 1200 et 1800 °C selon la puissance laser utilisée (étape D). Un équilibre thermodynamique en fonction de la température est alors atteint en surface entre l'apport en énergie du flux laser et les pertes thermiques associées à des phénomènes de convection en régime forcé, mais aussi et surtout à du rayonnement au vu des températures engagées ( $T > 1000 \text{ °C}$ ). Les oscillations de mesure ensuite observables sont attribuables à la disparition successive des plis de renforts qui se retirent de la zone d'irradiation, soit par phénomène de capillarité (les fibres fondues se rétractent en dehors de la zone irradiée pour former des gouttelettes), soit par action mécanique des gaz sous pression (les plis de tissu, dont la résistance mécanique est affaiblie sous l'action de la chaleur, finissent par être « arrachés » du solide). Ces deux phénomènes sont distinguables sur la scène d'irradiation capturée en cours d'essai (voir figure 7.6), ou sur des échantillons non rompus après essai (voir figure 7.1). La fin d'essai intervient enfin lorsque la rupture mécanique de l'échantillon est atteinte ou, en l'absence de rupture, à l'arrêt du tir laser (étape E). Ici, il est intéressant de noter que la rupture de l'éprouvette survient pour des températures en face arrière quasiment similaires comprises entre 140 et 160 °C : ceci semble indiquer que la température moyenne des plis résiduels mécaniquement viables est un critère important lorsqu'il s'agit d'anticiper la rupture de la structure.

L'observation des mesures de contrainte et de déformation mécaniques sous irradiation, dont des exemples sont visibles sur les figures 7.7, apporte également une quantité supplémentaire d'informations. On s'aperçoit dans un premier temps que l'éprouvette est sujette à des phénomènes de vibrations lorsqu'elle est impactée par le flux laser. Ce phénomène dynamique ne semble pas dépendre du niveau de précontrainte initial mais bien du flux laser, qui à densité de puissance élevée entraîne des vibrations d'une amplitude plus importante. En raison d'un capteur de position à fil peu adapté, les faibles déformations mesurées d'autre part sont fortement bruitées et difficilement interprétables. On parvient cependant à discerner la tendance suivante : la déformation mécanique de l'éprouvette est plus rapide lorsque la précontrainte mécanique est élevée, ainsi que lorsque la puissance laser augmente. Indépendamment de la densité de puissance du flux laser, la rupture intervient par ailleurs à différents seuils d'allongement en fonction du niveau de contrainte mécanique initial, entre 0,58 % à 250 MPa et 0,32 % à 100 MPa. La divergence des résultats et la faible quantité d'essais réalisés dans des conditions identiques ( $CV \approx 20 \%$ ) ne permet toutefois pas d'en tirer de conclusion plus précise.



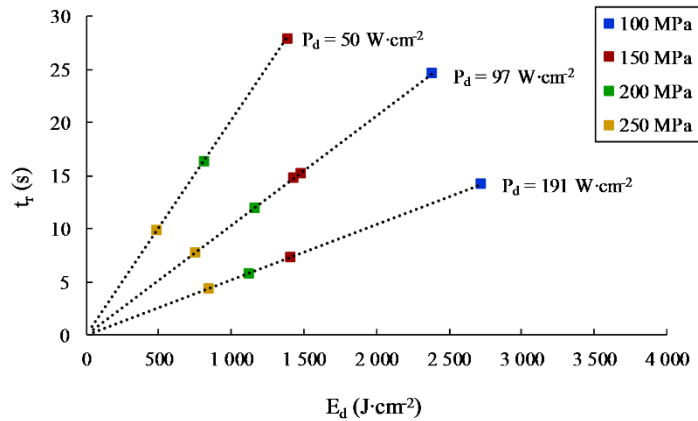
### 7.7 Données mécaniques relevées lors d'essais sur verre/époxy jusqu'à rupture (200 MPa) contrainte mécanique (gauche) et déformation mécanique (droite)

En raison de leur brusque changement d'état au moment de la rupture des éprouvettes (la contrainte devient nulle et la déformation tend vers l'infini), les données de mesure mécaniques ont par contre l'avantage de représenter un moyen de mesure extrêmement précis des délais de rupture des échantillons soumis à l'action combinée d'une irradiation laser et d'une contrainte mécanique de traction. Les temps de rupture  $t_r$  des échantillons de verre/époxy 16 plis sont affichés pour différents niveaux de contrainte mécanique et de flux laser sur les figures 7.8. Les valeurs sont comparables avec des données obtenues lors d'essais de traction laser similaires menés sur des polymères renforcés de fibres de carbone [6]. Pour des niveaux de contrainte réduits, le temps requis pour détruire une éprouvette avec de tels flux laser peut s'avérer relativement long (15 à 30 secondes, ou plus), tandis que seules 5 à 10 secondes sont nécessaires afin de rompre une éprouvette soumise à une contrainte de traction de 250 MPa, soit 62,5 % de sa charge maximale. Le temps de rupture sous irradiation décline également au fur et à mesure que la densité de puissance laser augmente.



### 7.8 Temps de rupture du verre/époxy en fonction : du flux laser (gauche) et de la précontrainte mécanique (droite)

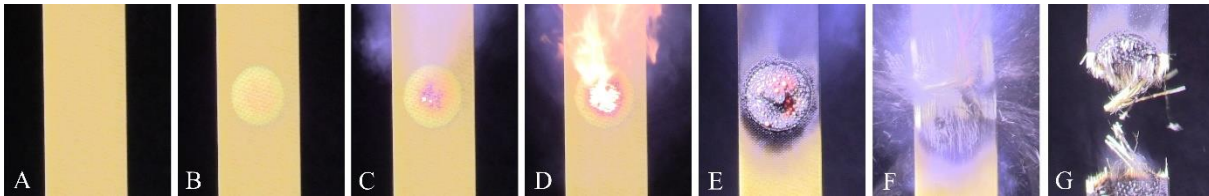
Il est possible de réunir ces informations sous un seul et même graphique en mettant en relation ces données de temps de rupture avec la densité d'énergie laser  $E_d$  déposée sur la cible ( $E_d = P_d \cdot t$ ) ; on obtient ainsi le tracé visible sur la figure 7.9. Ce graphique nous permet d'évaluer la vulnérabilité laser de structures vis-à-vis de la quantité d'énergie laser requise pour réduire à zéro leur tenue mécanique. Quelle que soit la densité de puissance laser  $P_d$  considérée, la linéarité quasi parfaite entre temps de rupture et énergie laser à différents niveaux de contrainte mécanique est évidente. En outre, bien que les délais de rupture soient plus courts à flux laser élevé, des faibles flux laser s'avèrent moins gourmands en énergie pour un résultat similaire à contrainte mécanique similaire. Les températures plus importantes engendrées par les fortes puissances laser peuvent en partie expliquer cette observation, car une part plus importante d'énergie est alors restituée vers l'ambient et donc perdue sous forme de rayonnement.



## 7.9 Temps de rupture du verre/époxy en fonction de l'énergie laser (faisceau élargi)

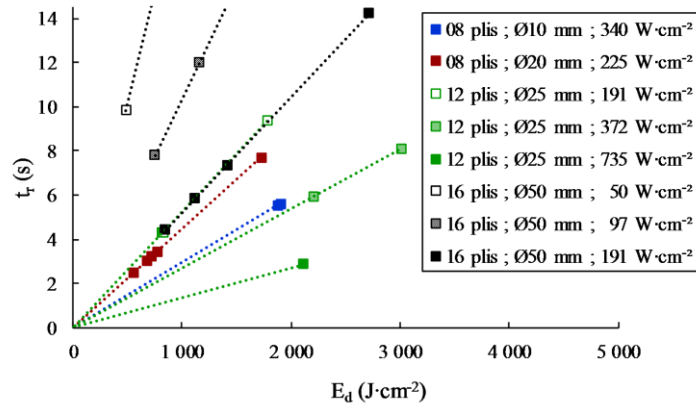
### 7.2.2.3 Tests à faisceau laser focalisé

D'autres séries d'essais de vulnérabilité laser ont été menées sur des éprouvettes de traction verre/époxy 8 ou 12 plis, lors desquelles le diamètre du faisceau laser varie entre 10 et 25 mm (contre 50 mm pour les essais menés au Paragraphe 7.2.2.2). Par rapport aux tests précédents, cette configuration permet d'augmenter aisément les flux laser pour obtenir des densités de puissance sur cible plus proches des niveaux envisagés pour une future arme laser. Les variables de tests sont donc ici l'épaisseur de l'échantillon, le diamètre d'impact du faisceau laser, la puissance laser et la précontrainte de traction appliquée aux extrémités de l'éprouvette qui s'élève, selon l'essai, à 25 ou 50 % de la charge maximale.



### 7.10 Observations lors d'un essai avec rupture ( $225 W \cdot cm^{-2}$ ; $\varnothing 20$ mm ; 150 MPa)

Un exemple d'essai à  $225 W \cdot cm^{-2}$  (0,7 kW) avec un faisceau laser  $\varnothing 20$  mm focalisé sur cible est visible sur la séquence d'observation 7.10. Le déroulement des phénomènes jusqu'à la rupture de l'éprouvette est semblable au cas du test à faisceau laser focalisé (voir figure 7.5), à une exception près : l'existence d'un gradient thermique dans le plan de l'échantillon, matérialisé par exemple par une dégradation au centre de la zone irradiée plus précoce qu'en circonférence (voir étape C). Les contraintes thermiques dues au gradient latéral de température sont ainsi responsables d'une probable décohésion fibres-matrice qui entraîne l'apparition d'une zone claire notamment visible à l'étape B. Ce « blanchiment » a déjà été évoqué au Paragraphe 3.3.2 et apparaît uniquement lorsque l'énergie laser est focalisée sur une zone définie de l'échantillon. Les étapes F et G illustrent quant à elles la rupture brutale de l'échantillon, qui survient ici quelques dixièmes de secondes après la fin de l'irradiation. Ce phénomène est dû au transport de chaleur par conduction depuis la zone chaude tout juste irradiée vers la face arrière froide, et a pour conséquence de poursuivre l'affaiblissement mécanique de la structure globale. D'après nos essais, une durée d'irradiation égale à 90 % du temps de rupture caractéristique suffit à provoquer la cassure de l'échantillon dans n'importe quelle condition d'essai, tandis que l'éprouvette résiste quel que soit les paramètres de test lorsque la durée d'irradiation est inférieure à 80 % du temps de rupture. La destruction post-irradiation lorsque la durée d'irradiation se situe entre 80 et 90 % est ainsi aléatoire et dépend des conditions de test (épaisseur de la structure, diamètre d'impact laser sur cible, niveau de précontrainte mécanique, etc.). De manière générale, on relève cependant que la probabilité de destruction post-irradiation est plus importante lorsque la puissance laser de tir est élevée, alors qu'elle décroît en présence d'échantillons épais de diamètre d'impact réduit ou de contrainte mécanique modeste.



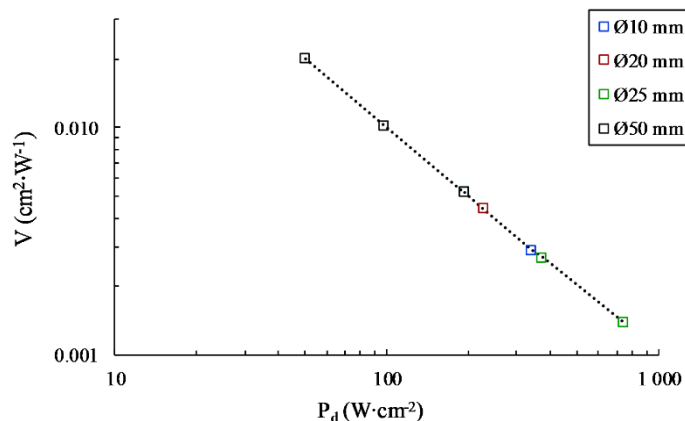
### 7.11 Temps de rupture du verre/époxy en fonction de l'énergie laser (faisceau élargi et focalisé)

Il est difficile, étant donné la population limitée d'éprouvettes et surtout la grande quantité de variables expérimentales, d'isoler l'influence d'un seul et unique paramètre de test sur le temps de rupture des échantillons. On se propose ainsi à nouveau de rapporter les temps de rupture  $t_r$ , mesurés lors des essais d'irradiation continue jusqu'à rupture de la cible à la densité d'énergie laser  $E_d$  déposée sur la structure ; le résultat de cette manipulation est visible sur la figure 7.10, sur laquelle est donc retracée (en noir) une partie des données de la figure 7.9.

On retrouve, malgré la dispersion des conditions de tests, la même tendance linéaire qu'auparavant : à même densité de puissance laser, la distribution des mesures de temps de rupture en fonction de la densité d'énergie laser déposée suit une relation affine, sur laquelle les points de mesure se déplacent en fonction de l'épaisseur de l'échantillon irradié et de la précontrainte mécanique appliquée lors de l'essai. En matière de temps de rupture, la pente de cette droite d'interpolation représente donc un critère de vulnérabilité qui varie en fonction de l'intensité du flux laser et du diamètre d'impact sur cible ; en effet, plus la droite est horizontale, plus les délais de rupture sont courts à quantité d'énergie laser déposée équivalente. Cette relation inversement proportionnelle peut se traduire par la relation suivante :

$$t_r = V E_d \quad (7.1)$$

avec  $V$  coefficient directeur de la droite ( $\text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ ). Ainsi, plus le coefficient  $V$  est faible, plus le temps de rupture est atteint rapidement. On peut évaluer l'influence du diamètre d'irradiation en traçant le coefficient  $V$  calculé à partir de chacune des huit droites disponibles sur la figure 7.11 en fonction de la densité de puissance laser utilisée lors de l'essai.



### 7.12 Mise en relief de la rapidité de rupture mesurée en fonction du diamètre et du flux laser

Visible sur la figure 7.12, ce tracé souligne les délais de rupture plus brefs à flux laser élevé (marquée par une valeur de  $V$  qui décroît lorsque la densité de puissance augmente) ainsi que l'appartenance de tous les coefficients  $V$  à une seule et unique courbe, ce qui nous permet de démontrer un résultat expérimental crucial de cette étude : la surface d'impact du faisceau n'a absolument aucune influence sur les temps de rupture constatés lors de la totalité des tirs laser effectués au cours de cette étude. En d'autres mots, la vulnérabilité de la structure sous traction est identique quelle que soit la focalisation du faisceau, et le seul paramètre de tir qui permet d'accélérer le processus de neutralisation de la cible est la puissance du laser. Cette affirmation reste cependant à valider par des essais complémentaires sur d'autres matériaux et pour d'autres échelles géométriques.

## 7.3 Simulation thermodynamique sous irradiation

### 7.3.1 Schéma de modélisation dynamique

#### 7.3.1.1 Notions thermodynamiques

Les problèmes d'interaction laser-matière impliquent généralement la modélisation des phénomènes de couplage optique et des effets thermiques associés à l'absorption d'une fraction de l'énergie laser. L'équation de la chaleur sous sa forme générale est alors résolue par des codes de calculs linéaires [8–10] ou non linéaires [11], ou à l'aide de logiciels de résolution par éléments finis tels que COMSOL [12] ou Abaqus [13–16]. Par ailleurs, une loi d'absorption optique du flux laser dans le volume est requise lorsque le milieu est semi transparent ; la loi de Beer-Lambert qui est privilégiée dans la majeure partie des cas afin d'être couplée à la résolution de l'équation de Fourier [17–19].

Si l'on néglige le transfert de chaleur par rayonnement au sein d'un corps solide et homogène, l'équation de la chaleur prend la forme générale suivante :

$$-k\Delta T(\Omega, t) + \rho c_p \frac{\partial T(\Omega, t)}{\partial t} = Q(\Omega, t) \quad (7.2)$$

avec  $k$  conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $\rho$  masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $c_p$  capacité thermique massique ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $Q$  source de chaleur volumique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $T$  température ( $^{\circ}\text{C}$ ) et  $t$  temps (s). La résolution de cette EDP parabolique permet ainsi de calculer un champ de température théorique à tout instant et en tout point du domaine de définition  $\Omega$  dans le cas d'un transfert thermique au sein du milieu purement conducteur. La prise en compte dans le problème de l'absorption d'une partie du faisceau laser par le solide peut se faire à travers le terme  $Q$  de l'équation (7.2), qui permet de considérer n'importe quel phénomène pouvant engendrer un transfert de chaleur au sein du milieu. La source de chaleur correspond alors à la densité de puissance déposée par le laser à un endroit spécifique intégrée dans l'espace volumique adjacent tel que :

$$Q(\Omega, t) = \vec{\mathbf{n}} \cdot \nabla I(\Omega, t) \quad (7.3)$$

avec  $I$  flux laser monochromatique ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Il convient pour pouvoir résoudre l'équation (7.2) d'imposer des conditions aux frontières spatiales et temporelles du domaine. Au contraire de la condition aux limites temporelles qui se traduit généralement par la définition de la température initiale du système  $T(\Omega, 0)$ , les conditions aux limites sur les bords du système géométrique peuvent quant à elles traduire une condition dynamique :

- de température imposée (condition de Dirichlet) : les valeurs de température vérifiées par la solution aux frontières du domaine sont connues ;
- de flux normal imposé (condition de Neumann) : les valeurs de flux de chaleur vers l'ambient aux frontières du domaine sont connues.

Ces deux cas de figures se traduisent respectivement par les formules suivantes :

$$T(\Omega, t) = T_{lim}(\Omega, t) \quad (7.4)$$

$$\frac{\partial T(\Omega, t)}{\partial n} = \vec{n} \cdot \nabla T(\Omega, t) \quad (7.5)$$

avec  $T_{lim}$  température aux bords du système (°C). L'équation (7.5) permet toutefois la modélisation de conditions plus réalistes, par exemple lorsque le milieu est isolé et donc en condition adiabatique (flux normal imposé nul), ou lorsque des échanges avec l'ambiant ont lieu (flux de surface convectif ou radiatif). À ce stade, la résolution du problème thermodynamique, bien que compliquée, peut toujours intervenir de manière analytique, si et seulement si les propriétés du milieu restent constantes tout au long du calcul. Comme nous l'avons observé, le comportement sous irradiation laser de matériaux composites semi transparents à base polymère demeure cependant fortement évolutif dans le temps, et les propriétés optiques, thermodynamiques ou mécaniques sont amenées à varier tout au long de l'expérience. La nécessité d'un code de calcul numérique tenant compte de l'évolution des propriétés physiques dans le temps apparaît donc comme indispensable afin de modéliser au plus précis les effets de chauffe sur cible d'une irradiation laser intense.

### 7.3.1.2 Hypothèses du problème

La résolution de l'équation de la chaleur requiert un espace de résolution tridimensionnel pour les cas les plus complexes, mais la configuration du laser et de la cible dans notre cas – un faisceau homogénéisé par filtrage spatial et de diamètre plus grand que la largeur de l'éprouvette – permettent de ramener le problème à un calcul 1D où seul le profil temporel de température dans l'épaisseur du milieu est calculé. L'équation (7.2) devient ainsi :

$$\rho c_p \frac{dT(z, t)}{dt} = k \frac{d^2T(z, t)}{dz^2} + Q(z, t) \quad (7.6)$$

avec  $z$  coordonnée spatiale (m). De la même manière, l'équation (7.3) prend la forme unidimensionnelle suivante :

$$Q(z, t) = \frac{dI(z, t)}{dz} \quad (7.7)$$

Une irradiation laser de forte puissance engendre irrémédiablement des températures de surface de la cible très élevées (typiquement supérieures à 1000 °C). La prise en compte des pertes d'énergie par convection ou par rayonnement, dont l'ampleur croît avec la température de surface, semble donc indispensable afin d'obtenir des résultats fidèles. La condition de Neumann (7.5) de flux normal imposé permet de transcrire ces échanges énergétiques matérialisés par des conditions aux frontières du système 1D, c'est-à-dire en face avant et en face arrière, telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0, \quad -k \frac{dT(0, t)}{dz} = -h_c(0)[T(0, t) - T_{amb}] - \varepsilon(0)\sigma [T(0, t)^4 - T_{amb}^4] \end{array} \right. \quad (7.8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z = h, \quad k \frac{dT(h, t)}{dz} = -h_c(h)[T(h, t) - T_{amb}] - \varepsilon(h)\sigma [T(h, t)^4 - T_{amb}^4] \end{array} \right. \quad (7.9)$$

avec  $h_c$  coefficient de convection ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  émissivité de surface,  $\sigma$  constante de Stefan-Boltzmann ( $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ) et  $T_{amb}$  température du milieu ambiant (°C).



### 7.3.1.3 Couplage multiphysique

Comme nous avons pu le remarquer au Paragraphe 7.1, l'interaction d'un faisceau laser de forte puissance avec un matériau composite à base polymère est caractérisée par un comportement évolutif engendrant une réponse dynamique qui varie fortement tout au long de l'irradiation. Cette hypothèse vaut pour les propriétés optiques, avec le passage lors de la dégradation d'un milieu semi transparent à un milieu opaque, mais aussi pour les propriétés thermiques et mécaniques, pour lesquelles le dépassement du seuil de transition vitreuse peut par exemple également influencer le comportement. Nous écarterons cependant dans un premier temps la prise en compte du problème mécanique au sein du modèle multiphysique pour nous concentrer uniquement sur le couplage des aspects optiques, thermodynamiques et thermocinétiques du système.

Comme indiqué par l'équation (7.7), la source de chaleur interne induite par l'absorption du faisceau laser au sein de la cible dépend directement de la progression de ce dernier au sein du corps irradié. Sur un axe défini, la propagation d'un flux laser monochromatique, directionnel et cohérent au sein d'un milieu semi transparent peut être exprimée par la loi de décroissance exponentielle de Beer-Lambert :

$$\frac{dI(z,t)}{dz} = -kI(z,t) \quad (7.10)$$

avec  $k$  coefficient d'absorption monochromatique ( $m^{-1}$ ). La loi de Beer-Lambert est une équation différentielle ordinaire, linéaire et de premier ordre ; elle constitue une solution élémentaire de l'Équation de Transfert Radiatif (ETR) pour laquelle l'atténuation du faisceau laser est uniquement attribuée à la nature absorbante du milieu. Une approximation importante est donc réalisée par cette première approche, puisque les phénomènes de diffusion sont donc négligés. La résolution de l'équation (7.10) ne requiert qu'une seule et unique condition initiale matérialisée par la relation suivante :

$$I(0,t) = (1 - r_{cc,e}) I_{laser}(t) \quad (7.11)$$

avec  $r_{cc,e}$  coefficient de Fresnel en surface  $I_{laser}$  flux laser incident ( $W \cdot cm^{-2}$ ). Il est toutefois nécessaire de coupler un modèle de dégradation de la résine afin de prendre en compte le changement des propriétés optiques lorsque la détérioration du polymère intervient. Comme au Chapitre 5, nous utilisons ici la loi d'Arrhenius pour modéliser l'avancement de la réaction en fonction du temps et de la température :

$$\frac{d\varphi}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - \varphi)^p \quad (7.12)$$

avec  $\varphi$  degré de conversion,  $E_a$  énergie d'activation ( $J \cdot mol^{-1}$ ),  $A$  facteur pré-exponentiel ( $min^{-1}$ ),  $p$  ordre de la réaction et  $R$  constante universelle des gaz parfaits ( $R \approx 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ). Dans notre cas, la détérioration de la matière est à sens unique : nous faisons donc l'hypothèse d'une dégradation irréversible, ce qui signifie que le degré de détérioration du milieu ne peut décroître au cours du temps. L'influence de la réaction de dégradation sur les propriétés optiques de la cible, ici le coefficient d'absorption  $k$  de Beer-Lambert, peut être définie grâce à la relation suivante :

$$k(\varphi) = (1 - \varphi) k' + \varphi \frac{-\ln(1 - 0,8)}{h_{pli}} \quad (7.13)$$

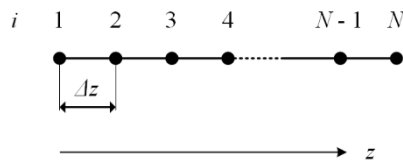
avec  $h_{pli}$  épaisseur d'un pli (mm). Le coefficient d'absorption optique varie donc localement entre une valeur initiale  $k'$  caractéristique de l'échantillon semi transparent intacte, et une valeur traduisant l'opacité quasi totale – 80 % d'absorption – du matériau sur l'épaisseur d'un pli (l'expression sous un terme logarithmique est due à la réciproque de la loi exponentielle de Beer-Lambert). On obtient donc à cet instant un modèle dynamique, couplant les aspects optiques et thermodynamiques par l'intermédiaire d'une loi thermocinétique et capable de prédire l'évolution monodimensionnelle du profil de température au sein d'un milieu solide évolutif.

### 7.3.1.4 Numérisation par schéma FTCS

Il existe aujourd'hui trois grands types de discrétisation permettant de transformer un problème continu exact régi par des EDP en une forme discrète approchée. La différence entre ces trois méthodes réside principalement dans la manière de formuler le problème numérique. De la méthode la plus simple à la plus complexe, on retiendra :

- la méthode des différences finies qui consiste à remplacer les dérivées partielles par des différences finies en des points discrets suffisamment proches les uns des autres pour obtenir une approximation correcte ;
- la méthode des volumes finis dont le principe est d'intégrer sur des volumes élémentaires de forme simple les équations écrites sous forme de loi de conservation ;
- la méthode des éléments finis qui permet d'approcher, dans un sous-espace de dimension finie, un problème écrit sous forme variationnelle dans un espace de dimension infinie (utilisation des fonctions d'interpolation).

De nos jours, les méthodes de numérisation sont principalement basées sur la méthode des éléments finis, qui permet de traiter des géométries complexes mais dont la mise en œuvre est extrêmement compliquée. Onéreux, le développement de ces solveurs numériques par un personnel spécialisé rend ce type d'outil très prolifique mais le cœur du système reste difficilement accessible à l'utilisateur. Afin de contourner ces contraintes, un code de calcul personnel basé sur la méthode des différences finies a donc été développé au cours de ce travail. La méthode des différences finies consiste à approximer les dérivées des équations de la physique par discrétisation en différents points – appelés nœuds – et en différents instants du domaine étudié. Le problème continu régi par une EDP sur un domaine défini devient ainsi un problème discret matérialisé par un système de relations linéaires permettant de résoudre l'inconnue  $T_i^n$ , où  $i$  est l'indice d'espace suivant l'axe  $z$  et  $n$  est l'indice temporel. Finalement, on obtient donc à chaque pas de temps une approximation de la solution sur un ensemble de nœuds  $N$ , constituant le maillage spatial du domaine.



### 7.13 Vue de l'esprit d'un schéma de discrétisation spatiale 1D

Un développement de Taylor permet d'obtenir la discrétisation centrée ou décentrée d'opérateurs différentiels de différents ordres. Prenons par exemple le cas d'une fonction unidimensionnelle dérivable dans l'espace et le temps : en considérant une erreur de troncature négligeable, l'approximation de la dérivée première dans le temps peut s'exprimer par un schéma aux différences finies d'ordre 1 « avant » ou « arrière » se traduisant respectivement par les formules ci-dessous :

$$\frac{dT(z,t)}{dt} = \frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta t} \quad (7.14)$$

$$\frac{dT(z,t)}{dt} = \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta t} \quad (7.15)$$

Lorsqu'elles sont exprimées sous la forme d'une dérivée temporelle, ces expressions linéaires, aussi appelés schémas d'Euler, sont respectivement qualifiées d'explicite – progressif dans le temps – ou d'implicite – rétrograde dans le temps. Des schémas aux différences finies d'ordre supérieur peuvent être construits en manipulant les développements de Taylor. L'utilisation de schémas aux différences finies d'ordre 2 « avant » et « arrière » permet ainsi d'obtenir un schéma de second ordre « centré » exprimant la dérivée première de la fonction continue par rapport au temps tel que :

$$\frac{dT(z,t)}{dt} = \frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{2\Delta t} \quad (7.16)$$

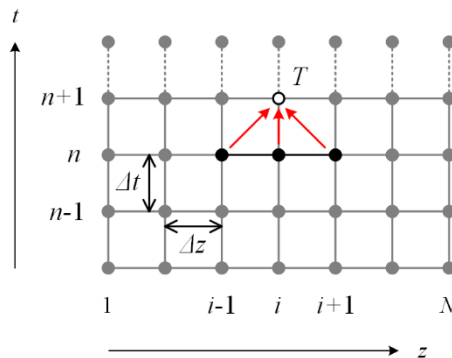
Les schémas aux différences finies d'ordre supérieur sont ensuite obtenus en utilisant de plus en plus de nœuds voisins au point d'intérêt. Le principe est identique pour obtenir des dérivées d'ordre supérieur. En chaque nœud du maillage, il est par exemple possible d'approcher la dérivée seconde dans l'espace de la fonction continue par le schéma aux différences finies d'ordre 2 « centré » suivant :

$$\frac{d^2T(z,t)}{dz^2} = \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta z^2} \quad (7.17)$$

La combinaison des expressions (7.14) et (7.17) permet d'exprimer l'équation de la chaleur sous la forme d'un schéma aux différences finies. Couramment appelé schéma FTCS (de l'anglais *Forward-Time Central-Space*), cet algorithme explicite utilise un schéma « avant » d'ordre 1 dans le temps couplé à un schéma « centré » d'ordre 2 dans l'espace afin de résoudre l'équation de la chaleur dans le domaine spatio-temporel. Ce schéma est fréquemment utilisé afin de modéliser la réponse thermodynamique 1D [20, 21] ou 2D [22] de divers matériaux composites sous contrainte thermique. L'équation (7.6) devient alors sous sa forme discrète :

$$\rho_i^n c_{pi}^n \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = k_{zi}^n \frac{T_{i-1}^n - 2T_i^n + T_{i+1}^n}{(\Delta z)^2} + Q_i^n \quad (7.18)$$

avec  $i$  indice de pas spatial,  $n$  indice de pas temporel,  $\Delta z$  distance entre les nœuds (m) et  $\Delta t$  pas de temps numérique (s). Cette relation souligne bien le caractère explicite de cet outil de calcul, puisqu'il se base sur les résultats obtenus à l'instant  $n$  pour calculer le champ de température à l'instant  $n + 1$ .



### 7.14 Représentation graphique du maillage d'un schéma FTCS

Facile à mettre en œuvre, la méthode d'Euler explicite utilisée au sein de ce système numérique présente également l'avantage de disposer de temps de calcul relativement courts. Du fait de sa nature explicite dans le temps, le schéma FTCS affiche cependant une certaine instabilité numérique qu'il est nécessaire de limiter afin d'obtenir des résultats convergents. Un critère de convergence appelé condition de Courant-Friedrichs-Levy (CFL) est donc nécessaire afin d'assurer la stabilité et la cohérence du système en appliquant une restriction à chaque pas de temps :

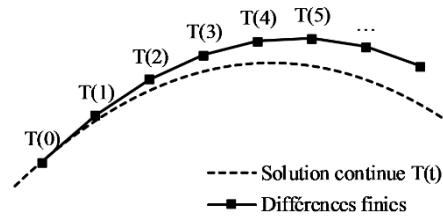
$$\Delta t^n \leq \frac{\min(\rho_i^n c_{pi}^n)}{2 \max(k_i^n)} \Delta z^2 \quad (7.19)$$

Ici, le choix d'une valeur minimale au numérateur et maximale au dénominateur permet de restreindre le pas de temps à sa valeur la plus faible dans le cas où les propriétés seraient dépendantes du temps ou de la température. Le bilan énergétique du flux de chaleur conductif (vers le cœur du domaine) et des flux de chaleur convectif et radiatif (vers l'ambiant) au niveau des nœuds limitrophes du système permet d'écrire les conditions aux frontières du domaine sous la forme discrétisée suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} i = 1, \quad \rho_1^n c_{p1}^n \frac{T_1^{n+1} - T_1^n}{\Delta t} = \frac{-h_{c,1} [T_1^n - T_{amb}] - \varepsilon_0 \sigma [T_1^{n4} - T_{amb}^4]}{\Delta z} + Q_1^n \end{array} \right. \quad (7.20)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} i = N, \quad \rho_N^n c_{pN}^n \frac{T_N^{n+1} - T_N^n}{\Delta t} = \frac{-h_{c,N} [T_N^n - T_{amb}] - \varepsilon_e \sigma [T_N^{n4} - T_{amb}^4]}{\Delta z} + Q_N^n \end{array} \right. \quad (7.21)$$

Au final, on obtient donc à chaque pas de temps un modèle thermodynamique caractérisé par  $N$  équations linéaires permettant la résolution de l'équation de la chaleur dans l'espace et dans le temps.



### 7.15 Illustration de la divergence temporelle d'un schéma aux différences finies

Le terme source et les propriétés thermiques du matériau sont constantes sur chaque segment et à chaque pas de temps, mais peuvent varier d'un nœud à l'autre et d'un pas de temps à l'autre : la prise en compte de leur évolution en cours de calcul est donc désormais possible. Étant donné la nature monodirectionnelle de la loi de Beer-Lambert (7.10), la discrétisation du modèle optique au sein de l'espace de résolution peut prendre la forme suivante :

$$\frac{I_{i+1}^n - I_i^n}{\Delta z} = -k I_i^n \quad (7.22)$$

La transcription au schéma numérique de la condition aux limites (7.11) en face avant du système intervient grâce à l'expression ci-dessous :

$$I_1^n = (1 - r_{cc,e}) I_{laser} \quad (7.23)$$

La prise en compte d'un modèle thermocinétique au sein du schéma FTCS requiert enfin la discrétisation de la loi d'Arrhenius (7.12) sur l'axe du temps. Tout comme au Paragraphe 5.2.3, cette numérisation peut se faire par le schéma explicite suivant :

$$\frac{\varphi_i^{n+1} - \varphi_i^n}{\Delta t} = A e^{\frac{-E_a}{RT_i^{n+1}}} (1 - \varphi_i^n)^p \quad (7.24)$$

Le degré d'avancement local à chaque pas de temps pilote alors la valeur du coefficient d'absorption optique à chaque nœud tel que :

$$k_i^n = (1 - \varphi_i^n) k^l + \varphi_i^n \frac{-\ln(1 - 0,8)}{h_{pli}} \quad (7.25)$$

Le modèle permet donc aux différentes physiques d'interagir entre elles pour aboutir à un résultat dynamique. Cet assemblage est ici réalisé par couplage faible, c'est-à-dire que chaque équation est résolue de manière indépendante avant de procéder à l'échange des variables entre les différentes physiques. Pour ce modèle, la température est utilisée comme facteur d'influence principal du modèle ; la valeur ultérieure de température est ainsi tout d'abord calculée à l'aide des propriétés thermodynamiques disponibles à l'instant donné. Puisque le gradient temporel de température est désormais connu, l'avancée de la réaction de détérioration du polymère peut être calculée sur ce même laps de temps. Ce degré d'état de dégradation nous permet enfin de prédire le coefficient d'absorption optique à implémenter au sein du terme source de l'équation de la chaleur au prochain pas de temps.

## 7.3.2 Résultats numériques

### 7.3.2.1 Paramètres de calcul

En raison de la nature unidimensionnelle de l'algorithme ci-dessus, seuls les essais de vulnérabilité laser à faisceau élargi (voir Paragraphe 7.2.2.2) seront concernés par les travaux de modélisation. Dans le cas d'un faisceau restreint focalisé sur la cible, les effets thermiques de bords engendrés par la réduction de la surface d'irradiation à une dimension inférieure à la largeur de l'éprouvette ne sont plus négligeables et ne peuvent être fidèlement reproduits par le code de calcul 1D développé. Les conditions initiales du problème sont les suivantes : une température initiale égale à la température ambiante ( $T(z,0) = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et un degré de dégradation nul ( $\varphi(z,0) = 0$ ). Le maillage spatial consiste enfin à segmenter chaque pli en trois sous-éléments de même longueur, ce qui aboutit à une distance approximative entre nœuds  $\Delta z$  de  $82,7 \text{ } \mu\text{m}$  et un nombre total de nœuds égal à 49.

Malgré la possibilité offerte par l'algorithme de tenir compte de diverses variations locales des paramètres du système, la quasi-totalité des propriétés physiques du matériau sont dans un premier temps considérées constantes en cours de calcul ; seule la variation du coefficient d'absorption optique en fonction du taux de dégradation du polymère est ainsi prise en compte par l'intermédiaire de l'équation (7.25). Cette première approche approximative s'explique notamment par des informations encore incomplètes au sujet des propriétés du milieu aux niveaux de température les plus élevés engendrés par une irradiation laser, et permet de mettre en évidence l'influence de ce type d'imprécision sur le comportement global du modèle. La majeure partie des données d'entrée du modèle est par ailleurs obtenue à partir de caractérisations à température ambiante en laboratoire ; ainsi, seul le coefficient de pertes par convection est recalé sur la base de comparaisons des résultats numériques aux mesures expérimentales et à partir de données bibliographiques [23] –  $5 < h_c < 25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  en convection libre (face arrière),  $10 < h_c < 500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  en convection forcée (face avant, en raison de la présence de la buse de soufflage).

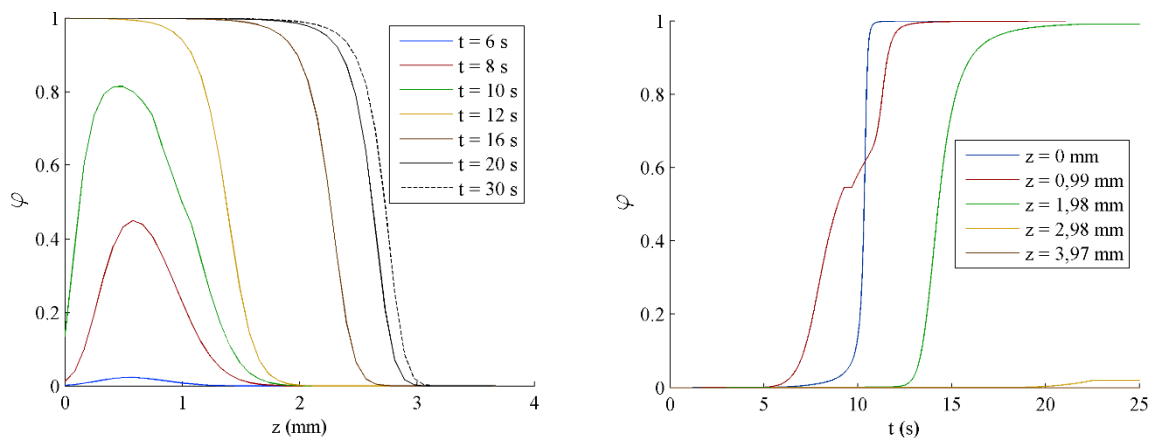
Les valeurs du coefficient de réflexion en surface  $r_{cc,e}$  et du coefficient d'absorption optique  $k^l$  du matériau vierge résultent enfin d'une approximation importante qui consiste à considérer que le taux de réflexion de l'échantillon diffusant, en réalité principalement attribuable à la rétrodiffusion dans le volume, est uniquement causé par une interaction de surface ( $r_{cc,e} = R_{dd}$ ) et que le coefficient d'absorption est par la suite calculé à partir du taux de transmission mesuré. Bien que cette approximation puisse affecter le profil de propagation du flux, elle a le mérite de conserver une valeur exacte de taux d'absorption de l'échantillon, un paramètre crucial du point de vue de la modélisation. Les données d'entrée du modèle sont récapitulées au sein du tableau 7.2.

Nature	Propriété	Valeur	Unité	Moyen de mesure
Géométrique	$N_{pli}$	16		
	$h$	3,98	mm	
	$h_{pli}$	0,248	mm	
Optique	$I_{laser}$	50 97 191	$W \cdot cm^{-2}$	Calibration du banc de mesure ISL
	$r_{cc,e}$	38 %		Spectrométrie UV-Vis-IR (0,4-2,5 $\mu m$ )
	$k^l$	678	$m^{-1}$	
	Thermodynamique	$\rho$	1836	$kg \cdot m^{-3}$
$k$		0,573	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Source plane transitoire (modifiée)
$c_p$		895	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	
$h_c$		55 ( $z = 0$ ) 5 ( $z = h$ )	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	<i>Estimation</i>
$\varepsilon$		0,9		Spectrométrie FTIR (2-15 $\mu m$ )
Thermocinétique	$E_a$	61043	$J \cdot mol^{-1}$	
	$A$	$6,6 \cdot 10^7$	$min^{-1}$	ATG (méthode de Friedman)
	$p$	2,59		

## 7.2 Données d'entrée du modèle thermodynamique

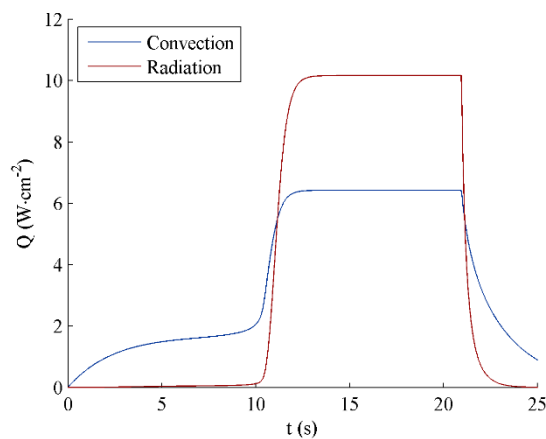
### 7.3.2.2 Évaluation des résultats numériques

Différents cas expérimentaux analogues aux trois essais suivants s'étant déroulés sans rupture ont été modélisés : une irradiation à  $50 W \cdot cm^{-2}$  pendant 20,95 secondes, une irradiation à  $97 W \cdot cm^{-2}$  pendant 12,55 secondes et une irradiation à  $191 W \cdot cm^{-2}$  pendant 5,60 secondes. L'absence de rupture mécanique nous permet par ailleurs d'évaluer les phases de refroidissement respectives de chaque éprouvette.



### 7.16 Modélisation du degré d'avancement du verre/époxy sous irradiation ( $50 W \cdot cm^{-2}$ ) en fonction : de l'épaisseur (gauche) et du temps (droite)

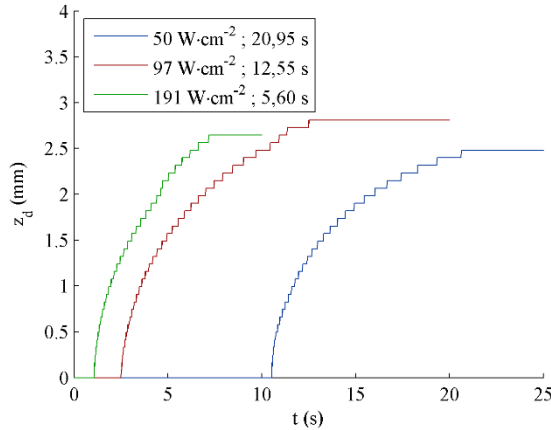
Les figures 7.16 nous permettent d’observer l’évolution du profil de dégradation au sein de la structure dans le cas d’une irradiation laser de  $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Contrairement à nos attentes, on s’aperçoit que le taux de dégradation maximale lors de la phase de chauffe initiale se situe non pas en surface, mais quelques dixièmes de millimètres au-dessous de la surface irradiée. Il faut y voir ici l’influence des pertes thermiques en surface prises en compte par le modèle sur le nœud limitrophe ( $n = 1$ ), et notamment des flux de chaleur convectifs puisque ces derniers prédominent durant les dix premières secondes d’irradiation (voir figure 7.17). Lorsqu’elles sont suffisamment importantes, ces « fuites » calorifiques engendrent en effet une baisse de température à la frontière du domaine, dont l’existence peut se répercuter par la suite sur un ou plusieurs nœuds de volume adjacents selon la conductivité thermique du matériau. La température plus élevée au cœur du volume entraîne dès lors une dégradation plus précoce à quelques nœuds de distance de la face avant. La dynamique s’inverse ensuite lorsque l’élément de surface se dégrade et s’opacifie à son tour ( $t \approx 10 \text{ s}$ ) : le flux laser devient absorbé en surface, et la dégradation au niveau du nœud limitrophe intervient dès lors très rapidement malgré l’évacuation de chaleur par convection ou par rayonnement. La propagation du front de dégradation s’opère ensuite de manière continue vers la face arrière du système jusqu’à l’arrêt du tir laser, et peut même se poursuivre au ralenti quelques secondes après la fin de l’irradiation en raison des flux de chaleur conductifs immiscés par le fort gradient thermique dans l’épaisseur.



### 7.17 Modélisation des pertes thermiques en face avant sous irradiation ( $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

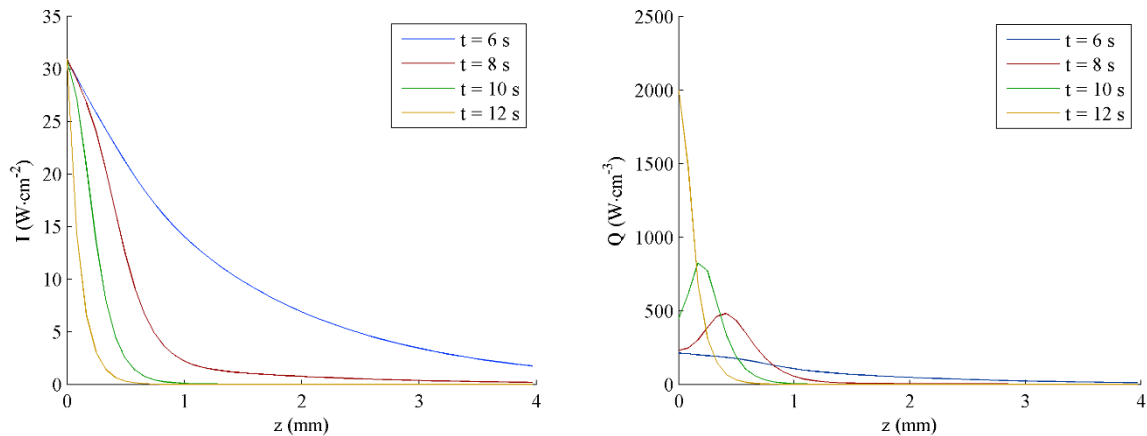
Un comportement identique est observable pour les irradiations laser de  $97$  et de  $191 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Il est ainsi possible de suivre l’avancée du front de dégradation au sein du milieu en considérant le matériau dégradé lorsque la détérioration locale atteint un seuil supérieur à  $0,9$ . Les résultats de cette approche sont visibles sur la figure 7.18 et permettent de souligner, pour chaque puissance laser, les temps d’ignition de pyrolyse, qui varient bien entendu en fonction de la densité de puissance d’irradiation, et la profondeur de dégradation finale de chaque échantillon, estimée ici entre  $2,5$  et  $3 \text{ mm}$  de la surface irradiée.

L’influence de cette dégradation sur le couplage optique du faisceau laser à  $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec le solide est visible sur les figures 7.19. Le profil de propagation du laser ainsi que la source de chaleur volumique au sein de l’échantillon sont tracés à différents instants du problème entre  $6$  et  $12$  secondes, soit lorsque la surface irradiée du matériau passe d’un état vierge à un état détérioré (voir courbe en  $z = 0$  sur la figure 7.16 de droite). Avant la dégradation, le couplage est volumique et la source de chaleur est répartie sur toute l’épaisseur du milieu. Lorsque l’opacification à l’extrémité du solide débute, la propagation du flux s’amenuise progressivement, ce qui a pour conséquence la concentration croissante d’énergie laser en face avant du système. Enfin, lorsque la dégradation en face avant est complète, la totalité du flux laser est regroupée sur une couche mince de matière et la source de chaleur devient quasi surfacique.



### 7.18 Évolution du front de dégradation pour des différentes puissances d'irradiation

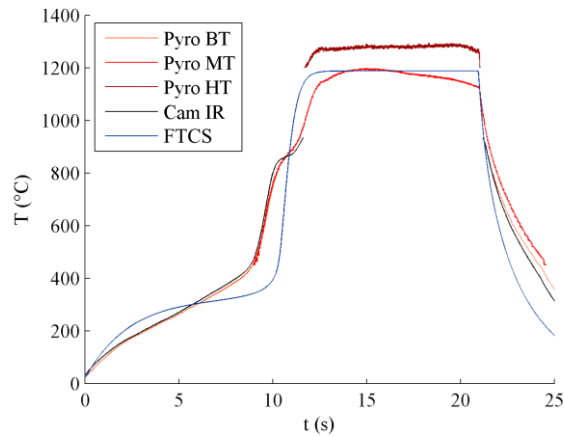
Les élévations de température dans le temps sont fortement influencées par l'évolution du couplage optique sous irradiation. La figure 7.20 retrace à ce titre la température en face avant calculée par le modèle FTCS pour une irradiation de  $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  d'une vingtaine de secondes, ainsi que les mesures obtenues lors de l'expérience menée avec ces mêmes paramètres d'essai. Cette comparaison des températures enregistrées au niveau de la surface irradiée est la seule pertinente dans ce cas de figure, puisque les données enregistrées par thermocouple au contact de la face arrière sont faussées par la nature semi transparente des éprouvettes et l'absorption d'une partie du flux laser par l'instrument de mesure.



### 7.19 Modélisation du couplage optique du verre/époxy sous irradiation ( $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) profil de propagation (gauche) et source de chaleur (droite)

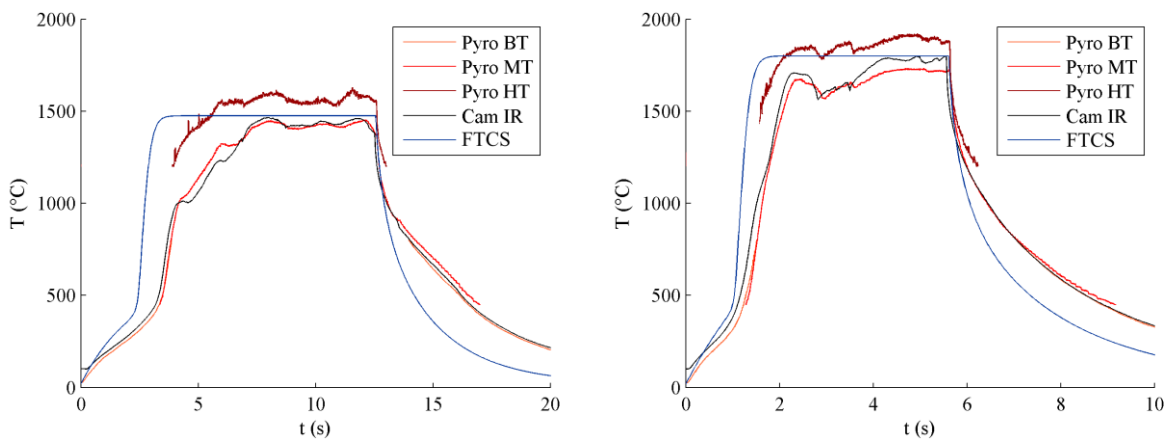
Les résultats obtenus par voie numérique correspondent plutôt bien aux données enregistrées lors de l'essai, et chaque régime caractéristique (chauffe initiale lente, chauffe rapide après dégradation, équilibre à température maximale, phase de refroidissement) est fidèlement reproduit. La modélisation de la transformation de la résine en matière carbonée apparaît à température similaire mais avec un retard de quelques dixièmes de secondes par rapport aux observations expérimentales : ce retard est causé par la croissance des pertes convectives, et la méconnaissance du coefficient exact d'échange par convection est ici problématique. Enfin et malgré les incertitudes de mesure engendrées par les perturbations et variations à haute température, la valeur de température maximale en face avant délivrée par le modèle lorsque l'équilibre énergétique est atteint est plutôt en accord avec l'expérimentation, et on obtient dans ce cas de figure une température stable proche de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .





**7.20 Évolution de température en face avant du verre/époxy sous irradiation ( $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )  
données expérimentales versus résultats numériques**

De la même manière, la validité du schéma FTCS pour des flux laser d'intensité plus importante est évaluée par méthode comparative sur les figures 7.21. Ici aussi, l'algorithme est en mesure de reproduire la dynamique de chauffe en face avant des échantillons. Au contraire des constatations menées lors de l'analyse de la figure 7.20, la modélisation de l'opacification en surface est cette fois un peu plus précoce que lors des essais expérimentaux ; la différence entre la simulation et la mesure reste toutefois modeste (inférieure à une seconde). Enfin, la dépendance de la température d'équilibre en face avant à la densité de puissance du flux laser est prise en compte par le modèle, puisqu'on obtient bien des températures stagnantes plus élevées pour les densités de puissances supérieures – environ  $1500 \text{ °C}$  pour une irradiation à  $97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $1800 \text{ °C}$  pour une irradiation à  $191 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**7.21 Évolution de température en face avant du verre/époxy sous irradiation ( $97$  et  $191 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )  
données expérimentales versus résultats numériques**

## 7.4 Conclusion

Le cœur du problème, à savoir la vulnérabilité laser de structures polymères à renforts fibreux, a été l'objet d'étude de ce chapitre ; des essais expérimentaux couplés aux informations issues d'un modèle thermodynamique développé par nos soins ont ainsi permis de dégager des premières tendances au sujet du comportement du matériau semi transparent sous irradiation, tout comme des premiers ordres de grandeur caractéristiques du stratifié verre/époxy.

Des essais d'irradiation sous sollicitation mécanique simultanée ont tout d'abord été réalisés au cours de cette étude. Ces tests spécifiques ont été menés dans deux cas de figures distincts : un premier avec un diamètre de faisceau plus large que l'échantillon (faisceau élargi) pour obtenir un cas de figure quasi monodimensionnel, présentant également l'avantage de réduire la vitesse des phénomènes afin de mieux les observer, et un second avec un diamètre d'impact sur cible réduit (faisceau focalisé) permettant d'accroître les densités de puissance laser sur cible afin d'atteindre des niveaux d'irradiation surfaciques en phase avec les scénarios futurs envisagés.

Le déroulement des phénomènes entraînant des mesures atypiques de température en face avant et en face arrière a pu être appréhendé grâce à l'observation détaillée de la scène d'expérimentation. La carbonisation de la résine joue ici un rôle majeur en modifiant le comportement optique et donc thermodynamique du matériau, qui s'opacifie lorsque la température atteint le seuil de dégradation du polymère ( $T \approx 450$  °C). La chauffe s'accélère alors en face avant (alors qu'elle ralentit en face arrière) et atteint rapidement un niveau suffisant pour ramollir les fibres de verre ( $1200 < T < 1800$  °C) : un processus de « perçage » débute alors. La rupture des éprouvettes sous irradiation continue intervient alors moins de 30 secondes après le début du tir selon la densité de puissance laser et la précontrainte de traction statique appliquée, et peut même survenir quelques instants après la fin du tir en raison de la propagation post-irradiation au cœur de l'éprouvette. Enfin, les délais de rupture les plus courts ont été observés en augmentant la densité du flux laser en surface, sans que la focalisation du faisceau électromagnétique n'influence d'une quelconque manière les résultats : dans ce cas présent, la vulnérabilité de la structure dépend donc principalement de l'intensité de l'agression laser et du niveau de charge mécanique appliqué.

Une première approche numérique a également été développée afin de retranscrire l'évolution non linéaire de la température du solide en cours d'irradiation. Ce schéma discret, basé sur la méthode des différences finies explicite dans le temps et centré dans l'espace (schéma FTCS), utilise un couplage faible pour imbriquer les différentes physiques impliquées au sein du problème évolutif, à savoir le couplage optique (loi de Beer-Lambert) en fonction de l'état du milieu lui-même régit par une théorie de transition cinétique (loi d'Arrhenius) faisant intervenir l'évolution des paramètres de température (équation de la chaleur) et de temps. La comparaison des températures en face avant calculées par le modèle aux données enregistrées lors des essais avec un faisceau élargi est excellente pour chaque étape de la chauffe, et même pour la phase de refroidissement. Les résultats synthétiques délivrés par ce code de calcul numérique apportent également tout un lot d'informations abstraites difficilement mesurables lors des expériences, tels que le profil théorique de la source de chaleur, l'évolution virtuelle des flux convectifs et radiatifs en surface ou encore l'avancée conceptuelle du front de dégradation lors des essais, qui atteint ici entre 2,5 et 3 mm de profondeur en fonction des conditions d'irradiation sans que l'éprouvette ne se brise. Dans sa globalité et malgré l'omission de différents aspects (diffusion de la lumière, rayonnement propre du milieu, réduction de l'épaisseur du milieu par ablation, etc.) sur lesquels il faudra travailler par la suite, on peut conclure que les résultats obtenus par cette première approche numérique sont tout à fait encourageants dans le cadre de la poursuite de cette étude.

- [1] Kandare, E., Griffin, G. J., Feih, S., Gibson, A. G., Lattimer, B. Y. & Mouritz, A. P. Fire structural modelling of fibre-polymer laminates protected with an intumescent coating. *Composites: Part A*. 2012. Vol. 43, pp. 793-802.
- [2] Feih, S., Mathys, Z., Gibson, A. G. & Mouritz, A. P. Modelling the tension and compression strengths of polymer laminates in fire. *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67, n° 2007, pp. 551-564.
- [3] Bausano, V. *Structural integrity of polymer matrix composites exposed to fire conditions*. Blacksburg : Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.
- [4] Feih, S., Mathys, Z., Gibson, A. G. & Mouritz, A. P. Modelling the compression strength of polymer laminates in fire. *Composites: Part A*. 2007. Vol. 38, pp. 2354-2365.
- [5] Summers, P. T., Lattimer, B. Y., Case, S. & Feih, S. Predicting compression failure of composite laminates in fire. *Composites: Part A*. 2012. Vol. 43, pp. 773-782.
- [6] Long, L.-C., Wang, T.-T. & Liu, L.-T. Tensile and compression test of carbon/epoxy composite laminate under combined action of laser irradiation and load. *Materials Research Innovations*. 2015. Vol. 19, n° 9, pp. S9-171-S9-176.
- [7] Biasi, V. *Modélisation thermique de la dégradation d'un matériau composite soumis au feu*. Toulouse : Université de Toulouse, 2014.
- [8] Kneip, J. C., Martin, B., Loredó, A., Mattei, S. & Grevey, D. Heat transfer in semi-transparent materials during laser interaction. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004. Vol. 155-156, pp. 1805-1809.
- [9] Zhou, J., Zhang, Y., Chen, J. K. & Smith, D. E. A non-equilibrium thermal model for rapid heating and pyrolysis of organic composites. *Journal of Heat Transfer*. Juin 2008. Vol. 130.
- [10] Zhou, J., Zhang, Y., Chen, J. K. & Feng, Z. C. 3-D inverse heat transfer in a composite target subject to high-energy laser irradiation. *Proceedings of the ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress & Exposition*. Denver, Novembre 2011.
- [11] Orivuori, S. Efficient method for solution of nonlinear heat conduction problems. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*. 1979. Vol. 14, pp. 1461-1476.
- [12] Davidy, A. Thermo mechanical analysis of composite material exposed to fire. *COMSOL Conference*. Milan, 2012.
- [13] Zhang, Z. *Thermo-mechanical behavior of polymer composites exposed to fire*. Blacksburg : Virginia Polytechnic Institute and State University, 2010.
- [14] Jeon, J., Muliana, A. H. & La Saponara, V. Thermal stress and deformation analyses in fiber reinforced polymer composites undergoing heat conduction and mechanical loading. *Composite Structures*. 2014. Vol. 111, pp. 31-44.
- [15] Liu, W., Chang, X., Zhang, X. & Zhang, Y. Progressive damage analysis of carbon/epoxy laminates under couple laser and mechanical loading. *Results in Physics*. 2017. Vol. 7, pp. 995-1005.
- [16] Wang, Y. & Zhupanska, O. Thermal ablation in fiber-reinforced composite laminates subjected to continuing lightning current. *57th AIAA/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*. San Diego, 2016.
- [17] Bechtel, J. H. Heating of solid targets with laser pulses. *Journal of Applied Physics*. Avril 1975. Vol. 46, n° 4, pp. 1585-1593.
- [18] Bouhifd, M. *Conception d'un capteur interférométrique et sa caractérisation par imagerie numérique*. Strasbourg : Louis Pasteur, 1998.
- [19] Chang, K. P., Tsai, T. W., Huang, K. Y., Huang, C. H., Wang, S. Y., Cheng, C. W., Chen, J. K. & Tzou, D. Y. Thermal response of a dental tissue induced by femtosecond laser pulses. *Applied Optics*. Septembre 2013. Vol. 52, n° 27, pp. 6626-6635.
- [20] Bai, Y. & Keller, T. Modeling of post-fire stiffness of E-glass fiber-reinforced polyester composites. *Composites: Part A*. 2007. Vol. 38, pp. 2142-2153.
- [21] Bai, Y. & Keller, T. *High temperature performance of polymer composites*. Wiley-VGH, 2014. ISBN 978-3-527-32793-5.
- [22] Zhang, L., Liu, W., Sun, G., Wang, L. & Li, L. Two-dimensional modeling of thermomechanical response of rectangular

GFRP profiles exposed to fire. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2017.

[23] Lagrée, P. Y. *Equation de la chaleur*. 2010.



## 8 CONCLUSION GÉNÉRALE

### 8.1 Rappel des objectifs

Cette thèse a pour intérêt d'apporter une première pierre à l'étude de la vulnérabilité de structures composites exposées à une irradiation laser de haute énergie. Cette nouvelle arme à énergie dirigée, jadis futuriste, est aujourd'hui sérieusement envisagée par les différents acteurs internationaux de la Défense afin de se protéger de manière plus efficace face aux menaces d'un nouveau type telles que les drones, dont la multiplication dans l'espace aérien en fait un danger potentiel de plus en plus présent. L'utilisation d'une arme laser présente de nombreux avantages technologiques exploitables sur le terrain : elle est précise, hautement paramétrable (spatialement, temporellement et spectralement) et son interaction est immédiate. Il est cependant nécessaire de tempérer ce dernier aspect, puisque malgré l'apport d'énergie sur cible à la vitesse de la lumière, le processus de neutralisation qui consiste à chauffer une partie de l'objet volant jusqu'à entraîner son dysfonctionnement ou sa destruction peut durer plusieurs secondes. Tout l'intérêt de cette étude se situe donc dans l'évaluation de ces délais de neutralisation vis-à-vis des scénarios envisagés.

La neutralisation d'aéronefs par arme laser peut survenir par différents moyens tels que l'endommagement de capteurs ou d'autres systèmes fonctionnels (batteries, réservoir, moteurs, etc.). Ce travail porte cependant sur l'étude et la modélisation de la vulnérabilité des structures, qui représentent à moyenne portée une cible de choix recouvrant la majeure partie de l'appareil. Le fuselage d'un drone est aujourd'hui principalement composé de plusieurs couches de stratifiés constitués d'une matrice généralement polymère et de renforts en fibres de verre ou de carbone. Le couplage du faisceau électromagnétique avec ce type de matériau composite est ainsi d'une importance primordiale au cours du processus de neutralisation, et peut s'avérer complexe dans le cas de résines et de fibres non absorbantes puisque leur association engendre des phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière laser au sein du milieu. La mise en place d'un modèle de propagation optique au sein d'un milieu semi transparent diffusant est donc dans un premier temps essentiel au déroulement de ces travaux. L'absorption partielle du faisceau laser de forte puissance dans le volume de la structure provoque ensuite une chauffe localisée susceptible de se répandre au-delà de la zone irradiée par conduction latérale de la chaleur. Cet échauffement peut modifier le comportement optique, thermique et mécanique du milieu, voire rapidement détériorer la phase polymère qui se transforme alors en résidu carboné aux propriétés foncièrement différentes du matériau originel. Outre un modèle de transport de chaleur au sein du solide, cette étude aspire donc également à développer une loi de dégradation cinétique du matériau tenant compte des vitesses de chauffe élevées sous irradiation intense. Un premier modèle multiphysique réunissant l'ensemble de ces concepts permet enfin de modéliser les champs de température observés lors d'une partie des essais d'irradiation laser, pour lesquels des aspects de tenue mécanique sont également évalués par la mise sous contrainte simultanée des échantillons en traction.

### 8.2 Bilan des travaux

Les premiers résultats présentés au sein de ce travail concernent l'analyse de l'interaction entre une onde lumineuse représentative d'un faisceau laser et deux stratifiés différents : le verre/époxy (matériau de l'étude typique d'une structure aéronautique) et le verre/vinylester (matériau « témoin »). Ce travail réalisé sur une large bande spectrale du visible au proche infrarouge (400 à 2500 nm) a été accompli en deux étapes successives : la caractérisation des matrices polymériques en l'absence de renforts grâce à un modèle de Beer-Lambert purement absorbant, puis la détermination du comportement de ces mêmes résines chargées de fibres de verre par l'intermédiaire de deux modèles absorbants-diffusants que sont la théorie de Kubelka-Munk et l'Équation de Transfert Radiatif (ETR) sous une forme approchée.

Dans chacun des cas, la mise en place et l'utilisation de méthodes inverses d'identification a permis la mesure des propriétés optiques indispensables à la réalisation d'un modèle. Ces caractéristiques peuvent être intrinsèques au milieu (ex. : l'indice de réfraction), ou bien effectives dans le cas d'un milieu homogénéisé présentant un comportement macroscopique diffusant (ex. : le coefficient d'extinction ou de diffusion). Bien que la reproduction des résultats expérimentaux soit excellente sur la totalité du spectre de semi-transparence des résines, la caractérisation des effets de diffusion, au contraire des phénomènes d'absorption, reste problématique ; on observe en effet une dépendance de la mesure des propriétés de diffusion à l'épaisseur du milieu étudié, qui ne trouve aujourd'hui pas d'interprétation physique. Cette anomalie peut s'expliquer par une certaine dispersion des propriétés des échantillons de géométrie variable, ou par des hypothèses de modélisation encore trop simplificatrices.

La poursuite de l'étude a été consacrée à l'étude et à la compréhension des changements de phase du milieu polymère, dont les caractéristiques physiques sont fortement dépendantes de la température et du temps. Des analyses variées de thermogravimétrie, de calorimétrie et de mise sous contrainte mécanique dynamique, réalisées sur des échantillons de verre/époxy de l'ambient jusqu'à parfois 800 °C, ont permis de mettre en évidence la présence de trois réactions prépondérantes, dont le déroulement est en mesure de faire varier la réponse du système : la transition vitreuse, la phase de réticulation résiduelle et la dégradation thermo-physique de la résine. Ces dégradations montrent toutes une dépendance marquée à la vitesse de balayage en température utilisée lors des analyses ; ce caractère cinétique est pris en compte par la loi d'Arrhenius, qui exprime le degré d'avancement propre à chacune des réactions en fonction de la température et du temps d'après trois paramètres fondamentaux. Ce triplet a été identifié à l'aide de diverses méthodes (Kissinger, Friedman et Ozawa), et permet, bien que les résultats divergent quelque peu selon l'approche, de modéliser avec fidélité l'avancement de chaque transition à des vitesses de chauffe variables. Ce dernier aspect est primordial afin de reproduire avec précision les seuils de transition sous irradiation laser intense, puisque l'élévation de température de la structure est dans ces conditions considérablement plus rapide que lors des caractérisations conventionnelles menées en laboratoire.

Les travaux suivants ont été dédiés à la caractérisation des propriétés thermodynamiques et mécaniques du stratifié verre/époxy en température. Ces paramètres sont en effet susceptibles d'évoluer à chaque changement de phase observé ci-dessus, mais aussi lorsque la température augmente. La masse volumique par exemple, est grandement influencée par la perte de masse engendrée par la carbonisation de la résine polymère. Les résultats des tests ATG réalisés en milieu oxydant et inerte ont ainsi permis, à partir d'hypothèses simplificatrices, de mesurer la densité de chaque constituant (fibres, matrice, résidu carboné) afin d'appréhender au mieux l'évolution de la masse volumique apparente du matériau en cours d'échauffement. Dans le même registre, les résultats des essais DSC couplés à la méthode saphir ont été utilisés afin d'évaluer la capacité thermique apparente du matériau, qui peut se traduire ici par la superposition des énergies générées par les transitions de premier ordre à une ligne de base matérialisant la chaleur spécifique calorifique effective du milieu. La caractérisation de ces deux propriétés a enfin rendu possible, suite à la mesure de la diffusivité thermique par méthode flash, l'estimation de la conductivité thermique du stratifié en fonction de la température, dernier paramètre indispensable à la mise en place d'un modèle thermodynamique. En complément des informations obtenues par DMA, des tests de traction mécanique grandeur nature ont été nécessaires afin d'améliorer encore un peu plus la compréhension du comportement quasi statique du verre/époxy à l'ambient, mais aussi à haute température (jusqu'à 280 °C).

La dernière partie de l'étude s'est focalisée sur les aspects de vulnérabilité laser de la structure composite par la réalisation de tests de traction statiques combinés à un rayonnement laser simultané. Les temps de rupture des éprouvettes verre/époxy varient en fonction des sollicitations expérimentales : ainsi, les ruptures les plus brèves sont obtenues pour des chargements mécaniques importants et des diamètres d'impact réduits, entraînant les densités de puissance laser les plus élevées (la taille de la zone irradiée n'ayant pas d'influence notable sur la rapidité de rupture). Le suivi de la contrainte et de la déformation dans l'axe de traction ainsi que l'évolution des températures de surface ont également été relevés en cours d'irradiation et apportent une quantité d'informations nécessaires dans le but d'améliorer la compréhension des phénomènes.

Les mesures de température permettent notamment d'appréhender les effets du couplage optique évolutif qui transite lors de la carbonisation de la résine en surface d'un milieu initial semi transparent à un milieu quasi opaque. Ce phénomène a pour conséquence de modifier complètement la dynamique d'échauffement en zone irradiée : on assiste en effet au passage d'une chauffe plutôt lente due à une source de chaleur volumique répartie au sein de la structure, à une chauffe extrêmement rapide en raison de la concentration d'énergie en surface. Ce comportement a été retranscrit numériquement à l'aide d'un modèle 1D, basé sur un schéma aux différences finies explicite dans le temps et sur un couplage faible entre les différents processus physiques que sont le couplage optique, la transition thermocinétique de dégradation et la propagation de la chaleur au sein du solide. Malgré une première approche marquée par de fortes hypothèses simplificatrices (non prise en compte de la diffusion du faisceau laser au sein de la structure ou encore de l'évolution des propriétés thermodynamiques en température), la corrélation des résultats issus de ce modèle avec les relevées de température en face avant réalisés lors des essais est satisfaisante. Ce modèle nous permet ainsi d'approfondir encore un peu plus notre compréhension des phénomènes se déroulant lors de l'irradiation laser par la mise en évidence de résultats synthétiques difficilement mesurables (avancée du front de dégradation au sein du stratifié, quantification des flux de chaleur convectifs et radiatifs en surface, etc.).

### 8.3 Perspectives futures

Évidemment, ce travail n'est qu'un premier jet et il reste encore énormément de domaines à explorer afin d'affiner les résultats de cette étude. Une prise en main, et surtout une amélioration du modèle optique sont ainsi envisagées afin de tenir compte de certaines réalités empiriques jusqu'à présent négligées. La prise en compte de la rugosité de surface des stratifiés est ainsi primordiale à une modélisation encore plus poussée du couplage optique du faisceau laser avec le matériau, tout comme le renoncement à l'approximation de transport jusqu'ici utilisée afin de réduire les phénomènes de diffusion au sein de l'ETR à un problème isotrope. Pour de tels cas présentant une forte complexité, un algorithme de résolution de l'ETR par la méthode probabiliste de Monte-Carlo (et non plus par la méthode numérique des ordonnées discrètes) est déjà à l'étude<sup>3</sup>. Enfin, un banc de mesure de la réflectance et de la transmittance hémisphériques en température est en cours de développement.

Le comportement thermocinétique de la phase polymère est lui aussi un vaste sujet d'étude amené à être approfondi dans le futur. Des analyses isothermes par exemple, couplées à l'utilisation de modèles autocatalytiques, sont envisagées afin de compléter et d'affiner les modèles actuels utilisés pour simuler les changements de phase. La prise en compte de la réversibilité de certaines modifications structurales de la résine est également considérée afin de reproduire au mieux les cas de figure où l'échauffement local du milieu n'est pas continu dans le temps (par exemple dans le cas d'une irradiation saccadée ou instable). La caractérisation fine des propriétés thermodynamiques et mécaniques à très haute température représente un réel challenge. Pour la partie thermique, l'essentiel des possibilités de progression réside dans la poursuite de la réhabilitation du banc de mesure par méthode flash, pour une utilisation à température plus élevée par exemple, ou pour une caractérisation orthotrope aujourd'hui manquante. L'étude du comportement mécanique du stratifié est quant à elle en mesure d'être nourrie par des tests de caractérisation en température complémentaires de cisaillement, de flexion ou de compression, voire même par des essais menés sur la matrice ou sur les renforts isolés. Enfin, le développement du modèle multiphysique est susceptible de se poursuivre dans le futur. À court terme, un recalage avec des données de températures relevées en face arrière lors d'essais d'irradiation supplémentaires (à l'aide cette fois-ci d'un moyen de mesure non intrusif) paraît indispensable. La prise en compte des effets de diffusion optique par l'implémentation de l'ETR, de l'évolution des propriétés en fonction de la température, des aspects de tenue mécanique et des mécanismes d'enlèvement de matière sont tout autant des pistes d'amélioration à explorer. En cas de maîtrise suffisante de la modélisation de ces différents phénomènes, le passage à un modèle 2D axisymétrique ou 3D ainsi qu'à un couplage fort entre les différentes physiques est enfin envisagé par l'intermédiaire de codes de calcul optimisés par éléments finis.

<sup>3</sup> Thèse de Florent Retailleau à l'École Doctorale de l'URCA en collaboration avec l'ISL (débutée le 01/11/2018).





# **ANNEXES**

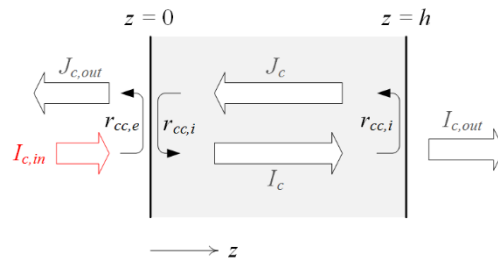
# A RÉOLUTION ANALYTIQUE DES MODÈLES OPTIQUES

## A.1 Modèle à 2 flux collimatés de type Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique  $L_c(\lambda)$  se propageant de manière rectiligne sur une distance finie de dimension  $ds$ . Lorsque le milieu n'est pas transparent, on observe une atténuation de ce faisceau lumineux par absorption d'une partie de son énergie au sein du volume considéré. Le rapport entre la quantité de lumière émergeant de ce volume vis-à-vis de la quantité de lumière incidente s'exprime grâce à la relation suivante :

$$\frac{dL_c(\lambda)}{ds} = -k(\lambda)L_c(\lambda) \quad (\text{A.1})$$

avec  $L_c$  flux radiatif collimaté ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $k$  coefficient d'absorption ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $\lambda$  longueur d'onde (m). Dénommée loi de Beer-Lambert (ou loi de Beer-Lambert-Bouguer), cette expression fait apparaître une certaine proportionnalité entre la quantité de lumière absorbée et la longueur du trajet parcouru par le faisceau lumineux en faisant l'hypothèse d'un milieu homogène dont le comportement optique est linéaire : la fraction de lumière absorbée est ainsi indépendante de la quantité de lumière incidente.



### A.1 Schéma de synthèse des flux collimatés

La dimension finie des échantillons étudiés et la semi-transparence des polymères sur la majorité de la bande spectrale caractérisée peuvent entraîner des phénomènes de réflexions internes au sein du milieu. Le problème monodimensionnel prend ainsi en considération deux flux de propagation de nature collimatée et de direction opposée au sein du milieu, dénommés  $I_c$  et  $J_c$ . Dans le cas d'un système dont les faces sont parallèles et normales à l'axe  $z$ , on obtient donc un système à deux équations dont chacune est propre à chaque direction considérée :

$$I_c(z, \lambda) = C_1 e^{-\frac{k(\lambda)z}{\mu}} \quad (\text{A.2})$$

$$J_c(z, \lambda) = C_2 e^{-\frac{k(\lambda)z}{\mu}} \quad (\text{A.3})$$

avec  $I_c$  et  $J_c$  flux radiatifs collimatés ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $z$  coordonnée spatiale (m) et  $\mu$  cosinus de l'angle entre l'axe de propagation du faisceau au sein du milieu et l'axe de référence  $z$  du matériau ( $\mu = \cos\theta_i$ ). Dans le cas d'un faisceau incident normal (et donc parallèle à l'axe  $z$ ), l'angle  $\theta_i$  est nul et les équations ci-dessus sont résolues pour un chemin parcouru égal à l'épaisseur  $h$  du milieu d'interaction. Pour un faisceau incident oblique ( $\theta_{in} \neq 0$ ), l'axe de propagation de l'onde lumineuse diffère d'un angle  $\theta_i$  de l'axe  $z$  du repère initial. Cet angle est défini par la loi de Snell (voir Paragraphe 3.3.1.1) tel que :

$$\theta_i = \sin^{-1} \left( \frac{n_1}{n_2(\lambda)} \sin \theta_{in} \right) \quad (\text{A.4})$$

avec  $\theta_{in}$  angle d'incidence du faisceau initial (deg) et  $n_1$  et  $n_2$  indices de réfraction du milieu ambiant et du milieu de propagation.

La prise en compte des réflexions de surface aux extrémités du domaine se traduit par l'introduction des coefficients de Fresnel, dont la loi est évoquée au Paragraphe 3.3.1.1. Définis par la variable  $r_{cc}$ , ces derniers sont dépendants du saut d'indice à l'interface entre le milieu ambiant d'indice de réfraction  $n_1$  et le polymère d'indice de réfraction  $n_2$ , mais aussi de la polarisation et de l'angle d'incidence du faisceau à l'interface. Lorsque le faisceau lumineux n'est pas polarisé (ce qui est notre cas), on obtient deux coefficients de Fresnel distincts : le coefficient  $r_{cc,e}$  pour les cas de réflexion externe et le coefficient  $r_{cc,i}$  pour les phénomènes de réflexion interne, chacun étant la moyenne des coefficients de Fresnel en polarisation parallèle et transverse initialement définis au sein des équations (3.4) et (3.5). Pour un flux ne présentant pas de polarisation particulière, on obtient donc aux frontières du système étudié les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} z = 0, & I_c(\lambda, 0) = (1 - r_{cc,e}(\lambda))I_{c,in} + r_{cc,i}(\lambda)J_c(\lambda, 0) \\ z = h, & J_c(\lambda, h) = r_{cc,i}(\lambda)I_c(\lambda, h) + (1 - r_{cc,e}(\lambda))J_{c,in} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

$$\quad \quad \quad (\text{A.6})$$

avec  $h$  épaisseur du milieu (m). La définition des conditions aux limites par l'intermédiaire des relations ci-dessus permet finalement de résoudre les équations différentielles (A.2) et (A.3) grâce à la définition des constantes d'intégration  $C_1$  et  $C_2$  :

$$C_1 = \left[ (1 - r_{cc,e}(\lambda)) + \frac{r_{cc,i}(\lambda)(1 - r_{cc,e}(\lambda))e^{-k(\lambda)h}}{\Delta} \right] I_{c,in} + \left[ \frac{r_{cc,i}(\lambda)(1 - r_{cc,e}(\lambda))}{\Delta} \right] J_{c,in} \quad (\text{A.7})$$

$$C_2 = \left[ \frac{r_{cc,i}(\lambda)(1 - r_{cc,e}(\lambda))e^{-k(\lambda)h}}{\Delta} \right] I_{c,in} + \left[ \frac{(1 - r_{cc,e}(\lambda))}{\Delta} \right] J_{c,in} \quad (\text{A.8})$$

avec :

$$\Delta = e^{k(\lambda)h} - r_{cc,i}(\lambda)r_{cc,i}(\lambda)e^{-k(\lambda)h} \quad (\text{A.9})$$

Les flux lumineux collimatés se propageant dans la direction identique et opposée au flux incident sont donc parfaitement connus en fonction des variables suivantes présentes au sein du modèle : l'épaisseur de l'échantillon, l'angle d'incidence du faisceau incident et les propriétés optiques du milieu ambiant (indice de réfraction) et du polymère (coefficient d'absorption et indice de réfraction).

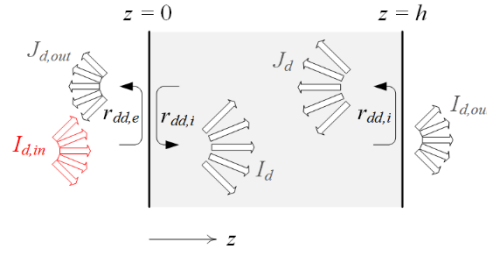
## A.2 Modèle à 2 flux diffus de type Kubelka-Munk

Soit un flux de lumière monochromatique  $L_d(\lambda)$  se propageant de manière diffuse sur une distance finie de dimension  $ds$ . En présence d'un milieu de nature semi transparente et diffusante, l'énergie transportée par ce flux au sein du milieu est atténuée par des phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière. Tandis que le flux absorbé cède toute son énergie au milieu de propagation et « disparaît » au regard du problème purement optique, le flux diffusé est redirigé dans une autre direction et sa propagation se poursuit. Si l'on considère uniquement deux flux diffus hémisphériques dont le sens de propagation est contraire, l'atténuation de l'un par diffusion intensifie l'autre. L'expression suivante traduit cette relation entre ces deux flux, ici dénommés  $I_d$  et  $J_d$  :

$$\frac{dI_d(\lambda)}{ds} = -[S(\lambda) + K(\lambda)]I_d(\lambda) + S(\lambda)J_d(\lambda) \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{dJ_d(\lambda)}{ds} = [S(\lambda) + K(\lambda)]J_d(\lambda) - S(\lambda)I_d(\lambda) \quad (\text{A.11})$$

avec  $I_d$  et  $J_d$  flux radiatifs diffus ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $K$  et  $S$  coefficients d'absorption et de diffusion ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $\lambda$  longueur d'onde (m). Cette théorie à deux flux diffus est couramment baptisée théorie de Kubelka-Munk et exprime l'intensité des flux diffus se propageant au sein du milieu en fonction de deux coefficients non physiques. La théorie de Kubelka-Munk impose les hypothèses suivantes : le milieu est semi infini (pas d'effet de bord), les particules diffusantes présentent une taille réduite par rapport au système global et sont réparties de manière homogène, et le flux incident et les flux internes sont parfaitement diffus.



## A.2 Schéma de synthèse des flux diffus

Il est possible lorsque ces conditions sont réunies d'obtenir l'expression des flux en fonction du chemin parcouru par chacun su chacune des deux directions opposées considérées :

$$I_d(z, \lambda) = C_1 e^{\alpha(\lambda)z} + C_2 e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (\text{A.12})$$

$$J_d(z, \lambda) = C_1 A_1 e^{\alpha(\lambda)z} + C_2 A_2 e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (\text{A.13})$$

avec  $z$  coordonnée spatiale (m), et :

$$\alpha(\lambda) = \sqrt{K(\lambda)[K(\lambda) + 2S(\lambda)]} \quad (\text{A.14})$$

$$A_1 = \frac{1}{A_2} = \frac{K(\lambda) + 2S(\lambda) + \alpha(\lambda)}{K(\lambda) + 2S(\lambda) - \alpha(\lambda)} \quad (\text{A.15})$$

Pour un flux diffus, les réflexions de surface peuvent être exprimées en fonction de l'indice de réfraction de chaque milieu à l'interface en intégrant les coefficients de Fresnel mentionnés au Paragraphe 3.3.1.1 sur un hémisphère. Pour un flux lumineux incident parfaitement diffus et non polarisé, on a ainsi :

$$r_{dd,e}(\lambda) = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} r_{cc,e}(\lambda) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta} \quad (\text{A.16})$$

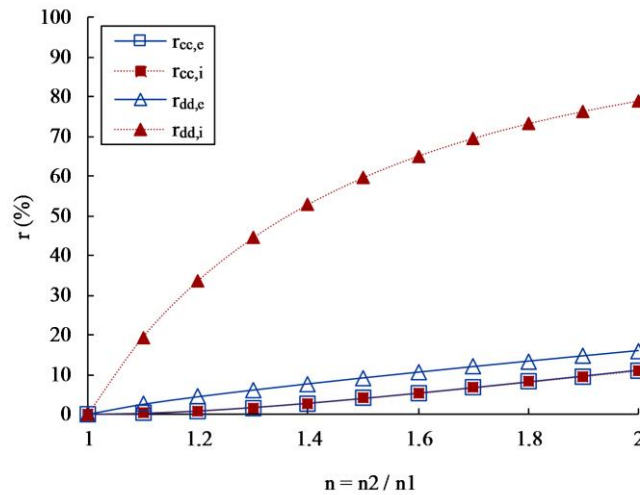
Cette expression mène à la relation suivante [1] :

$$r_{dd,e}(\lambda) = \frac{1}{2} + \frac{(n-1)(3n+1)}{6(n+1)^2} + \frac{n^2(n^2-1)^2}{(n^2+1)^3} \ln\left(\frac{n-1}{n+1}\right) - \frac{2n^3(n^2+2n-1)}{(n^2+1)(n^4-1)} + \frac{8n^4(n^4+1)}{(n^2+1)(n^4-1)^2} \ln(n) \quad (\text{A.17})$$

La dépendance de l'indice de réfraction à la longueur d'onde a ici été omise pour simplifier la lecture de l'expression. Pour un flux lumineux interne parfaitement diffus, la réflexion interne à l'interface milieu-air prend alors la forme suivante [2] :

$$r_{dd,i}(\lambda) = 1 - \frac{(1 - r_{dd,e}(\lambda))}{n(\lambda)^2} \quad (\text{A.18})$$

Toutefois, si le flux lumineux interne n'est pas parfaitement diffus, alors la valeur du coefficient de réflexion interne  $r_{dd,i}$  se situe théoriquement entre une valeur minimale – calculée grâce aux coefficients de Fresnel – et une valeur maximale – déterminée grâce aux relations (A.17) et (A.18) – [4].



### A.3 Coefficients de réflexions surfaciques internes et externes pour un flux collimaté ou diffus

Par analogie avec le modèle à deux flux collimatés, les conditions imposées aux frontières du système dans le cas de la théorie à deux flux diffus sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0, \quad I_d(\lambda, 0) = (1 - r_{dd,e}(\lambda))I_{d,in} + r_{dd,i}(\lambda)J_d(\lambda, 0) \\ z = h, \quad J_d(\lambda, h) = r_{dd,i}(\lambda)I_d(\lambda, h) + (1 - r_{dd,e}(\lambda))J_{d,in} \end{array} \right. \quad (\text{A.19})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0, \quad I_d(\lambda, 0) = (1 - r_{dd,e}(\lambda))I_{d,in} + r_{dd,i}(\lambda)J_d(\lambda, 0) \\ z = h, \quad J_d(\lambda, h) = r_{dd,i}(\lambda)I_d(\lambda, h) + (1 - r_{dd,e}(\lambda))J_{d,in} \end{array} \right. \quad (\text{A.20})$$

avec  $h$  épaisseur du milieu (m). Ces conditions aux limites permettent de calculer les constantes  $C_1$  et  $C_2$  issues de l'intégration des relations (A.10) et (A.11) et présentes au sein des équations (A.12) et (A.13). Ces constantes prennent la forme suivante :

$$C_1 = \left( \frac{(1 - r_{dd,e}(\lambda))}{1 - A_1 r_{dd,i}(\lambda) + \frac{\Lambda}{\Delta} (1 - r_{dd,i}(\lambda) A_2)} \right) I_{d,in} - \left( \frac{(1 - r_{dd,e}(\lambda))(1 + r_{dd,i}(\lambda) A_2)}{\Delta - \Delta A_1 r_{dd,i}(\lambda) + \Lambda (1 - r_{dd,i}(\lambda) A_2)} \right) J_{d,in} \quad (\text{A.21})$$

$$C_2 = \left( \frac{\Lambda (1 - r_{dd,e}(\lambda))}{\Delta - \Delta A_1 r_{dd,i}(\lambda) + \Lambda (1 - r_{dd,i}(\lambda) A_2)} \right) I_{d,in} - \left( \frac{\Lambda (1 - r_{dd,e}(\lambda))(1 + r_{dd,i}(\lambda) A_2)}{\Delta^2 - \Delta^2 A_1 r_{dd,i}(\lambda) + \Delta \Lambda (1 - r_{dd,i}(\lambda) A_2)} - \frac{1 - r_{dd,e}(\lambda)}{\Delta} \right) J_{d,in} \quad (\text{A.22})$$

avec :

$$\Delta = A_2 e^{-\alpha(\lambda)h} - r_{dd,i}(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)h} \quad (\text{A.23})$$

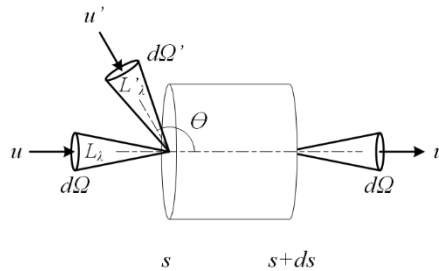
$$\Lambda = r_{dd,i}(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)h} - A_1 e^{\alpha(\lambda)h} \quad (\text{A.24})$$

Les deux flux de lumière diffus au sens de propagation identique et opposé à celui du flux incident sont donc parfaitement connus en fonction des variables suivantes définies au sein du modèle : l'épaisseur de l'échantillon, l'indice de réfraction du milieu ambiant, les coefficients d'absorption et de diffusion du matériau composite et l'indice de réfraction de la phase polymère de ce même matériau [3].

- [1] Walsch, J. W. T. 2: *The reflection factor of a polished glass surface for diffused light*. Technical Paper. Dept. Sci. and Ind. Res., 1926. Illumination Research.
- [2] Richmond, J. C. Relation of emittance to other optical properties. *Journal of Research of the Nationale Bureau of Standards - C. Engineering and Instrumentation*. 1963. Vol. 67C, n° 3, pp. 217-226.
- [3] Molenaar, R., Ten Bosch, J. J. & Zijp, J. R. Determination of Kubelka–Munk scattering and absorption coefficients by diffuse illumination. *Applied Optics*. Avril 1999. Vol. 38, n° 10, pp. 2068-2077.

## B RÉOLUTION NUMÉRIQUE DE L'ÉQUATION DE TRANSFERT RADIATIF

Soit un faisceau de luminance spectrale  $L(\lambda)$  et d'angle solide  $d\Omega$  se propageant de manière rectiligne dans une direction définie et atteignant perpendiculairement une couche de matière d'épaisseur infinitésimale  $ds$ . Dans le cas d'un milieu à caractère semi transparent et diffusant, différentes contributions positives ou négatives interviennent dès lors au niveau du bilan des énergies radiatives, avec pour effet respectivement d'atténuer ou d'accentuer l'énergie du faisceau considéré au sein de ce volume élémentaire.



### B.1 Volume élémentaire pour le bilan énergétique de l'ETR

Le premier phénomène d'atténuation repose sur l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons des atomes. Le changement d'état des électrons passant de leur état initial à un état excité consomme une partie de l'énergie électromagnétique incidente : ce phénomène est dénommé absorption. De manière tout à fait générale, on écrit :

$$\frac{dL^{diff-}(\lambda, s + ds, \Omega)}{ds} = -\alpha(\lambda)L(\lambda, s, \Omega) \quad (\text{B.1})$$

avec  $\alpha$  coefficient d'absorption ( $\text{m}^{-1}$ ). En présence de perturbations à caractère diffusant, un second phénomène d'atténuation intervient : la diffusion. Ce phénomène est la résultante d'une déviation de l'onde électromagnétique de sa trajectoire initiale suite à une interaction avec un obstacle physique. On parle alors de diffusion directe (par réfraction) ou indirecte (par diffraction) selon le rapport entre la taille de l'obstacle considéré et la longueur d'onde du faisceau. Au même titre que pour le phénomène d'absorption, on peut écrire :

$$\frac{dL^{diff-}(\lambda, s + ds, \Omega)}{ds} = -\sigma(\lambda)L(\lambda, s, \Omega) \quad (\text{B.2})$$

avec  $\sigma$  coefficient de diffusion ( $\text{m}^{-1}$ ). Si l'on s'intéresse à l'énergie se propageant dans une direction déterminée, alors les deux processus d'absorption et de diffusion contribuent à l'extinction de l'énergie incidente. Il est donc possible d'introduire le coefficient d'extinction grâce à la relation suivante :

$$\beta(\lambda) = \alpha(\lambda) + \sigma(\lambda) \quad (\text{B.3})$$

avec  $\beta$  coefficient d'extinction ( $\text{m}^{-1}$ ). Enfin, un dernier coefficient peut être défini pour caractériser le pouvoir diffusant d'un milieu : l'albédo de diffusion. Ce dernier n'est autre que la fraction d'énergie diffusée par rapport à la perte d'énergie globale par extinction :



$$\omega(\lambda) = \frac{\sigma(\lambda)}{\beta(\lambda)} \quad (\text{B.4})$$

avec  $\omega$  albédo de diffusion. Un milieu présentant un caractère majoritairement absorbant aura par exemple un albédo proche de 1 (c'est le cas par exemple pour certains nuages qui n'absorbent que très peu la lumière issue du spectre visible mais qui la diffuse généreusement, d'où leur couleur blanche). Au contraire de l'absorption, la diffusion n'est pas une transformation de l'énergie électromagnétique en une excitation thermique, mais simplement un changement de direction de l'onde. Cette dernière est ainsi susceptible d'amplifier l'énergie d'un faisceau avoisinant, puisqu'un faisceau de direction initiale arbitraire peut contribuer à l'augmentation de l'énergie du faisceau dans la direction initialement considérée. L'accroissement du flux dû à la diffusion s'écrit alors :

$$\frac{dL^{\text{diff}+}(\lambda, s + ds, \Omega)}{ds} = \frac{\sigma(\lambda)}{4\pi} \int_{4\pi} p(\lambda, \Omega', \Omega) L(\lambda, s, \Omega') d\Omega' \quad (\text{B.5})$$

$p$  fonction de phase de diffusion, qui traduit en l'absence d'absorption la probabilité d'un faisceau de direction initiale arbitraire à être diffusé dans la direction considérée. Il existe différentes normalisations de la fonction de phase [1], que nous normalisons ici comme suit :

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p(\lambda, \Omega', \Omega) d\Omega = 1 \quad (\text{B.6})$$

La fonction de phase dépend de la direction d'incidence initiale du faisceau avoisinant et de la direction de propagation après diffusion. Si cette dernière est constante, on parle de diffusion isotrope (répartition équiprobable de l'énergie dans toutes les directions de l'espace par diffusion), sinon on parle de diffusion anisotrope.

Au regard des essais de spectrométrie « à froid » et au caractère inerte des matériaux étudiés, cette étude peut se permettre de négliger les phénomènes d'émission propre du milieu (rayonnement thermique, fluorescence, luminescence, etc.). Lorsque le milieu est homogène, c'est-à-dire lorsque les propriétés radiatives du milieu sont identiques quel que soit la position considérée, l'ETR en régime établi se traduit donc par la relation suivante :

$$\nabla L(\lambda, \vec{r}, \vec{\Omega}) = -\beta(\lambda) L(\lambda, \vec{r}, \vec{\Omega}) + \frac{\sigma(\lambda)}{4\pi} \int_{4\pi} p_\lambda(\lambda, \vec{\Omega}', \vec{\Omega}) L(\lambda, \vec{r}, \vec{\Omega}') d\vec{\Omega}' \quad (\text{B.7})$$

avec  $L$  luminance ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$ ),  $\lambda$  longueur d'onde (m),  $\vec{\Omega}$  vecteur de direction et  $\vec{r}$  vecteur de position. L'équation ci-dessus décrit ainsi le transport de la luminance, grandeur physique dépendante d'une position et d'une direction. La résolution de l'équation (B.7) dans le cas d'un milieu semi transparent et diffusant peut devenir une tâche complexe compte tenu de la distribution angulaire potentiellement anisotrope de la fonction de phase. Une simplification courante consiste à remplacer la fonction de phase exacte du milieu par une fonction de phase approchée indépendante de la direction de propagation du faisceau initiale (cas idéal de particules diffusantes disposées de manière aléatoire). Cette approche est dénommée approximation de transport et permet d'exprimer les propriétés radiatives du milieu en fonction d'un facteur d'asymétrie tel que [2]:

$$\sigma^{\text{tr}}(\lambda) = \sigma(\lambda) [1 - g(\lambda)] \quad (\text{B.8})$$

$$\beta^{\text{tr}}(\lambda) = \alpha(\lambda) + \sigma^{\text{tr}}(\lambda) \quad (\text{B.9})$$

avec  $\sigma^{\text{tr}}$  et  $\beta^{\text{tr}}$  coefficients de diffusion et d'extinction sous l'approximation de transport ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $g$  facteur d'anisotropie du milieu. Ce dernier donne une indication sur le comportement diffusif du milieu : sa valeur est en effet comprise entre -1 (diffusion vers l'arrière) et 1 (diffusion vers l'avant), et est égale à 0 lorsque la diffusion est parfaitement isotrope (fonction de phase égale à 1 dans toutes les directions).

L'expression simplifiée de l'ETR sous l'approximation de transport s'écrit ainsi de la manière suivante :

$$\nabla L(\lambda, \vec{r}, \vec{\Omega}) = -\beta^{tr}(\lambda)L(\lambda, \vec{r}, \vec{\Omega}) + \frac{\sigma^{tr}(\lambda)}{4\pi} \int_{4\pi} L(\lambda, \vec{r}, \vec{\Omega}') d\vec{\Omega}' \quad (\text{B.10})$$

Il est possible de réduire l'expression de l'ETR à un problème monodimensionnel lorsque le milieu présente une seule dimension finie ( $L, l \gg h$ ). En cas de symétrie azimutale, l'ETR 1D sous l'approximation de transport prend la forme ci-dessous :

$$\mu \frac{dI(\lambda, z, \mu)}{dz} = -\beta^{tr}(\lambda)I(\lambda, z, \mu) + \frac{\sigma^{tr}(\lambda)}{2} \int_{-1}^1 I(\lambda, z, \mu') d\mu' \quad (\text{B.11})$$

avec  $I$  flux radiatif ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) et  $\mu$  cosinus de l'angle entre la direction de propagation du flux radiatif et l'axe de référence  $z$  du matériau ( $\mu = \cos\Theta$ ).

Les conditions aux limites en face avant et en face arrière du milieu transcrivent la nature et le conditionnement du faisceau incident ainsi que les réflexions aux interfaces du milieu étudié avec le milieu ambiant. On retrouve donc naturellement les coefficients de Fresnel  $r_{cc,i}$  et  $r_{cc,e}$  (voir Paragraphe 3.3.1.1) adaptés aux cas de réflexions interne et externe d'un flux non polarisé au sein des conditions aux frontières ci-dessous :

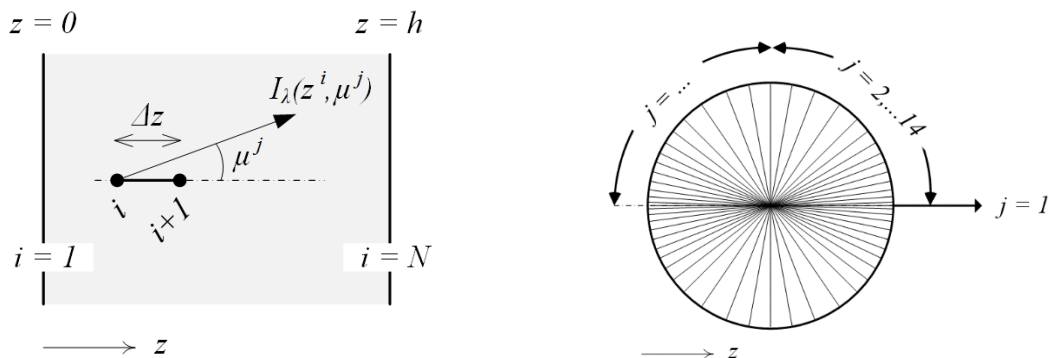
$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0 (\mu > 0), \quad I(\lambda, 0, \mu) = r_{cc,i}(\lambda, \mu)I(\lambda, 0, -\mu) + \delta_{1\mu}(1 - r_{cc,e}(\lambda, \mu))I_{in} \\ z = h (\mu < 0), \quad I(\lambda, h, -\mu) = r_{cc,i}(\lambda, \mu)I(\lambda, h, \mu) \end{array} \right. \quad (\text{B.12})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0 (\mu > 0), \quad I(\lambda, 0, \mu) = r_{cc,e}(\lambda, \mu)I(\lambda, 0, -\mu) + \delta_{1\mu}(1 - r_{cc,i}(\lambda, \mu))I_{in} \\ z = h (\mu < 0), \quad I(\lambda, h, -\mu) = r_{cc,e}(\lambda, \mu)I(\lambda, h, \mu) \end{array} \right. \quad (\text{B.13})$$

avec  $h$  épaisseur du milieu (m). La fraction d'énergie réfléchie ou transmise aux interfaces est donc dépendante de l'angle d'incidence du faisceau en question ainsi que des indices de réfraction du milieu ambiant et de la matrice polymérique. La prise en compte du faisceau incident collimaté – qui présente donc un axe de propagation prépondérant, est numériquement définie par la fonction de Kronecker suivante :

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

Le faisceau incident collimaté est donc uniquement considéré lorsque  $\mu = 1$ , c'est-à-dire lorsque le calcul porte sur la même direction que l'axe de propagation du faisceau initial.



## B.2 Schéma de discrétisation spatiale (gauche) et de quadrature angulaire irrégulière (droite)

La direction et l'intensité des flux lumineux se propageant au sein du milieu peuvent dorénavant être déterminées en fonction des variables suivantes propre au modèle : l'angle d'incidence du faisceau incident, l'épaisseur de l'échantillon, l'indice de réfraction du milieu ambiant, les coefficients d'absorption et de diffusion du matériau composite à caractère diffusant et l'indice de réfraction de la phase polymère de ce même matériau.

La méthode des ordonnées discrètes permet la résolution de l'ETR grâce à la combinaison de deux approximations numériques : le remplacement dans la direction de propagation de la dérivée continue par une différence finie, et la discrétisation de l'espace angulaire. Les schémas d'interpolation spatial et angulaire peuvent être réguliers ou irréguliers ; pour ce dernier, la quadrature de Gauss, la quadrature de Radau ou la quadrature de Fiveland (qui associe chacun à leur manière un poids  $w^j$  à une direction  $\mu^j$ ) sont généralement retenues [3].

- [1] Carminati, R. Introduction aux transferts radiatifs. *Micro et Nanothermique*. CNRS Editions, 2007.
- [2] Modest, M. F. *Radiative Heat Transfer*. 2nd. Academic Press, 2003. ISBN 978-0-12-503163-9.
- [3] Randrianalisoa, J. *Transfert thermique par rayonnement et conduction dans les matériaux poreux micro et nanostructurés. Analogie transfert de phonons et photons*. Lyon : INSA, 2006.

## C MODÈLES ANALYTIQUES DÉDIÉS À LA MÉTHODE FLASH

Chacun des modèles ci-dessous est basé sur l'équation de la chaleur dans un repère cylindrique (avec symétrie de révolution) pour un milieu solide continu tel que :

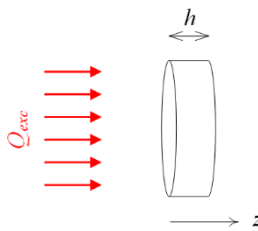
$$\frac{\partial^2 T(r, z, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T(r, z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} = -\frac{Q(r, z, t)}{k} \quad (\text{C.1})$$

avec  $\alpha$  diffusivité thermique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k$  conductivité thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $Q$  source de chaleur interne ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $T$  température ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $t$  temps (s), et  $r$  et  $z$  coordonnées radiale et axiale (m). Le transfert pris en compte au sein du milieu de propagation est donc ici purement conductif. Les propriétés thermodynamiques citées ci-dessus permettent de définir la diffusivité thermique par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (\text{C.2})$$

avec  $\rho$  masse volumique ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et  $c_p$  capacité thermique massique ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Une autre hypothèse pour les modèles développés dans le cadre de la méthode flash conventionnelle impose une excitation thermique surfacique ( $Q = 0$ ), homogène et d'une durée suffisamment courte vis-à-vis des phénomènes thermiques pour pouvoir être considérée comme instantanée au sein du problème (la norme ASTM E1461-13 recommande une durée d'impulsion inférieure à 2 % de la durée nécessaire pour atteindre la température maximale en face arrière).

### C.1 Modèle adiabatique



#### C.1 Illustration du modèle adiabatique

Le modèle initial de Parker [1] considère un milieu en situation adiabatique sans aucun échange convectif ou radiatif avec l'environnement, où les flux de chaleur aux frontières du système sont donc négligeables. Cette hypothèse entraînant l'absence de gradient de température radial ( $dT/dr = 0$ ) et l'équation de la chaleur (C.1) peut donc être réduite à un modèle 1D :

$$\frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{C.3})$$

Ces hypothèses permettent également de définir les conditions aux limites spatiales et temporelles du domaine monodimensionnel étudié tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0, \\ z = h, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} -k \frac{\partial T(0,t)}{\partial z} = 0 \\ k \frac{\partial T(h,t)}{\partial z} = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} (C.4) \\ (C.5) \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 0 \ (0 < z < z_{abs}), \\ t = 0 \ (z_{abs} < z < h), \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T(z,0) = \frac{Q_{exc}}{\rho c_p z_{abs}} \\ T(z,0) = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} (C.6) \\ (C.7) \end{array}$$

avec  $Q_{exc}$  excitation thermique initiale en surface ( $J \cdot m^{-2}$ ) et  $z_{abs}$  profondeur d'excitation thermique (m). La température initiale du système est donc considérée comme nulle. Afin de résoudre ce problème, nous utilisons le principe de superposition de l'ensemble des solutions, qui consiste à exprimer la solution générale de ce système de la manière suivante :

$$T(z,t) = Z(z) \cdot \tau(t) \quad (C.8)$$

Avec  $Z$  et  $\tau$  solutions respectives de l'équation de la chaleur sur  $z$  et sur  $t$  prenant la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} Z(z) = A \cos(\hat{\alpha}z) + B \sin(\hat{\alpha}z) \\ \tau(t) = C e^{-\alpha \hat{\alpha}^2 t} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (C.9) \\ (C.10) \end{array}$$

La substitution des équations (C.9) et (C.10) au sein de la relation (C.8) nous permet d'obtenir l'expression générale :

$$T(z,t) = (A \cos(\hat{\alpha}z) + B \sin(\hat{\alpha}z)) C e^{-\alpha \hat{\alpha}^2 t} \quad (C.11)$$

avec  $A$ ,  $B$  et  $C$  des constantes à déterminer par l'intermédiaire des conditions aux limites.

Ainsi, la condition aux limites (C.4) en  $z = 0$  appliquée à l'expression (C.9) nous permet de définir :

$$B = 0 \quad (C.12)$$

En prenant  $D = A \cdot C$ , on peut donc réécrire l'expression (C.11) sous la forme simplifiée suivante :

$$T(z,t) = D \cos(\hat{\alpha}z) e^{-\alpha \hat{\alpha}^2 t} \quad (C.13)$$

De même, la condition aux limites (C.5) en  $z = h$  appliquée à l'expression (C.9) nous permet d'obtenir (en considérant  $k$ ,  $\alpha$  et  $D \neq 0$ ) :

$$\sin(\hat{\alpha}h) = 0 \quad (C.14)$$

avec  $\hat{\alpha}h$  racine de l'équation transcendante ci-dessus (qui admet une infinité de solutions) tel que :

$$\hat{\alpha}h = i\pi \quad (C.15)$$

L'expression (C.13) peut donc dorénavant prendre la forme d'une série de Fourier telle que :

$$T(z,t) = \sum_i^{\infty} D_i \cos(\hat{\alpha}_i z) e^{-\alpha \hat{\alpha}_i^2 t} \quad (C.16)$$

À partir de l'expression (C.16), la condition temporelle initiale en  $t = 0$  nous permet d'écrire :

$$\sum_i^{\infty} D_i \cos(\hat{\alpha}_i z) = \begin{cases} \frac{Q_{exc}}{\rho c_p z_{abs}} & , 0 < z < z_{abs} \\ 0 & , z_{abs} < z < h \end{cases} \quad (C.17)$$

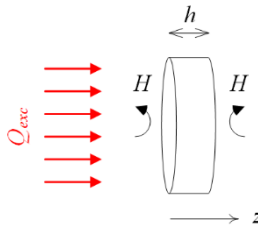
En supposant que le matériau est opaque ( $z_{abs} \approx 0$ ), on obtient en intégrant sur chaque domaine spatial :

$$D_i = \begin{cases} \frac{2Q_{exc}}{\rho c_p h} & , i = 0 \\ \frac{Q_{exc}}{\rho c_p h} & , i > 0 \end{cases} \quad (C.18)$$

En utilisant la relation (C.15) et les propriétés des fonctions orthogonales, l'expression finale de l'évolution temporelle de la température en  $z = h$  devient donc :

$$T(h,t) = \frac{Q_{exc}}{\rho c_p h} \left( 1 + 2 \sum_i^{\infty} (-1)^i e^{-\frac{(i\pi)^2 \alpha t}{h^2}} \right) \quad (C.19)$$

## C.2 Modèle 1D avec pertes faciales



### C.2 Illustration du modèle avec pertes thermiques en surface

Le modèle 1D prend en compte les pertes de surface convectives ou radiatives tout en négligeant les pertes thermiques à la circonférence de l'échantillon. Nous sommes donc toujours en l'absence d'un gradient de température radiale ( $dT/dr = 0$ ), ce qui permet de réduire l'équation de la chaleur (C.1) à un modèle 1D tel que :

$$\frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = 0 \quad (C.20)$$

Lorsque les pertes de surface sont identiques en face avant et en face arrière de l'échantillon, les conditions aux limites spatiales et temporelles du domaine monodimensionnel étudié prennent la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0, \\ z = h, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} -k \frac{\partial T(0,t)}{\partial z} = -HT(r,0,t) \\ k \frac{\partial T(h,t)}{\partial z} = -HT(r,h,t) \end{array} \quad (C.21)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0, \\ z = h, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} -k \frac{\partial T(0,t)}{\partial z} = -HT(r,0,t) \\ k \frac{\partial T(h,t)}{\partial z} = -HT(r,h,t) \end{array} \quad (C.22)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 0 \quad (0 < z < z_{abs}), \\ t = 0 \quad (z_{abs} < z < h), \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T(z,0) = \frac{Q_{exc}}{\rho c_p z_{abs}} \\ T(z,0) = 0 \end{array} \quad (C.23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 0 \quad (0 < z < z_{abs}), \\ t = 0 \quad (z_{abs} < z < h), \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T(z,0) = \frac{Q_{exc}}{\rho c_p z_{abs}} \\ T(z,0) = 0 \end{array} \quad (C.24)$$

avec  $H$  coefficient de pertes ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $Q_{exc}$  excitation thermique initiale en surface ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ) et  $z_{abs}$  profondeur d'excitation thermique (m). Nous considérons donc ici aussi une température initiale nulle.

Le même principe de superposition que précédemment sera retenu afin de résoudre ce problème, on a donc :

$$T(z, t) = Z(z) \cdot \tau(t) \quad (C.25)$$

avec  $Z$  et  $\tau$  solutions respectives de l'équation de la chaleur sur  $z$  et sur  $t$  prenant la forme suivante :

$$\begin{cases} Z(z) = A \cos(\hat{\alpha}z) + B \sin(\hat{\alpha}z) & (C.26) \\ \tau(t) = C e^{-\alpha \hat{\alpha}^2 t} & (C.27) \end{cases}$$

En superposant les équations (C.26) (C.27), la relation (C.25) devient :

$$T(z, t) = (A \cos(\hat{\alpha}z) + B \sin(\hat{\alpha}z)) C e^{-\alpha \hat{\alpha}^2 t} \quad (C.28)$$

avec  $A$ ,  $B$  et  $C$  des constantes à déterminer à l'aide des conditions aux limites.

La condition aux limites (C.21) en  $z = 0$  appliquée à la relation (C.26) délivre :

$$B = \frac{H}{k \hat{\alpha}} A \quad (C.29)$$

En prenant  $D = A \cdot C$ , on peut donc réécrire l'expression (C.28) de la manière suivante :

$$T(z, t) = D \left( \cos(\hat{\alpha}z) + \frac{H}{k \hat{\alpha}} \sin(\hat{\alpha}z) \right) e^{-\alpha \hat{\alpha}^2 t} \quad (C.30)$$

De même, la condition aux limites (C.22) en  $z = h$  appliquée à la relation (C.26) permet d'obtenir :

$$\tan(\hat{\alpha}h) = \frac{2\hat{\alpha}h \cdot Bi}{(\hat{\alpha}h)^2 - Bi^2} \quad (C.31)$$

avec  $\hat{\alpha}h$  racine de l'équation ci-dessus (admettant une infinité de solutions) et  $Bi$  nombre de Biot tel que :

$$Bi = \frac{Hh}{k} \quad (C.32)$$

Cela permet de réécrire la relation (C.28) sous la forme d'une série de Fourier telle que :

$$T(z, t) = \sum_i^{\infty} D_i \left[ \cos(\hat{\alpha}_i z) + \frac{H}{k \hat{\alpha}_i} \sin(\hat{\alpha}_i z) \right] e^{-\alpha \hat{\alpha}_i^2 t} \quad (C.33)$$

La condition aux limites temporelle en  $t = 0$  mène à :

$$\sum_i^{\infty} D_i \left[ \cos(\hat{\alpha}_i z) + \frac{H}{k \hat{\alpha}_i} \sin(\hat{\alpha}_i z) \right] = \begin{cases} \frac{Q_{exc}}{\rho c_p z_{abs}} & , 0 < z < z_{abs} \\ 0 & , z_{abs} < z < h \end{cases} \quad (C.34)$$

En intégrant sur chaque domaine spatial respectif et en supposant que le matériau est opaque ( $z_{abs} \approx 0$ ), on obtient :

$$D_i = \frac{\frac{Q_{exc}}{\rho c_p}}{\frac{h}{2} \left( 1 + \left( \frac{H}{k \hat{\alpha}_i} \right)^2 \right) + \frac{\sin(2\hat{\alpha}_i h)}{4\hat{\alpha}_i} \left( 1 - \left( \frac{H}{k \hat{\alpha}_i} \right)^2 \right) + \frac{H}{k \hat{\alpha}_i^2} \left( \frac{1 - \cos(2\hat{\alpha}_i h)}{2} \right)} \quad (C.35)$$

L'expression finale de l'évolution temporelle de la température en  $z = h$  devient donc :

$$T(h, t) = \frac{Q_{exc}}{\rho c_p h} \sum_i^{\infty} \frac{\left[ \cos(\hat{\alpha}_i h) + \frac{Bi}{\hat{\alpha}_i} \sin(\hat{\alpha}_i h) \right] e^{-\hat{\alpha}_i^2 \frac{\alpha t}{h^2}}}{\frac{1}{2} \left( 1 + \left( \frac{Bi}{\hat{\alpha}_i h} \right)^2 \right) + \frac{\sin(2\hat{\alpha}_i h)}{4\hat{\alpha}_i h} \left( 1 - \left( \frac{Bi}{\hat{\alpha}_i h} \right)^2 \right) + \frac{Bi}{(\hat{\alpha}_i h)^2} \left( \frac{1 - \cos(2\hat{\alpha}_i h)}{2} \right)} \quad (C.36)$$

[1] Parker, W. J., Jenkins, R. J., Butler, C. P. & Abbott, C. P. Flash method for determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*. Septembre 1961. Vol. 32, n° 9, pp. 1679-1684.



# Étude et modélisation des effets de l'irradiation laser sur des matériaux composites

## Résumé

Les effets d'une irradiation laser de forte puissance sur des matériaux composites renforcés de fibres de verre ont été étudiés afin d'évaluer la vulnérabilité de structures aéronautiques actuelles face à une agression laser. À l'origine du couplage énergétique, la progression initiale du faisceau laser au sein de la cible hétérogène est marquée par de nombreux phénomènes complexes d'absorption et de diffusion. La caractérisation des propriétés optiques des résines semi transparentes ainsi que la modélisation de cette interaction optique par des lois de propagation appropriées (Kubelka-Munk, Équation de Transfert Radiatif) ont ainsi été réalisées. L'absorption d'une partie de l'énergie laser engendre cependant une élévation de température pouvant rapidement modifier les propriétés physiques de la résine, et donc du matériau composite. Les multiples modifications structurelles de la phase polymère ont donc été identifiées à l'aide de différentes approches expérimentales (ATG, DSC, DMA), et des modèles d'avancement basés sur la loi d'Arrhenius ont été développés. À l'image de ces changements de phase, l'augmentation continue de la température est également susceptible de modifier les propriétés thermomécaniques de la structure. L'influence de tous ces paramètres sur les propriétés thermiques et mécaniques du matériau a ainsi été évaluée grâce à divers essais supplémentaires de caractérisation en température. Enfin, des essais d'irradiation laser sous charge mécanique combinée ainsi qu'un modèle multiphysique 1D basé sur un schéma FTCS ont permis de mesurer des premières tendances en termes de vulnérabilité et de reproduire l'évolution temporelle des champs de température observés en surface de la structure.

## Résumé en anglais

The effects of a high-energy laser irradiation on glass fibres-reinforced plastics have been studied to assess the laser vulnerability of current aircraft structural components. The laser flux initial propagation within the semi-transparent composite target is characterized by multiple absorption and scattering phenomena. The identification of the resin optical properties as well as the modelling of the laser beam propagation through the material (Kubelka-Munk, Radiative Transfer Equation) have thus been carried out. However, the absorption of a certain amount of laser energy quickly leads to a temperature rise which can change the physical properties of the structure. In this manner, the phase transitions of the polymer have been identified through various experimental methods (TGA, DSC, DMA), and some models based on the Arrhenius equation have been developed to forecast the behaviour of the polymer under increasing temperature. Besides, both temperature and phase transitions also lead to some changes of the material thermomechanical properties, which have been measured by means of additional high-temperature tests. Last but not least, some laser irradiations trials on load-carrying specimens have been achieved to get some initial trends about the vulnerability of composite structures to a laser illumination. A 1D multiphysics simulation based on a FTCS scheme has finally been developed to reproduce the temporal evolution of the surface temperature fields recorded during these tests.