Durabilité des matériaux composites sandwichs : évolution des propriétés mécaniques à très haute température

Durability of composite sandwich materials: evolution of mechanical properties at very high temperatures

<u>Vincent Legrand¹</u>, Georgio Rizk^{1,2}, Khaled Khalil², Pascal Casari¹, Frédéric Jacquemin¹

1 : Université de Nantes - Ecole Centrale Nantes Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM) UMR CNRS 6183 Equipe Etat Mécanique et Microstructure des Matériaux 58 rue Michel Ange, BP 420, 44600 Saint-Nazaire, France e-mail : vincent.legrand@univ-nantes.fr

2 : Université Libanaise, Faculté de Génie, Département Génie Mécanique Rue des Cèdres, El Kobbeh, Tripoli, Liban

Résumé

Nous présentons une analyse des propriétés hygro-thermo-mécaniques de matériaux composites sandwichs à applications navales, en fonction du temps de combustion. Dans cette optique, des échantillons ont été analysés en terme de cinétique de tenue au feu et de résistance mécanique post-combustion.

Abstract

We analyzed the hygro-thermo-mechanical properties of sandwich composite materials used in marine applications, as a function of the combustion time. In this light, samples were analyzed in terms of fire resistance kinetic and of post-combustion mechanical strength.

Mots Clés : Tenue au feu, composite sandwich, durabilité, propriétés mécaniques **Keywords:** Fire resistance, sandwich composite, durability, mechanical properties

1. Introduction

Les matériaux composites jouent un rôle de plus en plus important dans notre société. Ce type de matériaux prend aujourd'hui le dessus sur les matériaux métalliques dans de très nombreux domaines (aéronautique, naval, génie civil...), de par leurs avantages en termes de légèreté, de rigidité et de résistance à la corrosion mais également de coût et de mise en forme. Il est donc primordial de comprendre et d'évaluer au mieux les propriétés des matériaux composites sur le long terme (durabilité) afin de pouvoir dimensionner et optimiser les pièces pour des applications particulières. Il en est de même concernant les propriétés de ces matériaux par rapport à une sollicitation externe extrême telle que la tenue au feu lors d'un incendie. En effet, les composites sandwichs (non métalliques) sont hautement inflammables, résistent mal à la chaleur et dégagent lors de la combustion des matières toxiques. Aussi, ces matériaux font l'objet d'une réglementation stricte et il est nécessaire de bien connaître leurs propriétés thermo-mécaniques avant toute application [1-3]. Dans cette optique, nous proposons une analyse des propriétés hygro-thermo-mécaniques de matériaux composites sandwichs (peaux en polyester chargé en fibres de verre et âme en balsa). Nous avons analysé, à l'aide d'un cône calorimètre ainsi que par thermogravimétrie (ATG), la tenue en température (i.e. au feu) de ce matériau afin de déterminer la cinétique de combustion. Les mesures de tenue au feu ont été établies à 750°C et pour différents temps de pyrolyse. Ceci permet de cartographier les matériaux au cours de la combustion en termes de variations structurales (délaminage, fissuration...) et d'évolutions des propriétés mécaniques notamment en flexion. Enfin,

les résultats expérimentaux obtenus nous permettent d'implémenter un modèle numérique prédictif des dégradations subies à haute température par un matériau sandwich à âme combustible.

2. Mesures expérimentales de tenue au feu

On utilise ici des matériaux industriels constitués de peaux stratifiées en verre-polyester auxquelles on associe éventuellement des feutres polyester drainants qui facilitent la mise en œuvre par infusion de résine en une seule opération. De par leur application dans l'industrie navale, les échantillons étudiés respectent systématiquement les critères de résistance imposés par la norme EN ISO 12215-5.

Effet de l'absorption d'humidité. Les contraintes internes induites par l'absorption d'humidité ont été analysées. Les déformations hygroscopiques ont également été déterminées et un nouveau modèle analytique pour le calcul des coefficients de diffusion a été proposé [4].

Cinétique de décomposition thermique. Des analyses thermogravimétriques sous air ont été effectuées jusqu'à 700°C pour décrire les processus de dégradation thermique du balsa sec et saturé en eau. Le taux de décomposition de la matrice est déterminé tout simplement par la perte de masse du composite en fonction du temps en utilisant une loi d'Arrhenius pour la cinétique de réaction :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -m_0 \left[\frac{m - m_\infty}{m_0} \right]^n . A. \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$
(1)

avec m(t) la masse instantanée du matériau en kg ; m_0 la masse initiale du matériau avant la décomposition en kg et m_∞ la masse finale du matériau après la décomposition en kg. Dans cette expression, on retrouve les coefficients cinétiques avec A le facteur préexponentiel en min⁻¹ ; E l'énergie d'activation en kJ.mol⁻¹ ; n l'ordre de la réaction et R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹ la constante des gaz parfaits. Afin de déterminer les coefficients cinétiques de dégradation thermique (coefficients A, E et n) nous avons utilisé la méthode de Kissinger qui permet d'obtenir les résultats suivants : E = 104(2) kJ.mol⁻¹, A = 4,1(1) 10⁷ s⁻¹ et n = 1,13(6) pour un échantillon de balsa sec ; E = 130(3) kJ.mol⁻¹, A = 3,2(4) 10⁹ s⁻¹ et n = 1,9(1) pour un échantillon de balsa saturé en eau [5]. La présence d'eau (saturation) dans la structure influe sur le comportement de décomposition thermique du balsa en induisant une augmentation de la température maximale de dégradation. Cette variation est expliquée à partir de phénomènes physico-chimiques induits à haute température.

Mesures de tenue au feu. Les essais sont réalisés au cône calorimètre qui est un four conique (Fig. 1). Celui-ci permet la reproduction du comportement au feu d'un matériau à l'aide d'une source radiative. Les échantillons composites sandwichs (dimension 110 x 40 x 19 mm³) subissent un flux de chaleur radiatif émis par un cône construit par enroulement d'une résistance électrique. L'échantillon est positionné à une distance de 26 mm de la source radiative. La température de l'échantillon, par le biais de la source radiative (50 kW.m⁻²), est maintenue constante à 750°C au cours de la mesure. Rappelons que la température des flammes lors d'un incendie est comprise entre 400 et 1200°C. L'inflammation du matériau est ici provoquée par une flamme pilote. Les gaz de combustion sont dilués par de l'air et entraînés dans une cheminée. Nos mesures sont réalisées sur un cône calorimètre ATLAS Cone2 présent au sein du laboratoire GeM et de l'équipe E3M.



Fig. 1. Le cône calorimètre ATLAS Cone2 et détail d'un échantillon de matériau composite sandwich en cours de combustion.

Mesures de flexion 3 points. Le montage de flexion 3 points utilisé est constitué d'une base plane sur laquelle deux supports viennent se fixer. La partie supérieure de chaque support est constituée d'un rouleau de rayon 15 mm sur lequel l'éprouvette repose. L'essai de flexion 3 points est réalisé en appliquant une force centrale sur la surface supérieure de l'éprouvette à l'aide d'un appui cylindrique de rayon 15 mm qui se déplace de manière verticale. Le diagramme enregistré de la charge en fonction de la flèche permet la détermination de la rigidité en flexion (en N.mm²) ainsi que de la rigidité en cisaillement (en N) de la structure sandwich. Les essais de flexion sont réalisés à une vitesse de déplacement de 10 mm.min⁻¹. La surface non brûlée de l'éprouvette repose sur les deux appuis fixes et la surface brûlée est soumise à un effort ponctuel.

Ces mesures sont importantes quand on sait que les limitations à l'utilisation des matériaux composites à matrice polymère, en particulier dans l'industrie navale et aéronautique, sont les facteurs de tenue au feu et de tenue mécanique. Ainsi, une fois ces deux facteurs combinés, les propriétés mécaniques sont fortement dégradées [7-12].

3. Modélisation des processus de dégradation thermique

Les études concernant la modélisation de la tenue au feu des matériaux composites datent des années 1980-1990. On peut citer les travaux des principaux groupes de recherche dirigés par Henderson à l'Université de Rhode Island [13-18], par Sullivan au Marshal Space Flight Center [19-20], par Springer à l'Université de Stanford [21-22], par Dimitrienko au NPO Mashinostroeniya à Moscou [23-24] et par Gibson à l'Université de Newcastle [25-27]. Tous les modèles développés ont la possibilité de calculer la distribution de température à travers un matériau composite exposé au feu, mais ils diffèrent par leur manière d'analyser et de prendre en compte les phénomènes. En effet, la décomposition thermique des matériaux composites à matrice polymère est un phénomène complexe car il combine des processus thermiques, physiques et chimiques. Ces processus sont difficiles à appréhender car ils ne sont pas indépendants mais ont une influence les uns sur les autres. C'est pourquoi la modélisation des processus de dégradation thermique d'un matériau composite doit être examinée en détails pour bien comprendre les séquences des évènements qui apparaissent lors d'une exposition aux hautes températures. Si une sollicitation mécanique est appliquée sur le matériau en cours de dégradation thermique, le problème se complexifie davantage du fait de l'interdépendance des processus thermique-physique-chimique-mécanique. La modélisation couplée {contraintes thermiques / contraintes mécaniques } reste donc encore très peu développée et difficile à appréhender par les modèles numériques actuels.

Le modèle thermique le plus souvent utilisé pour déterminer la variation de température dans un composite exposé au feu fut développé par Henderson [13-18] dont la forme 1D est :

$$\rho \mathbf{C}_{\mathrm{p}} \frac{\partial T}{\partial t} = k_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial k_x}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} - \dot{m}_g \mathbf{C}_{\mathrm{pg}} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \rho}{\partial t} \left(Q_i + H_c - H_g \right) \tag{1}$$

avec mg le débit massique de gaz généré durant la pyrolyse de la matrice en kg.s⁻¹.m⁻²; Cp_g la chaleur massique du gaz généré durant la pyrolyse de la matrice en J.kg⁻¹.K⁻¹; i = 1 ou 2 pour désigner la pyrolyse de la matrice (i = 1) ou la réaction charbon/fibres (i = 2); Q₁ l'énergie de pyrolyse de la matrice polymérique en J.kg⁻¹; Q₂ l'énergie fournie/consommée par la réaction charbon/fibres en J.kg⁻¹; H_c l'enthalpie du composite en J.kg⁻¹ et H_g l'enthalpie des gaz élaborés en J.kg⁻¹.

Le premier terme de l'équation (1) considère l'effet de la conduction thermique. Le second terme considère également l'effet de la conduction thermique avec prise en compte de la variation de k_x en fonction de l'épaisseur x. Le troisième terme de l'équation (1) prend en compte les flux de convection thermique interne des gaz formés lors de la décomposition à haute température ; ce processus produit un effet de refroidissement du stratifié et le terme associé est donc négatif. Enfin, le quatrième terme représente l'apport ou la consommation de chaleur résultant de la décomposition de la matrice polymère et des réactions induites entre le charbon et les fibres de renforts. Dans ce dernier terme, le taux de décomposition de la matrice est déterminé par la perte de masse du composite en fonction du temps en utilisant la loi d'Arrhenius de cinétique de réaction et en considérant un volume de contrôle fixe.

Si le volume n'est pas constant et varie au cours de la mesure, ce qui est le cas la plupart du temps puisque la matrice se décompose et qu'elle subit des expansions/contractions dues aux variations de température, il faut considérer un modèle thermo-physique, tel que celui de Florio et al. [17], prédisant l'expansion volumique du matériau en fonction de la température. Du fait des variations de volumes anisotropes entre les constituants du composites, il est impératif de prendre en compte également un modèle prédisant simultanément les contraintes induites thermiquement dans le composite exposé à des températures élevées. Par exemple le modèle de McManus et Springer [22] permet d'analyser la déformation induite par une contrainte externe ainsi que celle induite par la génération de contraintes internes dues à l'expansion thermique, à la pression exercée par les gaz volatils et la vapeur d'eau, ainsi que par les variations volumiques produites par la formation de charbon.

Dans l'expression (3), l'ensemble des paramètres dépendent donc du temps et/ou de la température (i.e. de la variation de température en fonction du temps) et le modèle final prédisant la dégradation thermique d'un matériau composite devient complexe. La modélisation précise de la réponse au feu d'un composite suivant le modèle d'Henderson requière la connaissance des propriétés thermiques et physiques du matériau sur un large intervalle de température. Ceci inclut la connaissance de la densité spécifique, de la conductivité thermique, de la perméabilité des gaz et de la chaleur spécifique du matériau et des cendres. Dans de nombreux composites ces propriétés varient considérablement en fonction de la température. Aussi, il est nécessaire d'inclure dans l'analyse l'évolution de ces propriétés dépendantes de la température [27].

Sur la base du modèle d'Henderson, nous avons développé un modèle thermique pour prédire l'évolution du gradient de température et de décomposition à travers une structure composite sandwich lorsqu'elle est exposée au feu. Ce modèle permet de prédire un grand nombre de paramètres, tels que la dilatation thermique, la densité, la perméabilité, la porosité, la fraction volumique, la pression interne, la teneur en humidité (eau libre et liée), le front d'avancement de la combustion, les propriétés mécaniques, etc. Ceci permet de connaitre les propriétés matériaux et leurs évolutions dans un très grand nombre de scénarios d'incendie et de matériaux.

4. Résultats

Durabilité des matériaux composites sandwichs en conditions extrêmes: vers la prédiction des propriétés de résistance au feu à partir de mesures thermo-mécaniques. Dans cette étude, un modèle thermique capable de prédire l'évolution du gradient de température à travers une structure composite sandwich a été développé. La réponse thermique de panneaux sandwich avec des peaux de verre / polyester et une âme en balsa a été analysée dans des conditions de températures extrêmes, les échantillons étant exposés à des températures pouvant atteindre 570°C. Sur la base de mesures expérimentales, un modèle thermique tridimensionnel, par éléments finis, fiable et précis a été développé. Les prévisions de champs de température obtenus sont en parfait accord avec les données expérimentales, ce qui montre l'importance des analyses combinées expérimentales et numériques. Cela nous a permis de proposer une nouvelle approche pouvant être utilisée pour prédire les propriétés thermomécaniques de post-combustion (figure 2) dans un très grand nombre de scénarios d'incendie et de matériaux, en fonction de sa simplicité et de sa robustesse [28].



Fig. 2. Prévision du temps de rupture (courbe rouge), en relation avec les données expérimentales thermomécaniques issues de mesures effectuées sur des stratifiés ou des composites sandwichs chauffés à 10 kW.m⁻² (\Diamond) [29], 25 kW.m⁻² (∇) [29] and 50 kW.m⁻² (\Box , Δ) [1;30] sous un cône calorimètre. La température calculée est également représentée (courbe bleue).

Durabilité des assemblages composites dans des conditions extrêmes: prévision des dommages thermo-mécaniques d'un assemblage composite à double recouvrement soumis à des chocs et à des températures élevées.

Le point fort de cette étude est de simuler et de prédire les dommages thermo-mécaniques d'assemblages en matériaux composites simultanément soumis à une charge d'impact dans un environnement à haute température. Des modèles thermo-mécaniques séquentiels ont été développés pour un assemblage composite à double recouvrement soumis à des chargements mécaniques et thermiques élevées. Ces modèles thermiques et mécaniques ont été mis en œuvre dans le logiciel d'analyse par éléments finis Abaqus, à l'aide de simulations implicites dynamiques et à transfert de chaleur séquentiel. Le modèle thermique a été personnalisé pour simuler correctement le comportement thermique des composites et générer des résultats précis, tandis que le modèle mécanique utilise les fonctions existantes d'Abaqus. Pour un assemblage composite à double recouvrement, une défaillance thermo-mécanique est prédite dans la zone adhésive, à l'interface adhérent / adhésif, car l'adhésif se détériore aux premiers stades de l'exposition thermique/mécanique (figure 3). L'adhérent se détériore également mais à un rythme plus lent. De plus, on observe une concentration des contraintes sur les bords sur toute la longueur de l'adhésif, tandis que la contrainte

moyenne sur la longueur diminue progressivement en fonction du temps d'exposition. Les simulations effectuées ont permis de prédire la variation du champ de distribution des contraintes en fonction du temps dans l'assemblage collé à double recouvrement sous une charge combinée impacte/thermique. Cette étude peut constituer un outil précieux pour les concepteurs de structures composites pour le dimensionnement d'assemblages composites utilisés dans des structures [31].



Fig. 3. Distribution de la contrainte de cisaillement τyz après t = 15 s d'un assemblage collé à double recouvrement

5. Conclusion

Les études présentées montrent que la réponse thermique et la décomposition de matériaux composites en sandwich peuvent être prédites de manière adéquate à l'aide d'outils personnalisés (éléments finis, sous-programmes appropriés). De tels résultats précis n'auraient pu être générés sans une connaissance adéquate des propriétés thermiques et des paramètres cinétiques. Un matériau composite Sandwich est une structure complexe à modéliser thermiquement, en tenant compte de la diversité des matériaux constitutifs et de leurs dépendances en fonction de la température. De plus, les conditions aux limites doivent correctement définies. Le modèle thermique développé peut être utilisé pour de nombreux types de composites, à condition de disposer d'un minimum de données nécessaires pour valider les prédictions numériques. La connaissance des valeurs des propriétés thermiques, des paramètres cinétiques, des conditions aux limites et de leurs dépendances en fonction de la température est cruciale pour obtenir des résultats précis et fibles. Suite aux résultats numériques obtenus concernant la dégradation d'un matériau composite sandwich, nous pouvons conclure que le modèle développé est robuste et adéquat, et peut être utilisé pour décrire le comportement thermique de divers matériaux composites dans un grand nombre de scénarios d'incendie.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier le ministère français de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, et le ministère français des Affaires étrangères et du Développement International pour leur financement au titre du programme Cedre-2015 (partenariat franco-libanais Hubert Curien).

Références

- Mouritz A. P. & Mathys Z. Post-fire mechanical properties of marine polymer composites. *Composite Structure*, Vol.47, 1999, pp.643-653
- [2] Mouritz A. P. & Gardiner C. P. Compression properties of fire-damaged polymer sandwich composites. *Composites Part A, Applied Science and Manufacturing*, Vol.33, 2002, pp.609-620
- [3] Feih S., Mathys Z., Mathys G., Gibson A. G., Robinson M. & Mouritz A. P. Influence of water content on failure of phenolic composites in fire. *Polymer Degradation and Stability*, Vol.93, 2008, pp.376-382
- [4] Legrand V., TranVan L., Jacquemin F. & Casari P. Moisture-uptake induced internal stresses in balsa core sandwich composite plate: Modeling and experimental, *Composite Structures*, Vol.119, 2015, pp.355-364
- [5] TranVan L., Legrand V. & Jacquemin F. Thermal decomposition kinetics of balsa wood: Kinetics and degradation mechanisms comparison between dry and moisturized materials, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.110, 2014, pp.208-215
- [6] Gupta P. K. Glass fibers for composite materials, In: A. R. Bunsell Editor, Fiber reinforcements for composite materials, Elsevier, Amsterdam, Vol.II, 1988, pp.19-71
- [7] Pering G. A., Farrell P. V. & Springer G. S. Degradation of tensile and shear properties of composites exposed to fire or high temperature, environmental effects on composite materials. *Technomic publishing*, Vol.1, 1981, pp.145-158
- [8] Chang G. I. Thermal effects on polymer composite structures. *Theoret. Appl. Frac. Mech.*, Vol.6, 1986, pp.113-120
- [9] 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. J. Comput. Math., Vol.20, 1986, pp.216-135
- [10] Sorathia U., Beck C. & Dapp T. Residual strength of composites during and after fire exposure. J. Fire Sci., Vol.11, 1993, pp.255-270
- [11] Gibson A. G. & Hume J. Fire performance of composite panels for large marine structures. *Plast. Rubb. Comp. Process. Appl.*, Vol.23, 1995, pp.175-183
- [12] Dao M. & Asaro R. J., A study on failure prediction and design criteria for fiber composites under fire degradation. *Composites Part A, Applied Science and Manufacturing*, Vol.30, 1999, pp.123-131
- [13] Henderson J. B., Wiebelt J. A. & Tant M. R. A model for the thermal response of polymer composite materials with experimental verification. *Journal of Composite Materials*, Vol.19, 1985, pp.579-595
- [14] Henderson J. B. & Doherty M. P. Measurement of selected properties of a glass-filled polymer composite. *High Temperatures-High Pressures*, Vol.19, 1987, pp.95-102
- [15] Henderson J. B. & Wiecek T. E. A mathematical model to predict the thermal response of decomposing, expanding polymer composites. *Journal of Composite Materials*, Vol.21, 1987, pp.373-393
- [16] Henderson J. B. & Tant M. R. Measurement of thermal and kinetic properties of a glass-filled polymer composite to high temperatures. *High Temperatures-High Pressures*, Vol.18, 1996, pp.17-28
- [17] 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 decomposition, glass-filled polymer composite. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.34, 1991, pp.135-147
- [18] Tant M. R., Henderson J. B. & Boyer C. T. Measurement and modelling of the thermochemical expansion of polymer composites. *Composites*, Vol.16, 1985, pp.121-126
- [19] Sullivan R. M. & Salamon N. J. A finite element method for the thermochemical decomposition of polymeric materials. *International Journal of Engineering Science*, Vol.30, 1992, pp.431-441 and pp.939-951
- [20] Sullivan R. M. A coupled solution method for predicting the thermostructural response of decomposing, expanding polymeric composites. *Journal of Composite Materials*, Vol.27, 1993, pp.408-434
- [21] 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*, Vol.14, 1980, pp.54-66
- [22] McManus H. L. & Springer G. S. High temperature behaviour of thermomechanical behaviour of carbon-phenolic and carboncarbon composites. *Journal of Composite Materials*, Vol.26, 1992, pp.206-229 and pp.230-255
- [23] Dimitrienko Y. I. Thermal stresses and heat-mass-transfer in ablating composite materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.38, 1995, pp.139-146
- [24] Dimitrienko Y. I. Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures. *Composites*, Vol.28A, 1997, pp.453-461 and pp.463-47
- [25] Dodds N., Gibson A. G., Dewhurst D. & Davies J. M. Fire behaviour of composite laminates. *Composites*, Vol.31A, 2000, pp.689-702
- [26] Gibson A. G., Wu Y-S., Chandler H. W., Wilcox J. A. D. & Bettess P. A model for the thermal performance of thick composite laminates in hydrocarbon fires. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol.50, 1995, pp.69-74
- [27] Mouritz A. P. & Gibson A. G. (2006). Solid mech. and its applications, Vol.143. Gladwell ed., Springer.
- [28] G. Rizk, V. Legrand, K. Khalil, P. Casari, F. Jacquemin. Durability of sandwich composites under extreme conditions: Towards the prediction of fire resistance properties based on thermo-mechanical measurements. *Composite Structures*, Vol.186, 2018, 233-245
- [29] S. Feih, Z. Mathys, A.G. Gibson, A.P. Mouritz. Modelling the compression strength of polymer laminates in fire. *Composites: Part A*, Vol.38, 2007, 2354–2365
- [30] J. Zhuge, J. Gou, R-H. Chen, J. Kapat. Finite element modeling of post-fire flexural modulus of fiber reinforced polymer composites under constant heat flux. *Composites: Part A*, Vol.43, 2012, 665-674
- [31] G. Rizk, R. Nahas, K. Khalil, G. Challita, V. Legrand, P. Casari, F. Jacquemin. Durability of composite assemblies under extreme conditions: Thermomechanical prediction of a double-lap bonded composite assembly subject to impact and fire. *Composite Structures*, Vol.213, 2019, 58-70