



HAL
open science

Rhéologie des suspensions concentrées de fibres : application à la mise en forme des matériaux composites

Olivier Guiraud

► **To cite this version:**

Olivier Guiraud. Rhéologie des suspensions concentrées de fibres: application à la mise en forme des matériaux composites. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI055 . tel-00680734

HAL Id: tel-00680734

<https://theses.hal.science/tel-00680734v1>

Submitted on 20 Mar 2012

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Olivier GUIRAUD

Thèse dirigée par **Denis FAVIER** et

Co-dirigée par **Laurent ORGÉAS** et **Pierre DUMONT**

préparée au sein du **Laboratoire Sols, Solides, Structures, Risques 3SR**
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique,**
Environnement, Énergétique, Procédés, Production

Rhéologie des suspensions concentrées de fibres : application à la mise en forme des matériaux composites

le jury est composé de :

Gilles AUSIAS

Maître de conférences, Université de Bretagne-Sud (Rapporteur)

Véronique MICHAUD

Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Rapporteur)

Steven LE CORRE

Professeur, Université de Nantes (Président du jury)

Laurent ORGÉAS

Chargé de recherches, Centre National de la Recherche Scientifique (Directeur de thèse)

Pierre DUMONT

Maître de conférences, Institut Polytechnique de Grenoble (Directeur de thèse)

Denis FAVIER

Professeur, Université Joseph Fourier (Directeur de thèse)





Table des matières

Table des matières	i
Introduction générale	1
I État de l’art	5
1 Les Sheet Molding Compounds (SMC) : une famille de matériaux, un procédé	7
1.1 Introduction	7
1.2 Constituants des SMC	11
1.2.1 Pâte mère ou matrice	11
1.2.1.1 Résines thermodurcissables	11
1.2.1.2 Catalyseurs : amorceurs et inhibiteurs	12
1.2.1.3 Agents anti-retrait	13
1.2.1.4 Charges	13
1.2.1.5 Agents épaississants	14
1.2.1.6 Autres additifs	15
1.2.2 Renfort fibreux	16
1.3 Élaboration des SMC	18
1.3.1 Mélange de la pâte	18
1.3.2 La machine SMC	19
1.3.3 Mûrissement des SMC	22
1.4 Mise en forme par compression des SMC	23
1.5 Conclusion	26
2 Compression des SMC : problématiques liées au remplissage des moules	29
2.1 Microstructures et mécanismes d’écoulement	29

2.2	Rhéologie des SMC	32
2.2.1	Techniques rhéométriques	32
2.2.1.1	Difficultés rencontrées lors des expériences	32
2.2.1.2	Rhéomètres actuels	34
2.2.1.3	Courbes rhéologiques typiques	36
2.2.2	Principales caractéristiques rhéologiques	38
2.2.3	Modèles rhéologiques	41
2.2.3.1	Approches phénoménologiques	41
2.2.3.2	Approche micromécanique	42
2.3	Simulation de la compression des SMC	44
2.4	Conclusion	46
3	La famille des Bulk Molding Compounds (BMC)	47
3.1	Introduction	47
3.2	Élaboration des BMC	48
3.3	Mise en forme des BMC	50
3.4	Mécanismes d'écoulement et rhéologie des BMC	52
3.5	Conclusion	54
II	Matériaux et outils rhéologiques	55
4	Matériaux	57
4.1	Introduction	57
4.2	Sheet Molding Compound Low Profile 610 (SMC LP610)	58
4.2.1	Formulations étudiées	58
4.2.2	Variabilité microstructurale d'un SMC après élaboration : cas du SMC 7	62
4.3	Compounds de la famille des BMC	65
4.3.1	Advanced Molding Compound (AMC)	65
4.3.2	BMC prélevé en sortie de buse d'injection	66
4.4	Suspensions de mèches de fibres de verre modèles	68
4.4.1	Matrice	68
4.4.2	Renfort fibreux	69
4.4.3	Élaboration des suspensions modèles	69
5	Outils rhéométriques	73
5.1	Introduction	73
5.2	Rhéomètre de compression simple	74
5.3	Rhéomètre de compression en déformation plane ou rhéomètre de compression en canal	76
5.4	Dispositif d'extraction de mèches de fibres de verre	79

III Utilisation/capacité des outils existants	81
6 Mise au point des essais de compression simple	83
6.1 Introduction	83
6.2 SMC LP610 de référence	84
6.3 AMC	85
6.4 Conclusion	89
7 Utilité 1 : contrôle rhéologique du SMC LP610	91
7.1 Introduction	91
7.2 Protocole d'essai	92
7.3 Variations de formulation visant à modifier les propriétés rhéologiques du SMC de référence	92
7.4 Variations de formulation visant à modifier les propriétés de réticulation du SMC de référence	93
7.5 Conclusion	95
8 Utilité 2 : caractérisation rhéologique	97
8.1 Introduction	97
8.2 Vérification de l'absence de frottements rhéomètre-matière	98
8.3 Influence de la vitesse de déformation	99
8.4 Influence de la température	100
8.5 Influence de la fraction volumique de mèches de fibres de verre	101
8.6 Influence de la granulométrie des charges de CaCO_3	102
8.7 Conclusion	103
9 Utilité 3 : rhéologie d'un BMC	105
9.1 Introduction	106
9.2 Experimental Procedure	108
9.2.1 Material	108
9.2.2 Rheometers	109
9.2.3 Sample preparation and testing conditions	112
9.3 Experimental Results	113
9.4 Proposition of a 3D tensorial model	116
9.4.1 Model definition	116
9.4.2 Identification of constitutive parameters	118
9.5 Mould filling simulation	120
9.5.1 Finite Element code for compression moulding	120
9.5.2 Comparison experiments / simulations	120
9.6 Conclusion	123
IV Nouveaux développements des outils	125
10 Vers une meilleure estimation de la rhéologie des compounds et des frottements rhéomètre-matériau	127

10.1	Introduction	128
10.2	Constat expérimental	128
10.2.1	Écoulement bouchon et homogénéité de la déformation	130
10.2.2	Compressibilité du SMC	131
10.2.3	Mise en évidence des frottements moule-matière	131
10.3	Conception d'un nouveau rhéomètre instrumenté	131
10.4	Modélisation de l'essai	135
10.4.1	Cinématique de l'essai	135
10.4.2	Comportement mécanique	136
10.5	Validation de la méthode sur plasticine	139
10.5.1	Incompressibilité de la plasticine	139
10.5.2	Mise en évidence des frottements moule-matière	139
10.5.3	Obtention du comportement rhéologique de la plasticine	141
10.5.4	Analyse des frottements	142
10.6	Cas des SMC modèles	144
10.7	Cas d'un SMC industriel	147
10.7.1	Compressibilité	147
10.7.2	Rhéologie et frottements à l'ambiante, avec lubrification	147
10.7.3	Rhéologie et frottements à l'ambiante, sans lubrification	147
10.7.4	Essais non lubrifiés anisothermes à 150°C	152
10.8	Conclusion	153
V	Microstructure et micromécanismes d'interaction	155
11	Caractérisation fine et modélisation des mécanismes d'interaction	157
11.1	Introduction	158
11.2	Materials and experimental procedure	162
11.2.1	Materials	162
11.2.2	Processing of fiber suspensions	163
11.2.3	Imaging of fibrous microstructures	163
11.2.4	Pull-out experiments	165
11.2.5	Macroscale compressions	165
11.3	Characterization of fibrous microstructures	166
11.4	Macroscale experiments	170
11.4.1	Lubricated compression experiments	170
11.4.2	Consolidation experiments	170
11.5	Micromechanical experiments	171
11.5.1	Preliminary remarks	171
11.5.2	Results	174
11.6	Discussion	176
11.6.1	Comments on the fibrous microstructures	176
11.6.2	Comments on the pull-out experiments	179
11.6.3	A pull-out model	181
11.6.3.1	Estimation of f_e^m	181

11.6.3.2 Estimation of f_e^f	182
11.6.3.3 Comparison with the pull-out experiments	183
11.6.4 Coming back to σ^{ff}	183
11.7 Conclusion	185
Conclusion générale	188
Bibliographie	193



Introduction générale

Depuis cinquante ans environ, l'emploi des matériaux composites à renforts fibreux et à matrice polymère connaît un essor considérable dans de nombreux secteurs, en particulier au sein des industries automobile et électrique. Parmi les composites employés massivement dans ces secteurs, se trouvent les composites à fibres courtes, qui peuvent également être qualifiés de composites à renforts discontinus, tels que par exemple les «Sheet Molding Compounds» (SMC) et les «Bulk Molding Compounds» (BMC). Ces matériaux sont constitués d'une matrice polymère thermodurcissable, de charges minérales granulaires (jusqu'à 60% en masse) et de renforts fibreux sous la forme de fibres ou de mèches de fibres courtes en forte concentration (de 5 à 25% en masse). Leur masse volumique relativement faible, leurs bonnes propriétés physiques et mécaniques et leurs coûts de fabrication et de mise en œuvre modérés les rendent très compétitifs par rapport aux alliages métalliques tels que les aciers et les alliages d'aluminium.

La fabrication de pièces employant ces matériaux composites passe par une série de processus complexes.

- Tout d'abord, un compound est élaboré, c'est-à-dire un semi-produit «mou» mêlant renfort fibreux, charges minérales, matrice polymère et divers additifs chimiques. Le mélange des charges, des additifs avec la matrice polymère est réalisé de manière assez similaire, quelle que soit la famille de composites BMC ou SMC considérée, et aboutit à l'obtention d'une pâte qui est utilisée pour imprégner le renfort fibreux. Les procédés d'imprégnation diffèrent par contre largement selon les familles de composites. Dans le cas des BMC, un mélangeur permet l'obtention d'un compound massif stocké en fûts. Dans le cas des SMC, un mat de fibres sec est préalablement fabriqué et ensuite imprégné en ligne sur une machine qui délivre en sortie des feuilles qui sont en général enroulées. Les rouleaux de SMC obtenus sont ensuite stockés pendant une période de quelques semaines, appelée la phase de mûrissement, qui permet d'obtenir un matériau facilement manipulable.

La phase d'élaboration peut entraîner de nombreux «défauts» dans la microstructure

des compounds. Ceux-ci peuvent engendrer une forte variabilité du comportement des compounds dont la répercussion sur la qualité finale des pièces produites à l'issue de la phase de mise en forme est mal connue. La porosité résiduelle fait par exemple partie de ces défauts. Hétérogénéité de la répartition et endommagement du renfort fibreux, présence d'humidité, voire mauvaise distribution des charges minérales au sein de la matrice polymérique sont d'autres exemples de défauts.

- Les compounds sont ensuite mis en forme par compression ou injection dans un moule chaud. La matière comprimée s'écoule alors pour remplir l'empreinte du moule. Au cours de cette phase, de forts couplages entre phénomènes mécaniques, thermiques et physico-chimiques se produisent. L'influence de la microstructure des compounds et des mécanismes de frottement et de transfert liés aux contacts entre surfaces du moule et matière est primordiale sur ces phénomènes. À titre d'illustration, notons par exemple que l'écoulement dans le moule induit un réarrangement complet de l'architecture du réseau fibreux, ce qui a pour effet, en retour, de modifier le comportement rhéologique du compound. Le contact avec le moule chaud engendre par ailleurs la réticulation de la matrice polymère et peut s'accompagner de phénomènes de retrait néfastes qui peuvent être toutefois compensés par l'ajout d'additifs appropriés. Notons aussi que l'écoulement induit une évolution de la porosité initialement présente dans les compounds qui peut parfois conduire à la formation de nouveaux pores. Si les pores résultants se trouvent à proximité de la surface des pièces ou qu'ils sont débouchants, les propriétés d'aspect des pièces en sont extrêmement affectées.

Comprendre, afin de pouvoir modéliser ces divers phénomènes physico-chimiques et mécaniques mis en jeu au cours des phases d'élaboration ou de mise en forme de ces matériaux composites constitue un enjeu industriel majeur et ouvre plusieurs défis scientifiques de taille au vu de la complexité de la constitution de ces matériaux et des procédés utilisés.

Le projet «Méthodes et Outils de Contrôle pour les compounds SMC/BMC» (MOC) auquel ce travail de doctorat se rapporte vise à apporter quelques réponses à ces différentes problématiques. Ce projet, financé par la région Rhône-Alpes et labellisé par le pôle de compétitivité Plastipolis (Oyonnax, Ain, France), regroupe un consortium d'industriels fabricants et utilisateurs des compounds BMC et SMC, Plastic Omnium et ses filiales Inoplast et Mixt Composites Recyclables (MCR), Owens Corning, Schneider Electric et sa filiale la Société Dauphinoise d'Électricité (SDE), un centre technique Compositec et le laboratoire Sols-Solides-Structures-Risques (3SR Lab). Ce projet a pour but principal la mise au point d'outils et de méthodes d'essais permettant de contrôler et mesurer, avant leur mise en forme, de manière fiable, quelques propriétés caractéristiques pilotant la rhéologie et la réticulation des compounds SMC et BMC. La tâche attribuée au laboratoire 3SR concerne l'étude de la rhéologie et plus particulièrement la conception et la mise au point d'un outil de contrôle de la rhéologie et des protocoles d'essais associés. Cette tâche a été intégrée au travail réalisé dans le cadre de cette thèse. Cependant, l'objectif de ce travail ne se limite pas simplement à la mise au point d'opérations de contrôle matière, mais vise globalement à une meilleure compréhension des mécanismes gouvernant la rhéologie des compounds, à la fois aux échelles microscopique, c'est-à-dire celle du renfort fibreux,

et macroscopique, c'est-à-dire celle de la pièce à mouler.

Dans ce contexte, ce mémoire de thèse se structure en différentes parties.

- Un état de l'art non-exhaustif est dans une premier temps réalisé pour (i) décrire plus précisément les SMC et BMC, leur élaboration et leur mise en forme et (ii) recenser les travaux de la littérature portant sur ces aspects (Partie I).

- Nous présentons ensuite les matériaux et les outils rhéométriques qui ont été utilisés tout au long de ce travail (Partie II).

- Compte tenu des hétérogénéités très fortes de la microstructure des compounds SMC et BMC, l'obtention de paramètres fiables sur la rhéologie de ces derniers est ardue. La troisième partie de cette étude a ainsi essayé de répondre aux questions suivantes. Est-il possible d'utiliser directement ou en les modifiant des rhéomètres et des méthodes d'essais existants pour déceler des variations de comportement de matériaux de la famille des SMC? Est-il possible de révéler par ce type d'essais l'influence de paramètres matériau (taux de fibres, natures des charges minérales, *etc.*) et procédé (vitesses et températures) sur quelques grandeurs rhéologiques caractéristiques? Comment faire évoluer les méthodes et les outils d'essais actuels pour réaliser des essais permettant d'obtenir ce genre de données sur des compounds de la famille des BMC, c'est-à-dire des matériaux présentant une microstructure fibreuse extrêmement désordonnée? Les résultats de cette partie ont globalement permis de répondre, pour la partie rhéologie, au problème du contrôle matière à la base du projet MOC.

Cette étude est complétée par la caractérisation exhaustive de la rhéologie d'un BMC prélevé en sortie de buses d'injection, montrant ainsi une des utilités des rhéomètres existants. Pour la première fois, la rhéologie d'un compound BMC comportant une microstructure fibreuse proche de celle des matériaux s'écoulant dans les moules dans les conditions industrielles a pu être étudiée et modélisée. Les phénomènes de frottement entre moule et matière se développant au cours de l'écoulement ont également été étudiés. Le modèle développé a été implanté dans un code de simulation éléments finis développé au laboratoire 3SR permettant la simulation d'écoulements présentant une certaine complexité géométrique.

- L'étude s'est ensuite poursuivie selon deux voies qui nous ont semblé nouvelles (Partie IV). La première a consisté à prendre en compte la compressibilité des compounds dans le dépouillement des essais rhéologiques. La seconde a consisté à caractériser les phénomènes d'interaction moule-matière dans des conditions isothermes mais aussi anisothermes, c'est-à-dire dans des conditions qui se rapprochent de celles des moulages industriels où la matière froide est mise en contact avec les surfaces du moule chaud. Un nouveau rhéomètre a été spécialement développé pour mener à bien ces tâches. Son utilisation permet l'obtention de nombreuses données supplémentaires par rapport à celles accessibles par les dispositifs existants. Celles-ci sont très précieuses, car leur dépouillement ne nécessite quasiment plus d'avoir à formuler d'hypothèses a priori. Cet ensemble de travaux permet d'analyser plus finement les phénomènes de frottement moule-matière et la rhéologie des compounds.

- Les compounds SMC et BMC peuvent par ailleurs être vus comme des suspensions

de fibres (ou de mèches) très concentrées, c'est-à-dire des matériaux où chaque fibre est au moins en contact avec une fibre voisine. Pour ce genre de corps «mous», il est couramment admis que les interactions entre fibres et entre fibres et matrice polymère déterminent en grande partie leur comportement rhéologique. Nous avons ainsi cherché dans la dernière partie de ce mémoire (Partie V) à identifier ces efforts d'interaction en utilisant pour cela des suspensions modèles de mèches mimant la microstructure des SMC industriels. Le squelette fibreux formé par les mèches, le nombre, la position et l'orientation des contacts entre mèches ont pu être décrits en analysant finement des microtomographies à rayons X de ces suspensions. Parallèlement, des essais d'extraction de mèches continues au travers de ces suspensions modèles, maintenues ou non sous pression de confinement, ont été réalisés. Ces résultats expérimentaux, une fois couplés à des méthodes d'analyse inverse, intégrant notamment des données microstructurales issues des micotomographies, permettent d'estimer l'effet de paramètres matériau tels que le taux de fibres, la rhéologie du fluide suspensif ou de paramètres procédé tels que la pression de confinement, la vitesse relative de translation entre mèches, sur les efforts d'interaction mèche-mèche, par exemple. Cette approche a permis de proposer des modèles à la fois pour les interactions entre mèche et matrice et les interactions mèche-mèche qui peuvent être utilisés pour alimenter des modèles multi-échelles de la littérature dédiés aux suspensions non-newtoniennes de fibres très concentrées.

Première partie

État de l'art

Les Sheet Molding Compounds (SMC) : une famille de matériaux, un procédé

Dans ce chapitre, dont les informations sont essentiellement tirées de Jacquinet [1988], Kia [1993] et Orgéas and Dumont [2011], nous décrivons les constituants, les domaines d'application, l'élaboration et la mise en forme des Sheet Molding Compounds (SMC).

Sommaire

1.1	Introduction	7
1.2	Constituants des SMC	11
	1.2.1 Pâte mère ou matrice	11
	1.2.2 Renfort fibreux	16
1.3	Élaboration des SMC	18
	1.3.1 Mélange de la pâte	18
	1.3.2 La machine SMC	19
	1.3.3 Mûrissement des SMC	22
1.4	Mise en forme par compression des SMC	23
1.5	Conclusion	26

1.1 Introduction

Les Sheet Molding Compounds (SMC) sont des pré-imprégnés (semi-produits) thermodurcissables renforcés par des fibres ou des mèches de fibres courtes ou discontinues, c'est-à-dire qu'elles ne traversent pas de part en part les échantillons. Ils sont produits sous forme de feuilles de 1 à 3 mm d'épaisseur facilement manipulables avant leur mise en forme (*cf.* figure 1.1). Le terme SMC peut être considéré comme un terme générique incluant le matériau ainsi que les procédés d'élaboration et de mise en forme associés qui permettent l'obtention de pièces dont la surface moyenne peut varier entre environ 0.7 m² et 4 m². Ces pièces ont une épaisseur faible, généralement comprise entre 2.5 et 3 mm. Les SMC sont le plus souvent mis en forme par compression. Ce procédé est bien adapté à la production de pièces de moyenne série.

- **Composition, élaboration et mise en forme** - Les SMC sont composés de fibres ou de mèches de fibres imprégnées entre deux couches d'une résine chargée. Ceci sera détaillé dans la section 1.2. Selon les domaines d'application visés, plusieurs types de renforts peuvent être utilisés : des mèches de fibres de verre, les plus courantes, des mèches de fibres de carbone et plus récemment des fibres bio-sourcées (chanvre, lin...). La longueur de ces fibres est généralement comprise entre 25 et 50 mm. Leur fraction massique peut varier entre 10 et 65%. La résine chargée, qui est aussi appelée pâte ou pâte-mère, est constituée d'un mélange complexe de polymère thermodurcissable, de charges minérales et d'additifs. Le procédé SMC comporte quant à lui deux étapes principales : la phase d'élaboration et la phase de mise en forme par compression, qui seront largement détaillées respectivement dans les sections 1.3 et 1.4. La première phase est un procédé continu et consiste à fabriquer les semi-produits illustrés sur la figure 1.1. La deuxième consiste à mettre en forme et cuire ces derniers pour leur donner leur forme et leurs propriétés finales.



FIGURE 1.1: Vue d'un rouleau de SMC

- **Domaines d'application** - Les SMC sont utilisés dans un grand nombre d'applications. Cependant, le domaine du transport (véhicules personnels et industriels) est celui utilisant le plus les SMC pour la fabrication de pièces semi-structurelles ou structurelles qui peuvent être éventuellement peintes (figure 1.2). De nombreuses pièces de carrosserie (ailes, capots, pièces de pare-chocs, de portières, de hayons, logements de roue de secours, etc.), mais aussi des pièces intérieures (planchers, pièces de plage arrière), des projecteurs (phares) et plus récemment des pièces soumises à des températures élevées situées dans le bloc moteur comme des caches de soupapes sont produites en utilisant les SMC. Ces derniers sont aussi utilisés dans les domaines des transports ferroviaire et maritime. Ils commencent à être utilisés dans les domaines aéronautique et aérospatial grâce au rem-

placement des fibres de verre par des fibres de carbone. Ce type de renforts leur confère une résistance mécanique proche de celle des pièces en alliages d'aluminium. Par ailleurs, ils servent aussi à la fabrication de pièces dans les domaines de l'électricité (disjoncteurs, armoires électriques. . .), de l'énergie (composants d'éoliennes et de panneaux solaires. . .), du médical (équipements chirurgicaux. . .), de la construction (réservoirs d'eau potable, portes. . .) ou encore du sport (cyclisme. . .).

La mise en forme par compression des SMC constitue le troisième procédé le plus utilisé au monde pour la mise en forme des pièces en matériaux composites à matrice polymère (derrière les procédés d'injection des thermoplastiques renforcés et de moulage au contact). Ce procédé permet la production d'environ 15% de la totalité des pièces produites par l'industrie des composites.



FIGURE 1.2: Pièces typiques fabriquées pour l'industrie du transport routier (panneau de toit de camion à gauche et garniture de coffre de voiture à droite, photographies Inoplast, Saint-Désirat, France)

- **Principaux avantages des SMC** - La formulation des SMC peut être adaptée aux exigences de chacun des différents domaines d'application. Le moulage par compression des SMC permet la fabrication de pièces de grandes dimensions et de géométrie complexe en des temps relativement courts. Il est possible par exemple de mouler des pièces nervurées comportant des inserts en une seule opération. Ce procédé nécessite peu de préparation du moule et génère peu de déchets de fabrication. Un bon aspect de surface des pièces peut par ailleurs être obtenu. Enfin, ce procédé peut être automatisé. On peut répertorier un certain nombre d'autres avantages offerts par les SMC par rapport à l'acier, l'un de ses principaux concurrents :

- Ils offrent une liberté et une souplesse plus grandes dans la conception des pièces en permettant de mouler des formes complexes comportant de nombreux détails géométriques.

- Ils permettent de réduire le nombre d'opérations de fabrication, car une pièce en SMC peut remplacer un assemblage de différentes pièces en acier. Par ailleurs, cette pièce peut intégrer de nombreuses fonctionnalités (surmoulage de renforts, intégration d'antennes radio).

- Les SMC permettent de réduire de façon non négligeable, de l'ordre de 20 à 35%, la

masse des pièces.

- Ils offrent une meilleure résistance à la corrosion.
- Le coût des outillages pour leur mise en forme est réduit (environ 40% moins coûteux que pour l'estampage de l'acier).

De plus, les SMC offrent :

- une assez bonne résistance aux chocs,
- un bon comportement vis-à-vis du bruit et des vibrations,
- de bonnes performances mécaniques [Kim and Im, 1996; Castro and Straus, 1989].

Enfin, les SMC peuvent incorporer dans leur formulation des pigments pour obtenir une coloration dans la masse des pièces. Les pièces en SMC peuvent être également recouvertes d'un apprêt pour être peintes.

Par rapport aux pièces injectées, plus particulièrement à celles produites en BMC, les pièces SMC ont de meilleures propriétés mécaniques. Une pièce produite en SMC aura en moyenne une épaisseur de 2.5 mm. Cette même pièce devrait avoir une épaisseur d'environ 3.5 mm, afin d'obtenir les mêmes performances mécaniques, si elle était injectée en BMC. Ceci est principalement causé par les différences de longueurs entre les renforts fibreux de ces deux compounds. Le procédé d'injection a en effet une forte tendance à détériorer le renfort fibreux et à en réduire sa longueur [Orgéas et al., 2008] entraînant une forte chute des propriétés mécaniques de ces matériaux.

Le moulage par compression des SMC offre la possibilité de concevoir et de produire des pièces ayant des géométries complexes. Cela confère aux SMC un net avantage par rapport aux pré-imprégnés tissés. En effet, si les pièces fabriquées en utilisant ces matériaux ont des propriétés mécaniques supérieures à celles en SMC, elles sont généralement plus simples géométriquement.

Pour de nombreuses applications, les SMC sont en concurrence directe avec des composites thermoplastiques renforcés qui peuvent être mis en forme par injection ou compression comme les Glass Mat Thermoplastics (GMT) cités précédemment. À masse égale, les pièces SMC ont de meilleures propriétés mécaniques, une meilleure résistance à la chaleur, une meilleure stabilité dimensionnelle et une meilleure résistance à l'humidité que les pièces équivalentes à base de thermoplastiques. Cependant, la fabrication de pièces en composites thermoplastiques génère beaucoup moins de déchets ce qui induit des coûts de fabrication plus faibles.

Les SMC présentent toutefois quelques désavantages. Les variations rhéologiques entraînées par l'épaississement continu de la pâte au cours de son mûrissement sont difficiles à contrôler. Le styrène entrant dans la composition de la pâte (*cf.* section 1.2.1) est un produit très volatil. Les pertes en styrène peuvent induire des variations du comportement des SMC (*cf.* section 1.3) lors de leur cuisson. Le procédé de fabrication des feuilles SMC peut être à l'origine de variations de leur grammage liées à un contenu hétérogène de la teneur en fibres ce qui peut engendrer des conséquences néfastes, après moulage, sur la géométrie des pièces où l'on peut parfois observer des phénomènes de voilement.

1.2 Constituants des SMC

1.2.1 Pâte mère ou matrice

La pâte-mère ou matrice des SMC est un mélange organo-minéral constitué d'une résine thermodurcissable, généralement une résine polyester insaturée, d'un système catalytique (amorçeurs plus inhibiteurs associés), de polymères thermoplastiques connus notamment sous le nom d'additifs «Low Profile» introduits de façon à limiter le retrait (thermique et de réticulation) s'opérant au cours de la réticulation des SMC, de charges minérales dont le but est de diminuer le coût, ou d'améliorer les performances physiques et/ou mécaniques des SMC, d'agents épaississants permettant d'augmenter la viscosité de la pâte après l'élaboration des SMC et avant leur moulage ainsi que d'autres additifs. La formulation type d'un SMC est donnée dans le tableau 1.1.

Composants	Pourcentage massique (%)
Résine Polyester	25
Amorceurs	0.25
Inhibiteurs	traces
Additifs low profile	4
Agents épaississants	0.75
Autres additifs	1
Charges	40
Renfort fibreux	29

TABLE 1.1: Formulation type d'un SMC

1.2.1.1 Résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables les plus utilisées sont les résines à base de **polyesters insaturés** ou «Unsaturated Polyester» (UP), en anglais, principalement en raison de leur faible coût, leur faible temps de cuisson, leurs bonnes propriétés physiques et mécaniques et leur résistance à l'humidité [Malik *et al.*, 2000]. Elles sont mélangées avec un solvant (généralement avec le **styrène**). Les fonctions de ce solvant sont (i) de faire chuter la viscosité de la pâte, ce qui facilite ainsi l'imprégnation du renfort fibreux et le remplissage du moule, et (ii) de réagir avec les molécules UP au cours de la phase de réticulation.

Lorsque les applications visées demandent de meilleures performances mécaniques et/ou physiques, d'autres résines que celles à base de polyesters insaturées peuvent être utilisées. Une brève description de ces résines est donnée ci-dessous. Une comparaison de leurs principales propriétés mécaniques figure également dans le tableau 1.2.

- **les résines phénoliques** ou les résines phénols formaldéhydes sont utilisées en remplacement des résines UP pour augmenter les propriétés mécaniques à température élevée et améliorer la résistance au feu des pièces SMC. En outre, leur retrait de polymérisation est très faible (0.05%).
- **les résines vinylesters** sont utilisées pour des formulations SMC nécessitant de meilleures performances physiques et mécaniques, par exemple pour des applications

structurelles [Bogner and Kallaur, 1993]. Elles ont de bonnes propriétés thermomécaniques, proches de celles des résines époxydes. De plus, comme pour les résines UP, leur temps de réticulation est relativement court.

- **les résines époxydes** sont utilisées pour les pièces nécessitant des propriétés mécaniques élevées et lorsque le facteur économique n'est pas primordial, par exemple dans le domaine de l'aérospatiale. Elles présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles des résines UP et sont souvent renforcées par des fibres ou des mèches de fibres de verre ou de carbone en fortes concentrations. Dans ce dernier cas, elles permettent d'obtenir des propriétés mécaniques de premier ordre. Comme pour les résines UP, et afin de permettre à la matrice de transporter ou d'entraîner le renfort fibreux au cours de la compression, ces résines peuvent être épaissies. Elles présentent un faible retrait de polymérisation comme les résines phénoliques.
- **les résines bio-sourcées** émergent dans le domaine des SMC. Toutes les résines citées précédemment sont des produits directement issus de l'industrie pétrochimique. En raison de l'augmentation des prix du pétrole et de l'aspiration à limiter l'impact de ce type de ressources fossiles sur l'environnement, de nombreux travaux de recherche se concentrent désormais sur le développement de solutions alternatives pour produire des résines polymères «vertes» issues d'autres ressources naturelles. De nouvelles résines thermodurcissables, qui présentent des propriétés mécaniques similaires aux résines UP classiques, peuvent être synthétisées à partir d'huiles naturelles et sont utilisables pour l'élaboration des SMC. En effet, ces résines réticulent [Lu et al., 2005; McConnell, 2008] et peuvent être épaissies. Leur cinétique de réticulation peut être contrôlée en utilisant les additifs classiques des résines UP [Lu and Wool, 2008].

Résines Thermodurcissables	Résines UP	Résines phénoliques	Résines vinylester	Résines époxydes
Densité	1.2	1.2	1.1-1.3	1.1-1.4
Module de Young (GPa)	3-3.5	3-3.5	3.5-4	3.5-4
Contrainte à la rupture (MPa)	50-65	40-55	70-90	50-90
Déformation à la rupture (%)	1.5	1.5	3	3

TABLE 1.2: Propriétés mécaniques en traction des résines thermodurcissables les plus utilisées pour l'élaboration des SMC

1.2.1.2 Catalyseurs : amorceurs et inhibiteurs

Au cours du procédé de moulage SMC (*cf.* section 1.3), la réticulation ne doit pas débiter trop tôt, pour éviter de fâcheux problèmes de remplissage du moule. Pour contrôler l'amorçage et l'avancée de la réaction de réticulation, des catalyseurs sont utilisés. Ils appartiennent généralement à la famille des peroxydes et permettent d'amorcer la réaction une fois un certain seuil de température atteint. Afin d'assurer un meilleur contrôle du début de la réticulation et de sa cinétique, ils sont le plus souvent associés à des inhibiteurs [Gallagher and Kamath, 1993; Ramis and Salla, 1995]. Les plus utilisés sont les quinones, les hydroquinones et leurs dérivés.

1.2.1.3 Agents anti-retrait

Au cours de la phase de compression (cf. section 1.3), les flans de SMC sont soumis à de fortes variations de température (100-130°C). Ces variations engendrent des phénomènes de dilatation et de retrait thermique de la matière. En outre, lorsque la résine thermodurcissable de la pâte réticule, un phénomène de retrait de réticulation non négligeable peut se produire. La variation volumique (négative) associée peut aller localement jusqu'à -7% pour la pâte [Barktus and Kroekel, 1970]. Lorsque ce retrait de polymérisation n'est pas compensé, il engendre ainsi la création de défauts qui apparaissent en surface (ondulations, piqûres, etc.) ou à coeur des pièces (pores et micro-fissures).

Pour compenser ce retrait de réticulation, la solution la plus communément adoptée est d'ajouter à la pâte des polymères thermoplastiques plus connus sous le nom d'additifs «Low Profile» (LPA) [Atkins, 1993]. Suivant les quantités et le type de LPA utilisés, différentes formulations de SMC peuvent être obtenues : les SMC standard sans LPA et à fort retrait, les SMC «Low Shrink» (LS) ayant un retrait compris entre -0.05% et -0.3% et les SMC «Low Profile» (LP) ayant un retrait compris entre -0.05% et 0.05%. Les deux premiers types de SMC sont destinés à la fabrication de pièces structurelles, qui ne nécessitent pas d'avoir un aspect de surface optimal, alors que le dernier est destiné à des pièces d'aspect (par exemple des pièces de carrosserie automobile). De très bons aspects de surface sont en effet obtenus lorsque ces additifs sont utilisés. Les quantités de LPA utilisées sont de l'ordre de 2 à 5% en masse du SMC cuit, ce qui correspond à environ 7% en masse de la pâte. Parmi les LPA associés aux résines UP, les plus utilisés sont les polystyrènes (PS), les polyuréthanes (PU), les polyméthyls méthacrylates (PMMA), les polyvinyls acétates (PVAc) et les styrènes-butadiènes. L'ajout de ces additifs peut engendrer des changements de la cinétique de réticulation de la pâte-mère [Lucas et al., 1993; Bulliard et al., 2006]. De la même manière, des changements de la viscosité de la résine et des propriétés mécaniques des pièces finies peuvent être observés. L'emploi des LPA permet donc un bon contrôle du retrait de réticulation. Toutefois, comme on peut le voir sur la figure 1.3 des microvides et microfissures apparaissent dans la phase LPA des SMC [Ross et al., 1988; Kinkelaar et al., 1995]. Différents auteurs se sont attachés à expliquer l'apparition de ces microvides/microfissures. De ces études, il ressort que ces problèmes sont certainement liés à la présence de contraintes internes induites au cours de la phase de cuisson [Pattison et al., 1974, 1975; Zhang and Zhu, 2000], ces contraintes pouvant être accompagnées, voire accentuées par l'ébullition du styrène emprisonné dans la phase LPA [Bulliard et al., 2006].

1.2.1.4 Charges

L'ajout de charges à la pâte SMC est nécessaire pour plusieurs raisons. Ces charges permettent d'augmenter et d'adapter les propriétés physiques et/ou mécaniques (densité, résistance au feu, conductivité, contrainte à la rupture...) aux types d'applications visées. Elles permettent de réguler la viscosité de la pâte avant son épaissement, c'est-à-dire d'avoir une viscosité assez faible pour l'imprégnation des mèches et assez élevée pour la fabrication des feuilles de SMC (les feuilles de SMC doivent pouvoir être manipulées).

En augmentant la viscosité des SMC, les charges contribuent à l'amélioration des

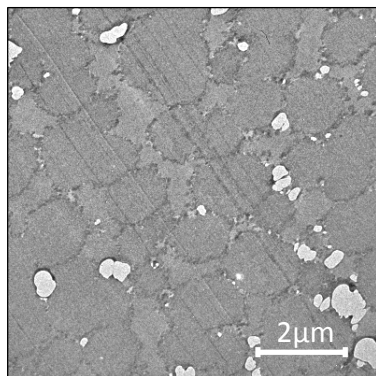


FIGURE 1.3: Micrographie MET d'un échantillon contenant 14% en masse de PVAc après cuisson à 110°C, où apparaissent des globules de polyester (phase gris foncé) dans la matrice riche en PVAc (phase gris clair) ainsi que des microcavités (phase blanche), [Bulliard *et al.*, 2006]

conditions de moulage et par conséquent de l'aspect de surface ainsi que des propriétés à cœur des pièces SMC. Elles permettent de plus à la pâte de transporter les mèches durant l'écoulement.

Les propriétés thermo-physiques des charges sont souvent différentes de celles de la résine polymère, elles peuvent donc faire évoluer la cinétique de polymérisation au cours du moulage [Lem and Han, 1983; Lucas *et al.*, 1993] en changeant en particulier les transferts thermiques s'opérant à l'échelle microscopique (à l'échelle des charges). D'autre part, elles limitent le retrait de la pâte, à l'échelle macroscopique.

Elles réduisent également les coûts de fabrication des SMC, car elles sont généralement moins chères que les autres constituants. Elles sont de plus présentes en si grande quantité (fraction volumique comprise entre 20 et 50%) que la viscosité de la pâte s'en trouve augmentée [Coussot, 2005]. Notons que la forme et la distribution de tailles des charges peut également affecter de manière non négligeable la rhéologie de la pâte [Orgéas *et al.*, 2008]. Les charges se présentent sous différentes formes (sphères, grains, plaquettes ou fibres) et leur taille est généralement comprise entre 1 et 50 μm . La pâte chargée peut finalement être vue comme une suspension concentrée de charges, au comportement fortement non-newtonien (effets rhéofluidifiants, contrainte seuil d'écoulement, *etc.*). Les charges principalement utilisées dans les SMC sont d'origine minérale [Lamond, 1993]. Les plus utilisées sont des particules de carbonate de calcium (CaCO_3) en raison de leur faible coût. Cependant, ces charges ont pour effet d'augmenter la masse volumique finale des SMC ($2,7 \text{ g.cm}^{-3}$). Les charges d'alumine (Al_2O_3) sont également très utilisées pour leurs propriétés diélectriques. Enfin, des billes de verre creuses sont parfois ajoutées à la pâte SMC pour répondre à des problématiques d'allègement de ce matériau (voir figure 1.4).

1.2.1.5 Agents épaississants

Avant leur mise en forme, les SMC sont soumis à diverses opérations de manutention (*cf.* section 1.3) : découpe, pliage et empilement des flans pour confectionner une préforme

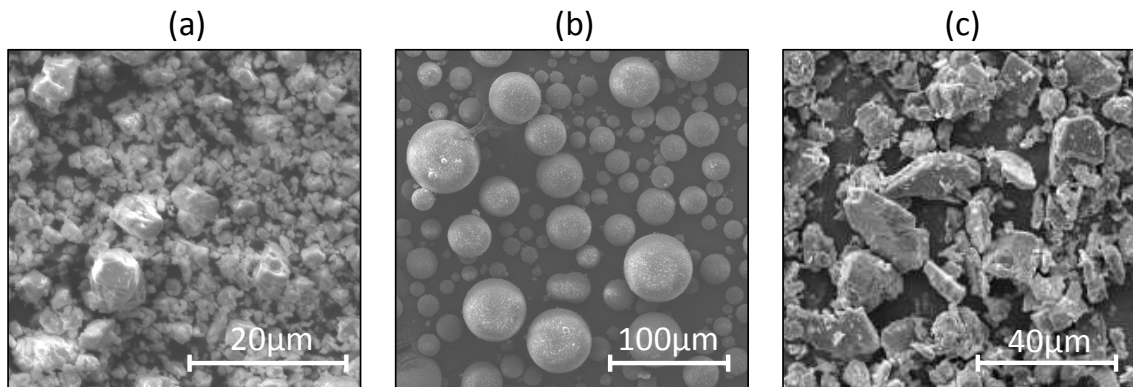


FIGURE 1.4: Micrographies MEB de charges typiquement utilisées dans les SMC : CaCO_3 (a), billes de verre creuses (b), Al_2O_3 (c)

qui est ensuite déposée dans le moule. Ces opérations ne pourraient pas être effectuées si la viscosité de la pâte était trop faible. Les agents épaississants ainsi que les charges décrites ci-dessus permettent d'obtenir une viscosité adéquate pour la réalisation de ces opérations. De la même manière, une viscosité insuffisante de la pâte ne permettrait pas un transport optimal des fibres ou des mèches lors de l'écoulement dans le moule. Un phénomène de ségrégation entre le renfort et la matrice pourrait alors avoir lieu. Pour toutes ces raisons, la pâte SMC doit être épaissie au cours de son élaboration [Speelman, 1993]. C'est un point crucial du procédé SMC. En effet, la pâte doit avoir une viscosité assez faible pour imprégner le renfort fibreux, mais doit avoir une viscosité assez élevée pour que la manutention des feuilles de SMC soit aisée et pour que l'écoulement de la préforme dans le moule se déroule correctement. L'épaississement de la pâte doit de plus être rapide pour diminuer les coûts de production.

Les principaux agents épaississants utilisés dans les SMC sont des oxydes ou des hydroxydes métalliques tels que l'oxyde de magnésium et l'hydroxyde de magnésium. Ils sont incorporés dans la pâte sous la forme d'une poudre sèche ou dispersés directement dans la résine afin d'obtenir un mélange homogène. Leur concentration dans la résine mélangée aux LPA est comprise entre 0,5 et 3%. Les agents épaississants permettent de multiplier par 30 ou 40 la viscosité de la pâte en une dizaine de jours (voir figure 1.5). Ensuite, celle-ci se stabilise plus ou moins : la manipulation et la mise en forme du SMC sont alors rendues possibles.

1.2.1.6 Autres additifs

D'autres additifs tels que des agents de démoulage, des pigments, des retardateurs au feu, des agents antistatiques ou encore des diluants peuvent être ajoutés à la pâte. Leur présence affecte non seulement les propriétés mécaniques des SMC mais aussi la viscosité de la pâte ainsi que sa cinétique de réticulation.

Le rôle des agents de démoulage est d'éviter aux pièces de SMC de coller au moule et de faciliter ainsi l'éjection des pièces. Les produits utilisés comme agents de démoulage dans les SMC sont généralement des stéarates de zinc, de calcium, d'alumine ou des acides

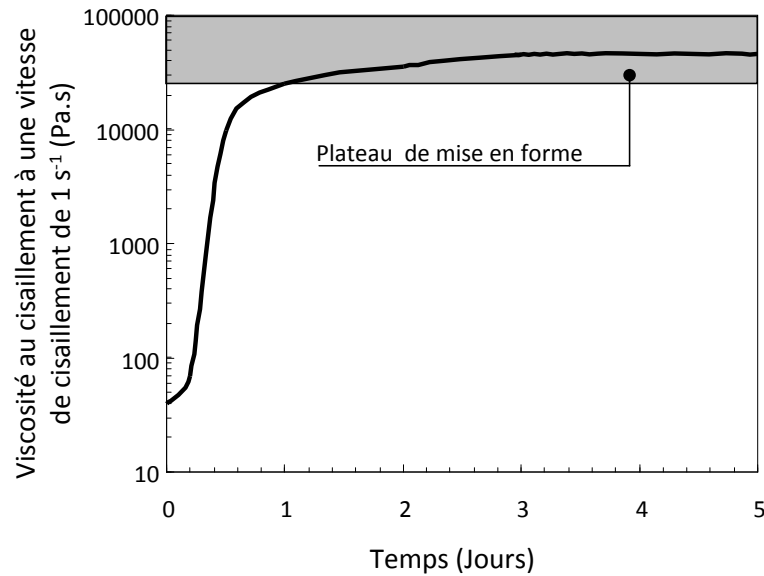


FIGURE 1.5: Courbe typique montrant l'augmentation typique de la viscosité en cisaillement (mesurée à une vitesse de cisaillement de 1 s⁻¹) de la pâte SMC au cours du temps mettant ainsi en évidence le phénomène d'épaississement

stériques. Leur quantité n'excède pas 3% de la masse totale du SMC.

Les pigments ajoutés à la pâte permettent d'obtenir une coloration dans la masse des pièces SMC. Les pigments (1 à 5% de la masse totale des SMC) les plus utilisés sont le noir de carbone, les oxydes et sels métalliques. Ils sont généralement ajoutés sous la forme d'une poudre sèche lors du malaxage de la pâte.

Afin d'améliorer la résistance au feu des SMC, des composants halogénés ont longtemps été ajoutés à la pâte. Il semblerait que leur utilisation soit problématique du fait de leur toxicité propre ou de celle des fumées dégagées lorsque brûlent des pièces SMC.

1.2.2 Renfort fibreux

La pâte SMC est généralement renforcée par des fibres ou des mèches de fibres courtes (discontinues). L'utilisation de fibres ou de mèches est nécessaire pour atteindre les performances mécaniques visées par les SMC, mais aussi pour assurer une bonne stabilité dimensionnelle des pièces moulées. L'utilisation d'un renfort fibreux discontinu permet de mouler des pièces ayant des géométries complexes. Traditionnellement, les SMC sont renforcés par des mèches de fibres de verre. Cette tendance évolue néanmoins rapidement. L'utilisation des fibres de carbone [Boylan et al., 2003; Cai et al., 2005; Cabrera-Rios and Castro, 2006; Aubry, 2001; Feraboli et al., 2009, 2010b, a; Palmer et al., 2010] et des fibres naturelles [Ray and Rout, 2005; Wool and Sun, 2005; Mehta et al., 2005; Kumar et al., 1997; Van Voorn et al., 2001; Mussig et al., 2006; Hapuarachchi et al., 2007; Mehta et al., 2006] est couramment envisagée aujourd'hui. Ces nouvelles fibres ouvrent de nouveaux marchés pour les SMC. Les fibres de carbone confèrent ainsi aux SMC de meilleures propriétés mécaniques que leurs homologues en verre. Les fibres naturelles confèrent à ces

matériaux un aspect plus respectueux de l'environnement.

- Les mèches de fibres de verre : le renfort le plus utilisé

Les mèches de fibres de verre sont traditionnellement utilisées pour renforcer les SMC (voir figure 1.6). Ces mèches sont coupées dans des bobines de roving lors de l'élaboration des SMC (*cf.* section 1.3.2). La fraction massique des mèches de fibres de verre trouvée dans les SMC est comprise entre 10 et 65%. Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.6, les mèches ont la forme d'un ruban. Elles contiennent entre 200 et 600 filaments de verre qui ont un diamètre allant de 9.5 à environ 20 μm . Leur longueur typique est comprise entre 25 et 50 mm. Les mèches ont des sections droites qui sont souvent considérées comme elliptiques avec un petit axe compris entre 60 μm et 200 μm et un grand axe compris entre 500 μm et 1000 μm avant leur imprégnation dans les SMC et le moulage de ces derniers [Merhi *et al.*, 2006; Le *et al.*, 2008]. La fraction volumique des filaments de verre à l'intérieur des mèches est en moyenne de 65%. Le volume résiduel est occupé par de l'air emprisonné et par l'ensimage qui est une émulsion aqueuse de composés organiques appliquée à la surface des filaments. La quantité d'ensimage dans les mèches est comprise entre 1.4 et 1.8% en masse (quantité mesurée après calcination [Feuillade *et al.*, 2006]).

Les filaments de verre sont généralement formés de verre E, même si d'autres types de verre peuvent être utilisés pour améliorer par exemple les propriétés mécaniques des SMC. En outre, l'ensimage permet d'augmenter la résistance mécanique des filaments de verre. Cette résistance peut aussi dépendre des conditions de moulage [Dana and Yu, 1993].

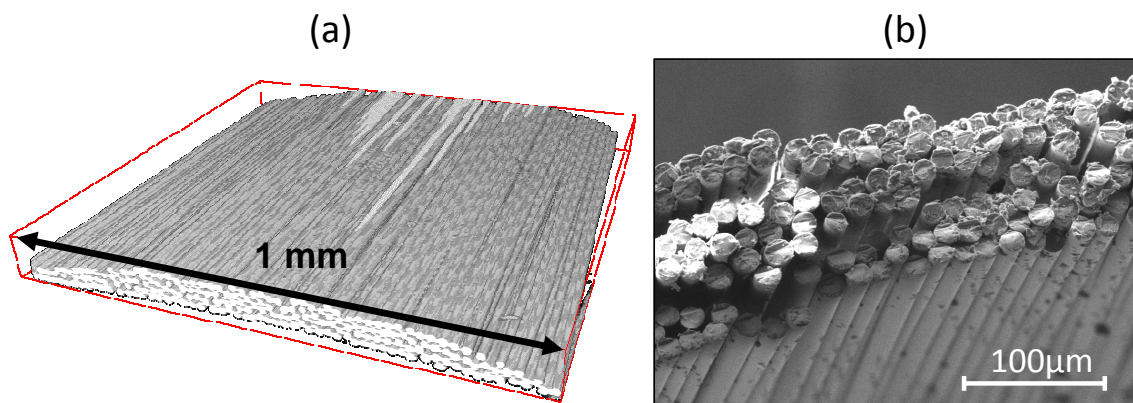


FIGURE 1.6: Vues partielles de mèches de fibres de verre E ensimées typiquement utilisées dans les SMC. (a) Micrographie 3D (obtenue par microtomographie à rayons X, ESRF ligne ID19) d'une mèche, (b) section droite d'une mèche coupée (image MEB, Grenoble INP-Pagora)

Les mèches sont issues d'un procédé qui consiste à extruder du verre en fusion au travers d'une filière formée d'une plaque en platine percée de plusieurs centaines d'orifices d'un à deux millimètres de diamètre. À la sortie de la filière, les fils de verre obtenus sont étirés mécaniquement à grande vitesse pour obtenir des filaments. La vitesse d'étirage permet de calibrer le diamètre final des filaments. Aussitôt après l'étirage, les filaments

sont enduits d'une émulsion aqueuse de composés organiques, appelée ensimage. Différentes techniques sont utilisées pour appliquer l'ensimage sur les filaments : rouleaux de transfert, bains dans lesquels les filaments sont trempés ou au travers desquels ils sont extraits ou encore procédés de vaporisation. Les filaments humides sont alors assemblés pour former une mèche composée du nombre désiré de filaments. Cette mèche continue est alors enroulée sur un anneau d'assemblage pour fabriquer une bobine aussi nommée gâteau. Les gâteaux sont alors chauffés dans un four à une température comprise entre 100°C et 130°C durant 15 à 20 heures. Cette opération permet d'une part de faire s'évaporer l'eau présente dans l'ensimage, d'autre part de réaliser un traitement thermique sur l'ensimage à la surface des filaments. Il est nécessaire de retirer l'eau de l'ensimage, car celle-ci peut faire chuter les propriétés d'adhérence des mèches de fibres de verre à la matrice polymère. Ce traitement thermique des gâteaux est une étape complexe au cours de laquelle des phénomènes tels que la migration des constituants de l'ensimage, la coloration des mèches et la déformation des gâteaux peuvent avoir lieu. Une fois le séchage et le traitement thermique effectués, un grand nombre de mèches sont assemblées et enroulées ensemble pour former des bobines de roving. Ces bobines peuvent à leur tour être chauffées pour garantir la cohésion des mèches entre elles. Le roving est utilisé, car il est facile de transporter cet assemblage de mèches depuis son lieu de stockage à la machine SMC (cf. section 1.3.2) en l'aspirant au travers de tubes en acier ou en plastique. À son arrivée sur la machine SMC, l'assemblage de mèches est finalement coupé en mèches de fibres de verre élémentaires à la longueur souhaitée. La dispersion de l'assemblage de mèches en mèches élémentaires peut toutefois être influencée par l'ensimage, le traitement thermique subi par le roving ainsi que par le procédé de découpe des mèches. [Dana and Yu, 1993]. Pour la fabrication des SMC, des rovings ayant des masses linéiques comprises entre 2200 tex (g.km^{-1}) et 4400 tex (g.km^{-1}) sont généralement utilisés.

1.3 Élaboration des SMC

L'élaboration des SMC est la première phase du procédé SMC. Elle consiste à fabriquer des semi-produits qui sont des feuilles continues d'une épaisseur de 1 à 3 mm composées d'une pâte épaissie non polymérisée dans laquelle sont dispersées et imprégnées des fibres ou des mèches de fibres. Une ligne de production SMC classique (utilisant les résines UP) est composée de trois unités : de l'unité de mélange de la pâte (section 1.3.1), de la machine SMC (section 1.3.2), dans laquelle le renfort fibreux est coupé, dispersé et imprégné par la pâte, et de l'unité de mûrissement des SMC (section 1.3.3), dans laquelle l'épaississement de la pâte SMC est assuré. Les deux premières unités sont schématisées sur la figure 1.7.

1.3.1 Mélange de la pâte

Afin de minimiser les sources possibles de variabilités dans la formulation de la pâte, un contrôle continu du procédé de mélange est adopté industriellement. Généralement (voir figure 1.7), la pâte est préparée dans au moins deux malaxeurs distincts alimentés de façon continue par les matières premières. Un de ces deux malaxeurs (par exemple le malaxeur B) contient un dosage précis des agents épaississants, tandis que la résine est dosée dans l'autre malaxeur (ici le malaxeur A). Lorsque l'homogénéité des mélanges

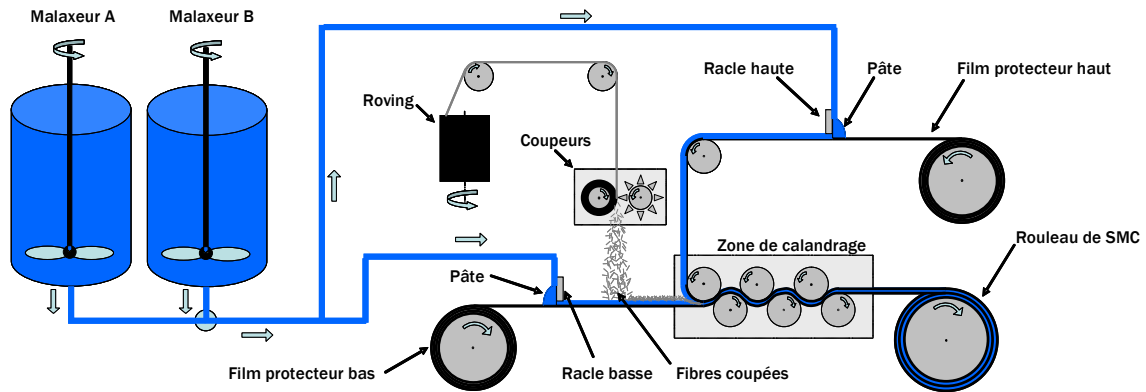


FIGURE 1.7: Schéma simplifié d'une ligne de production classique de SMC (unité de mélange de la pâte et machine SMC)

est atteinte dans chacun des deux malaxeurs, ils sont combinés en ligne pour former une pâte au comportement rhéologique non-newtonien (avec une viscosité de cisaillement en régime permanent d'environ 10 à 100 Pa.s à 1 s^{-1}) qui est ensuite acheminée vers la machine SMC. À ce stade, l'épaississement de la pâte a déjà débuté. Il est important de noter que l'opération de malaxage des différents constituants de la pâte peut entraîner la création de vides en son sein [Comte et al., 2006]. En outre, l'homogénéité du mélange des différents constituants est très importante car, si cette condition n'est pas respectée, des gradients de composition peuvent apparaître dans les feuilles de SMC produites.

1.3.2 La machine SMC

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.7, la pâte est appliquée sur des films de protection haut et bas (généralement en polyéthylène, cf. figure 1.1), imperméables et déroulés en continu. La quantité et l'épaisseur de pâte déposée sur ces films d'une largeur d'environ 0.5 à 2 m peuvent être modulées en modifiant la hauteur des racles, le débit d'alimentation en pâte et la vitesse d'avancement des films.

Les fibres ou les mèches de fibres tombent ensuite (figure 1.8) sur le film protecteur bas enduit de pâte de façon à former un mat sec de fibres (ou de mèches). Cette étape qui contrôle l'agencement des fibres sur la pâte est primordiale et doit être effectuée précautionneusement, car elle détermine en grande partie l'architecture du renfort fibreux des futures feuilles SMC avant leur mise en forme. Un mat sec de fibres ou de mèches hétérogènes produirait un écoulement hétérogène des feuilles dans leur moule lors de la compression et induirait finalement des pièces ayant de mauvaises propriétés. La microstructure et l'épaisseur du mat fibreux sec obtenu (quantité de fibres, orientation et connectivité) sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration comme la vitesse d'avancement des films protecteurs, le débit d'alimentation en fibres ou mèches, la hauteur de chute des fibres ou des mèches, la qualité de leur découpe et leurs propriétés morphologiques et physico-chimiques (géométrie et ensimage).

Les figures 1.7 et 1.8 montrent la découpe des fibres ou mèches dans un cas où les coupeurs sont alimentés par des assemblages de mèches issus de bobines de roving. Les

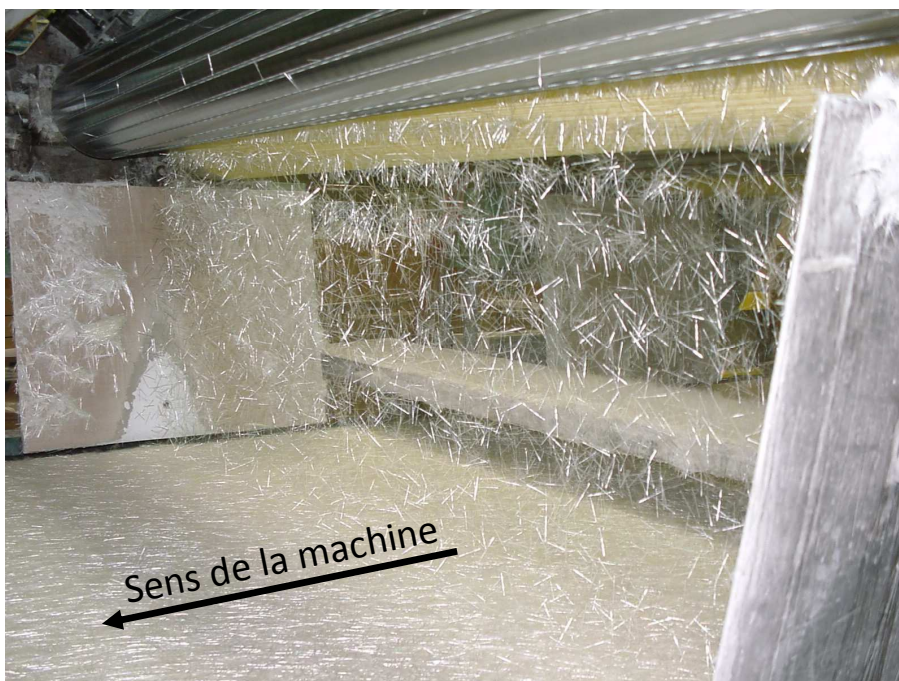


FIGURE 1.8: Photographie montrant les mèches de fibres de verre coupées tombant sur le film protecteur bas enduit de pâte [Cara, 2001]

coupeurs contrôlent l'uniformité du renfort fibreux déposé sur la pâte. Ils sont formés (exemple de la figure 1.7) de deux cylindres métalliques rotatifs. Le premier est revêtu d'une peau en élastomère et le deuxième est équipé de couteaux. Le passage forcé de l'assemblage de mèches continus entre les deux cylindres permet leur découpe. La distance entre les couteaux du deuxième cylindre détermine la longueur des mèches coupées. Les propriétés géométriques et physiques des mèches (ensimage) contribuent à la qualité de la découpe de ces dernières.

Ensuite, le mat sec de fibres ou de mèches est pris en sandwich entre les deux films protecteurs enduits de pâte. Le sandwich «film-protecteur-pâte-renfort-fibreux-pâte-film-protecteur» est alors calandré pour former les feuilles de SMC (figure 1.7). Afin d'optimiser l'élaboration des feuilles, c'est-à-dire la compression du renfort fibreux sec et son imprégnation par la pâte, les rouleaux de calandrage ont généralement des profils cannelés. Idéalement, la microstructure des feuilles obtenues devrait ressembler à un mélange saturé formé de deux phases : la pâte et le renfort fibreux uniformément répartis, avec un renfort fibreux principalement aligné dans le plan principal des feuilles (figure 1.9). Toutefois, l'imprégnation idéale du renfort fibreux avec une répartition uniforme des fibres (ou mèches de fibres) reste un objectif difficile à atteindre. Par exemple, le renfort fibreux présente souvent des gradients de quantités de fibres selon l'épaisseur des feuilles SMC. Ces gradients peuvent être causés par une consolidation du renfort trop rapide et/ou une viscosité trop élevée de la pâte et/ou la désagrégation ou le gonflement des mèches (ce phénomène est généralement causé par le styrène induisant la solubilisation de l'ensimage [Dana and Yu, 1993]). Ceci est mis en évidence sur les micrographies de la figure 1.10. Pour des raisons si-

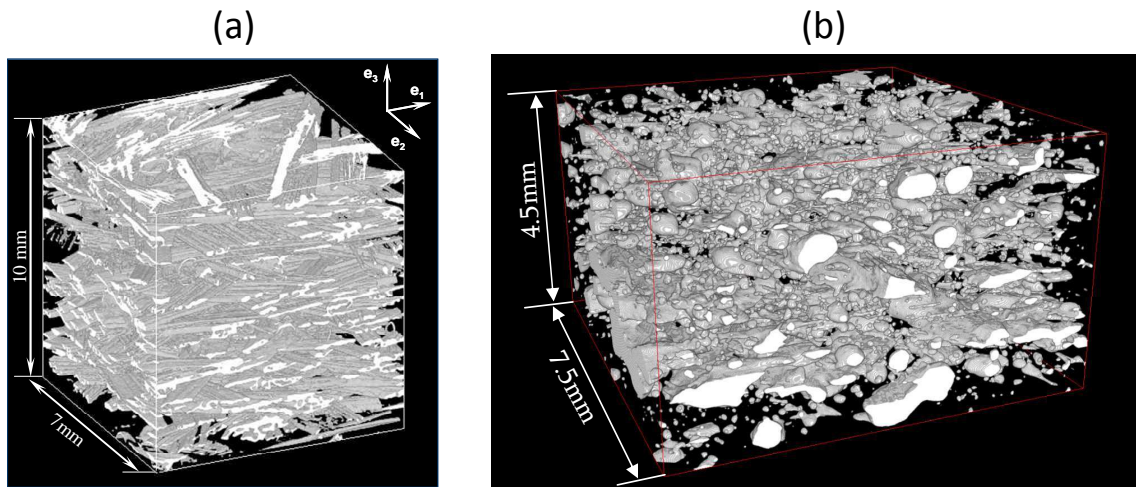


FIGURE 1.9: Micrographies 3D obtenues par microtomographie à rayons X (ESRF, ligne ID19) montrant (en blanc) l'architecture du renfort de mèches de fibres de verre (fraction volumique de 17%) [Le et al., 2008] (a) et la porosité après élaboration (fraction volumique de 15%) (b) de formulations de SMC typiques. Le plan $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ est le plan principal des feuilles

milaires, le renfort fibreux ne peut pas être parfaitement imprégné, de l'air piégé peut être observé à cœur avec des fractions volumiques comprises entre 3 et 17% suivant la formulation du SMC étudiée [Comte et al., 2006; Le et al., 2008]. L'emprisonnement d'air dans le matériau peut aussi être causé par un réarrangement des mèches après le calandrage (foisonnement interne [Dana and Yu, 1993]) dont les causes peuvent être une viscosité trop faible de la pâte et/ou une rigidité trop importante des fibres ou des mèches. Ces imperfections peuvent induire d'autres défauts, après le moulage, par exemple des porosités au cœur et à la surface des pièces [Comte et al., 2006; Feuillade et al., 2006; Le et al., 2008], une distribution hétérogène du renfort fibreux, des contraintes résiduelles conduisant au voilement des pièces... Elles sont principalement dues à la complexité des phénomènes physiques et mécaniques qui sont impliqués au cours de l'opération de calandrage, et qui sont encore difficiles à comprendre et à modéliser :

- Le mat de fibres (ou de mèches) est consolidé de sorte que la fraction volumique de fibres augmente fortement. De plus, les fibres ou les mèches s'alignent dans le plan principal des futures feuilles SMC. Une telle consolidation mécanique est un processus complexe et non-linéaire [Van Wyk, 1946; Toll, 1998; Alkhagen and Toll, 2007]. Il dépend fortement des propriétés géométriques et élastiques des fibres (ou des mèches), des micromécanismes s'opérant au niveau des contacts fibre-fibre (mèche-mèche) mais aussi de la connectivité du renfort fibreux. Pour des fibres ou des mèches de fibres droites suffisamment élancées, cette connectivité peut être estimée par le modèle statistique de tube, connaissant la géométrie des fibres, leur fraction volumique et leur orientation [Doi and Edwards, 1978; Ranganathan and Advani, 1991; Toll, 1993; Le Corre et al., 2005; Vassal, 2007]^a. Au cours du procédé, ces méca-

a. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, la connectivité du réseau fibreux est également un facteur

nismes de consolidation sont de plus en plus complexes, car ils sont progressivement associés à l'imprégnation du renfort fibreux par la pâte.

- La pâte imprègne le mat de fibres (ou de mèches) consolidé expulsant par la même occasion l'air emprisonné initialement dans ce dernier. Cette imprégnation est influencée par (i) la microstructure fibreuse qui est consolidée en continu au cours du processus de calandrage, ceci a pour effet d'augmenter l'anisotropie du renfort fibreux, d'augmenter la fraction volumique de fibres (ou de mèches) et de réduire la taille des pores, (ii) les forces de capillarité à la surface libre de la pâte au sein du renfort fibreux, (iii) la compatibilité physico-chimique entre la pâte et les fibres ou les mèches ensimées et (iv) la rhéologie de la pâte elle-même. Des études théoriques et expérimentales ont été menées afin de comprendre et modéliser le processus d'imprégnation lorsque la résine polymère est newtonienne [*Michaud and Mortensen*, 2001; *Michaud et al.*, 2001]. En revanche, lorsque la résine est non-newtonienne, comme c'est le cas de la pâte SMC, peu d'études ont été menées. Dans ce cas, le problème est plus complexe, même dans les configurations les plus simples : par exemple la loi de Darcy [*Darcy*, 1856] qui habituellement décrit correctement la perméabilité d'un milieu fibreux anisotrope saturé par un fluide newtonien doit être entièrement repensée lorsque le fluide considéré est non-newtonien [*Woods et al.*, 2003; *Orgéas et al.*, 2006, 2007; *Loix et al.*, 2009].

À la fin du calandrage, les feuilles produites sont collectées en continu puis transférées dans l'unité de mûrissement. Cette collecte se fait généralement sur des rouleaux (*cf.* figures 1.7 et 1.1). La tension dans le plan des feuilles doit être ajustée précisément et contrôlée au cours de leur enroulement. En effet, si cette tension n'est pas assez élevée, un réarrangement des fibres ou des mèches à l'intérieur des feuilles peut s'opérer (en raison de l'élasticité de ces dernières) et engendrer la création de pores. D'un autre côté, si elle est trop élevée, elle peut engendrer un essorage du renfort fibreux. Enfin, des variations de cette tension au cours de l'enroulement des feuilles peuvent entraîner des variations locales d'épaisseur pouvant s'avérer gênantes lors du moulage des pièces.

1.3.3 Mûrissement des SMC

À la suite des différentes opérations décrites dans les paragraphes précédents, les feuilles collectées sont souvent emballées dans un film cellophane permettant de limiter les pertes en styrène par évaporation. De la même façon, les films de protection en polyéthylène protègent la matière de la prise d'humidité. Ces films de protection associés à un pré-conditionnement strict des matières premières permettent de garantir, dans le cas où les agents épaississant utilisés sont des oxydes ou des hydroxydes métalliques, des conditions de mûrissement et de stockage optimales des SMC. En outre, les feuilles collectées sont entreposées dans une unité de mûrissement, où la température (entre 20°C et 30°C) et l'humidité (entre 20 et 50% d'humidité relative) sont contrôlées avec précision. Dans ces conditions de mûrissement, l'épaississement de la pâte est achevé au bout de 1 à 5 jours (suivant la formulation de la pâte). L'épaississement des SMC est achevé lorsque la viscosité de la pâte atteint le plateau de mise en forme décrit par exemple sur

clé jouant fortement sur la rhéologie des SMC au cours de leur mise en forme. Nous reviendrons plus en détail sur cet aspect dans le dernier chapitre de ce mémoire.

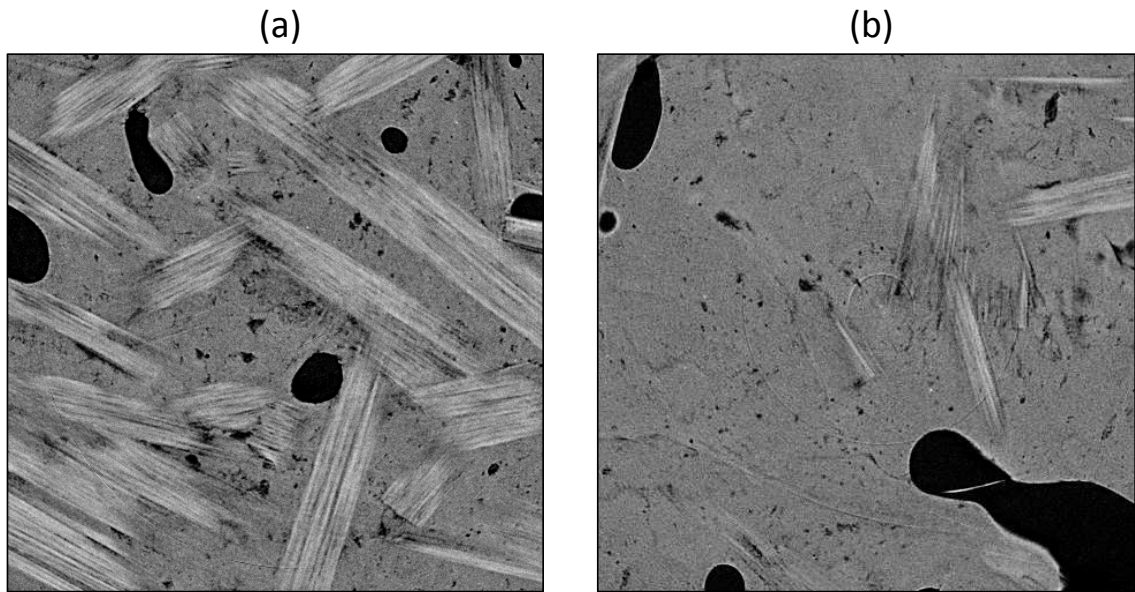


FIGURE 1.10: Micrographies 2D (obtenues par microtomographie à rayons X) parallèles au plan principal des feuilles d'un SMC non déformé et cuit. Cette figure montre (i) l'architecture des mèches de fibres de verre (phase gris clair) et (ii) la porosité (phase noire) dans la pâte, les mèches et aux interface entre mèches et pâte au cœur d'une feuille (a, fraction volumique locale de mèches d'environ 20%) et juste au-dessous de sa surface (b, fraction volumique locale de mèches d'environ 5%) [Le et al., 2008]

le graphique de la figure 1.5. Au-delà de ce temps de mûrissement, les SMC peuvent être stockés dans une chambre froide (température inférieure à 17°C) avant leur mise en forme par compression (*cf.* paragraphe suivant) pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois (selon la formulation de pâte).

1.4 Mise en forme par compression des SMC

Lorsque la viscosité de la pâte SMC a atteint son plateau de mise en forme (figure 1.5), les SMC peuvent être moulés par compression dans un moule chaud. Pour cela, des presses électromécaniques ou hydrauliques peuvent être utilisées (*cf.* figure 1.11). Les capacités de ces presses dépendent de la taille des pièces à mouler (des presses d'une capacité maximale de 40000 kN sont utilisées pour les pièces les plus grande. Des moules dédiés à chaque pièce sont utilisés, ils peuvent être moulés, forgés ou usinés et sont généralement en acier. Leurs surfaces sont trempées, polies et quelquefois traitées (chromées). Les moules sont généralement chauffés par un fluide circulant dans le moule (vapeur d'eau, huile). Par rapport à des solutions de chauffage classiques (cartouches chauffantes électriques), cette solution est généralement préférée, car elle permet d'évacuer le surplus de chaleur produit lors de la réticulation exothermique des SMC. Plusieurs étapes sont nécessaires pour réaliser le moulage par compression des SMC. Suivant la complexité des pièces produites, la majorité de ces étapes peuvent être robotisées.

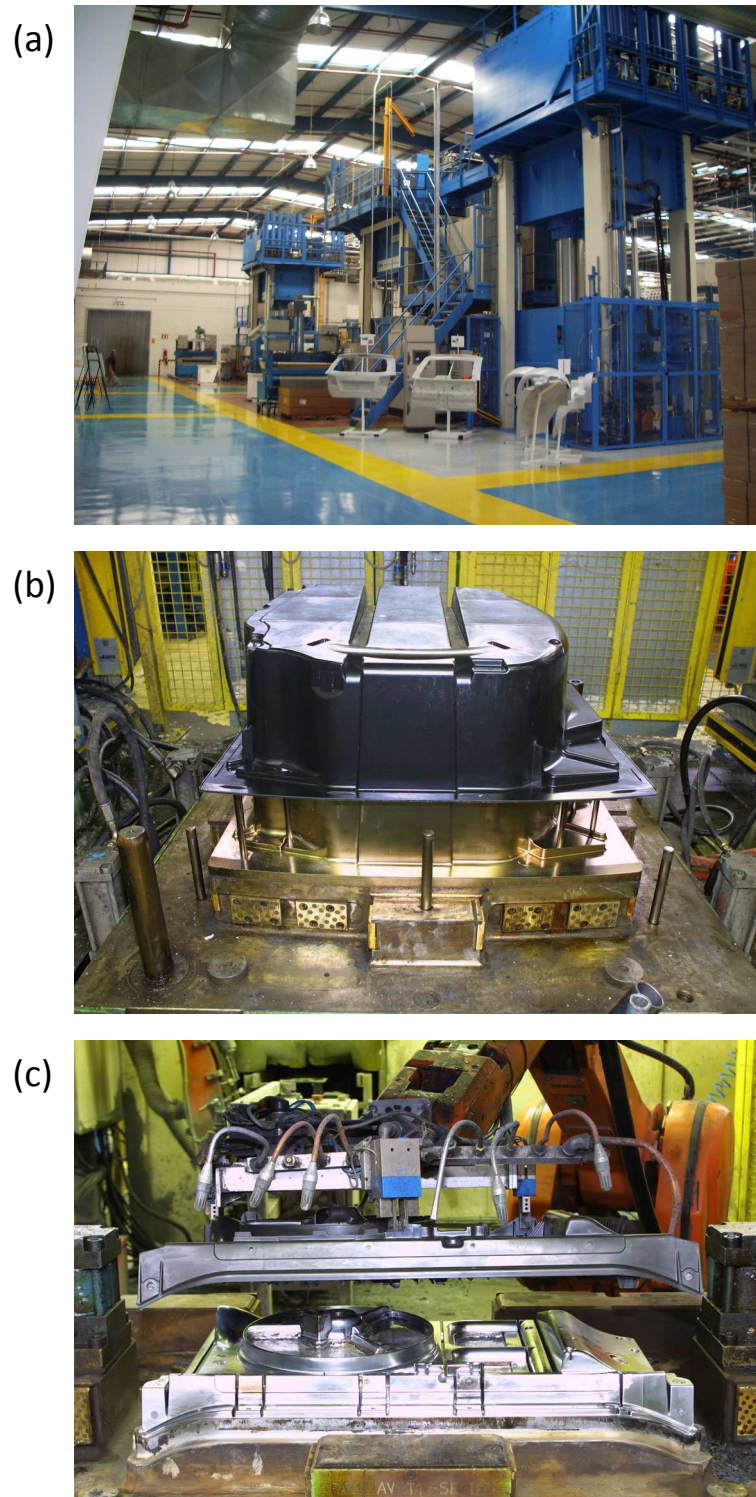


FIGURE 1.11: (a) Exemples de presses de compression standard. Illustration des opérations d'éjection (b) et de prélèvement du moule (c) des pièces SMC (images Inoplast, Saint-Désirat, France)

- Premièrement, plusieurs flans sont découpés dans les rouleaux de SMC. Leurs films protecteurs sont ôtés et un empilement (préforme) de 2 à 10 flans est formé. La surface des préformes couvre généralement 30 à 70% de la surface totale du moule (taux de recouvrement). Le temps nécessaire pour réaliser cette opération est «masqué» et n'est pas pris en compte dans le temps de cycle du procédé de mise en forme par compression. En effet, cette opération est généralement effectuée au cours de la réticulation de la pièce précédente. Des précautions particulières doivent être prises lors de la découpe, du pliage et de la pesée des flans afin de respecter la forme et le poids imposés des préformes. La masse de la préforme doit être égale à la masse de la pièce finale. Pour cela, et à cause des variations d'épaisseur possibles des feuilles de SMC, de petits morceaux de flans peuvent être ajoutés ou retirés (découpés) à la préforme. La forme de l'empilement de flans est conçue pour optimiser le remplissage du moule. De plus, il est important de noter que l'empilement des flans induit l'emprisonnement d'air entre ces derniers [Le et al., 2008]. Cette porosité peut engendrer, si elle n'est pas évacuée au cours de la compression, la présence indésirable de pores dans les pièces finales.
- Deuxièmement, la préforme qui est le plus souvent initialement à température ambiante, est positionnée dans le moule chaud (130-160°C, température qui dépend de la résine thermodurcissable utilisée). Au cours de cette étape, qui dure de 10 à 20 secondes, une attention particulière doit être portée au positionnement de la préforme dans le moule. En effet, de légères variations de positionnement peuvent avoir de grandes conséquences au cours du remplissage du moule notamment sur la position des lignes de recollement.
- Troisièmement, le moule chauffé est progressivement fermé à des vitesses de fermeture généralement comprises entre 1 et 10 mm.s⁻¹. Au cours de la fermeture du moule (durée de 1 à 10 s), la préforme (continuellement chauffée) s'écoule dans la cavité du moule jusqu'au remplissage complet de ce dernier. Les mécanismes d'écoulement s'opérant au cours de cette phase sont liés à la rhéologie et à la microstructure initiale des SMC. Ils sont complexes mais essentiels car ils affectent la microstructure et les propriétés finales des pièces produites^b.
- Quatrièmement, le moule est maintenu fermé sous une pression élevée (5 à 20 MPa). Cette phase dure de 30 s à 3 min. C'est au cours de cette phase de cuisson que la majorité de la réticulation de la pâte SMC se produit. La réticulation est thermiquement activée seulement quelques secondes après le dépôt de la préforme dans le moule chaud. Cette réaction n'est cependant totalement activée que lorsque l'intégralité des inhibiteurs présents dans la pâte est consommée. Jusque-là, la réaction est ralentie et permet au SMC de s'écouler pour remplir le moule. La phase de cuisson des SMC est une réaction exothermique accompagnée d'un retrait de polymérisation et de changements brutaux des propriétés physico-chimiques du polymère. Cette phase dépend fortement des paramètres procédés tels que le temps, la température et la pression dans l'empreinte du moule. Différents dispositifs de mesures peuvent être utilisés pour caractériser l'avancement de la réaction. Nous pouvons citer par

b. Nous consacrerons le chapitre suivant à la description des problématiques rencontrées au cours de cette étape de remplissage, cœur de ce travail de thèse.

exemple le PVTX [Boyard et al., 2007] qui permet sur de larges échantillons de SMC ou de BMC de caractériser la réaction sous différents chargements thermomécaniques. Différents modèles [Kamal et al., 1973; Han and Lee, 1987; Stevenson, 1986; Lee, 1981; Twu et al., 1993] de la littérature permettent de relativement bien décrire cette phase qui induit un certain nombre de problèmes sur les pièces moulées. Ces problématiques sont généralement liées (i) à l’amorçage de la réaction de réticulation au cours du remplissage du moule qui peut entraîner, s’il n’est pas bien contrôlé, des incomplets (la matière cuit avant de remplir totalement le moule), (ii) à la stabilité dimensionnelle des pièces SMC après démoulage qui est fortement liée au retrait de polymérisation, relativement bien contrôlé par l’ajout d’additifs LPA dans la formulation du compound (*cf.* section 1.2.1.3), (iii) à la présence de contraintes résiduelles qui peuvent induire le voilement des pièces après leur refroidissement. Ces contraintes résiduelles caractérisent une réticulation hétérogène de la matière au sein du moule. Cette hétérogénéité de la réticulation est liée à l’hétérogénéité thermique régnant au sein de la préforme au cours du procédé.

- Après la réticulation, un revêtement peut éventuellement être appliqué sur la surface des pièces SMC, par exemple par le procédé dit de «In-Mold Coating (IMC)» [Castro and Griffith, 1990]. Ce revêtement permet de corriger les défauts à la surface des pièces apparus au cours de la compression (effet peau d’orange, marbrures, porosité. . .) et/ou de former une couche aux propriétés équivalentes à celles d’un apprêt déposé à la surface des pièces avant que celles-ci ne soient peintes.
- Finalement, le moule est ouvert et la pièce réticulée est éjectée. Elle est alors généralement placée sur un gabarit pour maintenir sa géométrie au cours de son refroidissement. Ensuite, des opérations de finitions sont généralement effectuées : ébavurage, polissage, ajout d’inserts, collage, peinture. . .

Au cours du cycle de mise en forme décrit ci-dessus, les flans de SMC sont soumis à des chargements thermomécaniques brutaux qui induisent leur réchauffement, leur écoulement, l’évolution de leur microstructure, leur réticulation, leur refroidissement et la présence éventuelle de contraintes résiduelles. En raison de la complexité du processus de moulage par compression (géométrie complexe des moules, variations spatiales et temporelles du chargement thermomécanique), tous les mécanismes décrits ci-dessus sont fortement hétérogènes, ils sont couplés et jouent un rôle majeur concernant les propriétés finales des pièces produites. Cependant, en considérant les paramètres procédé (flans de faibles épaisseurs, placement rapide de la charge dans le moule, vitesse de fermeture du moule rapide) et la formulation de la pâte SMC (température d’activation de la réticulation élevée, présence d’inhibiteurs), il est généralement admis que la réticulation de la pâte SMC est faible au cours de la phase de remplissage du moule et que celle-ci se produit principalement au cours de la phase de cuisson [Barone and Caulk, 1979; Tseng and Osswald, 1993].

1.5 Conclusion

Pour conclure, les SMC sont des matériaux composites thermodurcissables le plus souvent bon marché et capables de concurrencer les solutions usuelles à base de matériaux mé-

talliques dans nombre d'exemples applicatifs. Leur très bon compromis coût-performance est obtenu par la conception de formulations multimatériaux complexes, toujours en pleine évolution, où chaque constituant joue un ou plusieurs rôles bien précis sur l'élaboration, la mise en forme ou sur la tenue en service des pièces SMC. Il est aussi obtenu par des procédés d'élaboration et de mise en forme bien particuliers, mettant en jeu des mécanismes physico-chimiques et mécaniques complexes au sein même des SMC. Certains de ces mécanismes sont encore mal compris, caractérisés et modélisés et restent à optimiser. Ils limitent de fait les performances des SMC. Comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, c'est le cas, en particulier, des mécanismes d'écoulement se produisant lors de la phase de remplissage du procédé par compression.

Compression des SMC : problématiques liées au remplissage des moules

Ce chapitre décrit plus précisément les mécanismes d'écoulement des SMC qui sont généralement observés lorsqu'ils sont mis en forme par compression. Ces mécanismes s'accompagnent d'évolutions importantes de la microstructure des SMC. Ces deux aspects sont étroitement liés à leur rhéologie. Ainsi, ce chapitre montre aussi comment est caractérisée cette dernière dans le cas délicat des SMC et quelles sont les approches de la littérature utilisées pour la modéliser. Il se termine enfin par un aperçu des travaux de la littérature portant sur la simulation numérique de cette phase de remplissage.

Sommaire

2.1	Microstructures et mécanismes d'écoulement	29
2.2	Rhéologie des SMC	32
2.2.1	Techniques rhéométriques	32
2.2.2	Principales caractéristiques rhéologiques	38
2.2.3	Modèles rhéologiques	41
2.3	Simulation de la compression des SMC	44
2.4	Conclusion	46

2.1 Microstructures et mécanismes d'écoulement

La nature organo-minérale, granulaire et concentrée de la pâte (*cf.* chapitre 1), la forte concentration en fibres, l'orientation préférentielle de ces fibres dans le plan des feuilles et la longueur de ces dernières par rapport à l'épaisseur des flans rendent le comportement rhéologique des SMC complexe. Au cours de la phase de compression, cette rhéologie, lorsqu'elle est combinée aux chargements thermomécaniques vus par les SMC et aux mécanismes d'écoulement particuliers, très différents de ceux pouvant être observés au cours de l'injection des composites à matrice polymère renforcés par des fibres courtes, peut être décrite par les phénomènes suivants.

- Lorsque la préforme est en contact avec le moule chaud, la température de son flan inférieur, dans un premier temps, et celle de son flan supérieur, dans un second temps,

augmentent rapidement. Cette augmentation de température induit une chute de la viscosité de la pâte. Au sein des flans placés au cœur de la préforme, la viscosité de la pâte reste élevée, car la température reste basse. Cette dernière est en effet comprise entre 20 et 100°C avant compression [Cara, 2001; Barone and Caulk, 1979].

- Lorsque la compression débute, une partie de l'air emprisonné entre les flans au cours des opérations de préformage est expulsée^a.

- Les parties extérieures des flans en contact avec le moule, c'est-à-dire les parties riches en pâte, jouent le rôle de couches lubrifiantes et permettent aux flans au cœur de la préforme de s'écouler uniformément en suivant un écoulement de type «bouchon». Ce mécanisme d'écoulement bouchon [Marker and Ford, 1977; Barone and Caulk, 1985; Kotsikos and Gibson, 1998; Odenberger et al., 2004] est généralement admis pour la mise en forme par compression des SMC. Il est à la base de plusieurs modèles d'écoulement bidimensionnels dans le plan des feuilles. Ces modèles peuvent prendre en compte les frottements éventuels induits par les couches lubrifiantes (*cf.* paragraphe 2.2). Ils sont utilisés pour la simulation de la mise en forme par compression des SMC [Barone and Caulk, 1986; Barone and Osswald, 1987, 1988; Castro and Griffith, 1989; Castro and Tomlinson, 1990; Abrams and Castro, 2003; Dumont et al., 2007a]. Si l'écoulement bouchon peut être considéré comme reflétant «en moyenne» l'écoulement des SMC, au cœur des flans, les mécanismes rhéologiques locaux semblent cependant bien plus complexes. Les couches de pâte se trouvant entre les couches de fibres disparaissent en effet totalement après la compression [Le et al., 2008]. Ceci indique que des écoulements de pâte ont lieu selon l'épaisseur des flans au cours du remplissage du moule. Les zones riches en pâte se trouvant au sein des flans peuvent donc être vues comme des réservoirs de pâte depuis lesquels cette dernière est «aspirée» pour former et alimenter les couches riches en pâte proches des surfaces du moule [Le et al., 2008]. Cette migration de la pâte au cours de la mise en forme des SMC joue certainement un rôle essentiel concernant l'aspect de surface final des pièces.

- Au cours de l'écoulement des SMC dans le moule, les mèches de fibres de verre présentes au cœur de la préforme s'orientent et s'alignent selon la direction principale d'écoulement dans le plan de la matière. Cette orientation s'accroît avec la déformation du SMC [Lee et al., 1984; Jackson et al., 1986; Osswald, 1991; Mei and Piggott, 1996]. Comme nous pouvons le voir en comparant les figures 1.10 (a) et 2.1 (a), les mèches restent pratiquement droites et peuvent s'aplatir significativement [Mei and Piggott, 1996; Dumont et al., 2007b; Le et al., 2008] au cours de la compression. Cette orientation des mèches affecte grandement les propriétés finales des pièces [Chen and Tucker, 1984; Osswald, 1991]. À l'intérieur des couches lubrifiantes, les mèches sont désagrégées en monofilaments très incurvés comme nous pouvons l'observer sur la figure 2.1 (b). Cette dégradation des mèches dans les couches situées proches de la surface des pièces joue certainement un rôle important sur l'état de surface final de ces dernières [Le et al., 2008]. L'évolution de l'état du renfort fibreux au cours de la mise en forme dépend d'une part de l'ampleur de l'écoulement auquel est soumis le SMC (en lien avec le taux de recouvrement du moule

a. Ceci pose le problème de la compressibilité des SMC au cours de leur compression. Elle est généralement négligée a priori dans les travaux de la littérature. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 10.

par la préforme), d'autre part de la qualité de l'ensimage des mèches de fibres de verre (*cf.* chapitre 1).

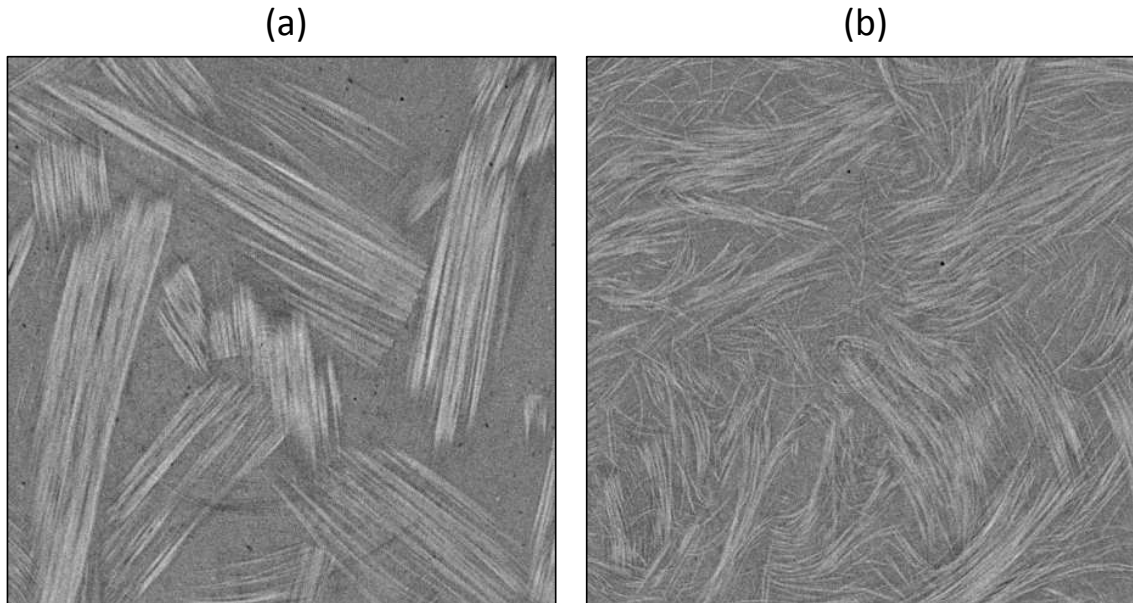


FIGURE 2.1: Micrographies 2D obtenues par microtomographie à rayons X parallèles au plan principal des feuilles SMC comprimées, montrant l'architecture fibreuse des mèches de fibres de verre (phase gris clair) au cœur de l'échantillon (a) et dans une couche lubrifiante (b) [Le *et al.*, 2008]

- L'écoulement des SMC à proximité de leurs surfaces libres (ou du front de matière) a fait l'objet de quelques études très intéressantes [Marker and Ford, 1977; Barone and Caulk, 1985; Osswald and Tseng, 1994; Odenberger *et al.*, 2004] dans lesquelles il apparaît que les couches lubrifiantes s'écoulent de façon préférentielle : ces couches sont cisillées et parfois expulsées hors de l'empilement des flans. Cet effet est mis en évidence sur les photographies de la figure 2.2 [Odenberger *et al.*, 2004]. Cet écoulement préférentiel est généralement asymétrique. Il est plus important pour la couche inférieure dont la viscosité est plus faible en raison de sa température plus élevée. Dans de telles conditions les mèches de fibres de verre au front d'écoulement sont désagrégées, voire même rompues et des variations importantes de leur fraction volumique dans les couches lubrifiantes peuvent être observées [Dumont *et al.*, 2007b]. De l'air peut également être emprisonné dans cette zone [Odenberger *et al.*, 2004]. Ces mécanismes d'écoulement plutôt «chaotiques» se produisant au front dépendent entre autres de la vitesse de compression, de la température du moule et de la microstructure initiale de la préforme. Leurs effets néfastes peuvent être minimisés en réalisant des compressions sous vide [Olsson *et al.*, 2009]. Dans tous les cas, ils sont extrêmement complexes, peu prévisibles et viennent dégrader fortement les propriétés mécaniques, pourtant déjà faibles des lignes de recollement [Silva-Nieto *et al.*, 1980].

- Dans les nervures ou autres zones géométriques complexes, l'écoulement des SMC est également problématique, car, là encore, les dimensions caractéristiques de l'écoulement

y sont souvent du même ordre de grandeur que la longueur des mèches. L'apparition de mécanismes d'écoulement néfastes pour les propriétés finales des pièces peut être accrue dans ces zones alors que de tels mécanismes ne sont en général guère présents dans d'autres zones : phénomènes de flexion et désagrégation des mèches, formation de vides, ségrégation entre pâte et mèches entraînant la création de zones dépourvues de renfort fibreux [Xu *et al.*, 1993; Christensen *et al.*, 1997; Londono-Hurtado *et al.*, 2007] peuvent être couramment observés. Ceci, combiné à l'hétérogénéité de la cuisson des SMC dans ces zones induites par les répartitions hétérogènes des constituants, affecte sévèrement les propriétés mécaniques mais aussi l'aspect de surface des pièces finies (fissures, retassures...).

2.2 Rhéologie des SMC

Les mécanismes d'écoulement et les évolutions microstructurales mis en évidence dans le paragraphe précédent sont en grande partie liés à la rhéologie des SMC. Cette dernière est complexe et dépend d'une part de paramètres procédé tels que la température, la déformation, la vitesse de déformation induite par la vitesse de fermeture du moule et de paramètres matériau comme par exemples la nature de la pâte granulaire, son mûrissement, la fraction volumique de fibres, leur orientation... .

Ainsi, au cours de leur écoulement, les SMC peuvent être vus comme des suspensions très concentrées de fibres ou de mèches de fibres où chacune des fibres (ou mèches) est en contact avec une ou plusieurs fibres (mèches) voisines. Le fluide suspensif, qui est ici la pâte SMC, a de plus un comportement fortement non-newtonien.

Connaître (section 2.2.1), comprendre (section 2.2.2) et modéliser (section 2.2.3) les couplages forts entre le comportement mécanique et l'évolution de la microstructure des SMC dans des conditions représentatives est crucial pour améliorer les prévisions des simulations de la compression des SMC (section 2.3) et pour optimiser les opérations de fabrication des pièces.

2.2.1 Techniques rhéométriques

Par rapport au nombre élevé d'études expérimentales consacrées à l'écoulement des SMC au cours du procédé de mise en forme par compression, les références concernant les propriétés rhéologiques des SMC sont longtemps restées assez rares [Silva-Nieto and Fisher, 1981; Lee *et al.*, 1981; Michaeli *et al.*, 1990b; Kim *et al.*, 1992, 1997; Lin *et al.*, 1997; Lin and Weng, 1999; Le Corre *et al.*, 2002; Dumont *et al.*, 2003b].

2.2.1.1 Difficultés rencontrées lors des expériences

- Les mèches de fibres de verre sont relativement longues. Ceci induit des effets de taille à ne pas négliger [Dumont *et al.*, 2003a] et donc l'utilisation d'échantillons et de dispositifs expérimentaux de grandes dimensions. Ces dispositifs doivent de plus être capables d'enregistrer des efforts importants.
- Les SMC sont des matériaux thermo-réactifs. Ceci limite la gamme des températures auxquelles la rhéologie des SMC peut être étudiée, «à microstructure de pâte constante».

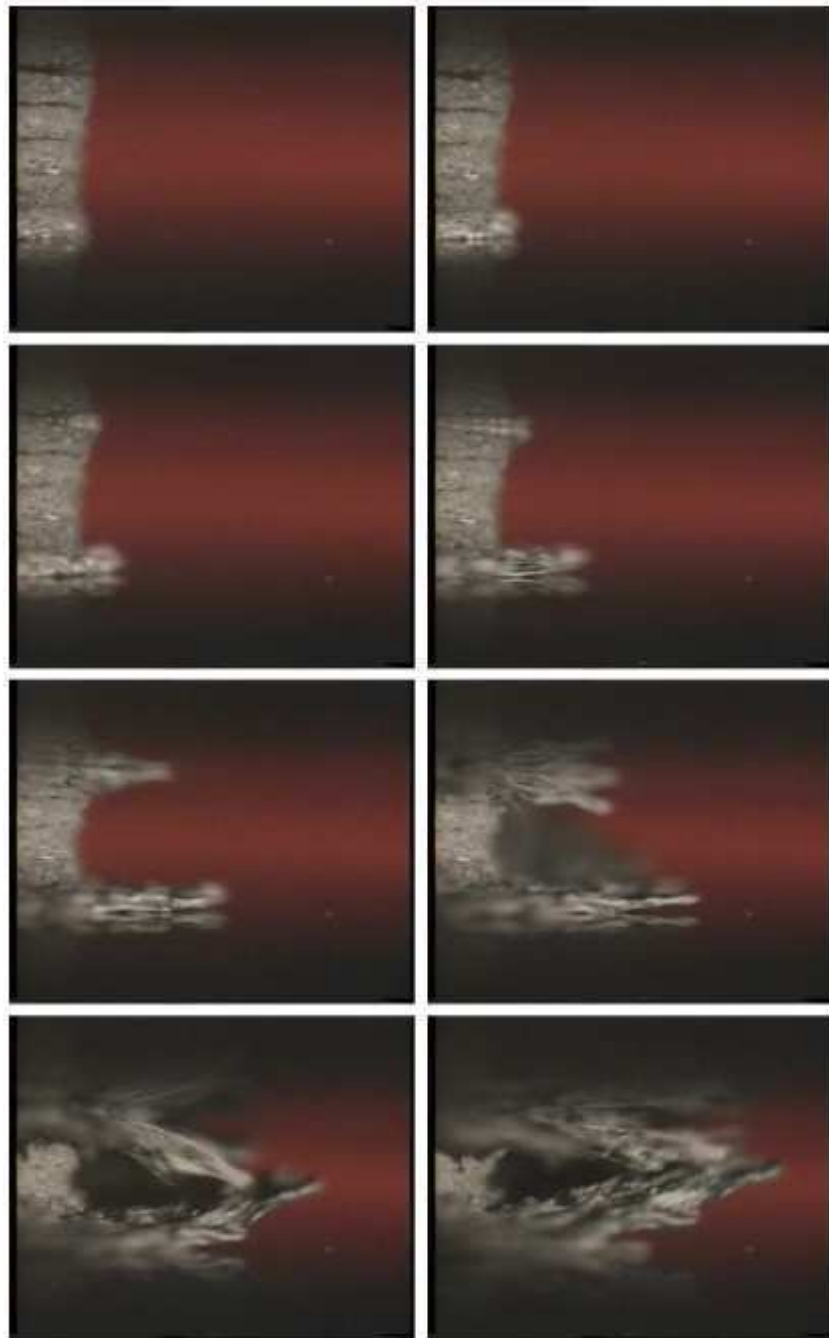


FIGURE 2.2: Photographies du front d'écoulement d'un empilement de cinq flans de SMC moulés par compression montrant l'écoulement préférentiel des flans supérieur et inférieur. Ceux-ci sont écrasés et éjectés («squished») hors de la préforme au cours de la compression [Odenberger *et al.*, 2004]

- Le styrène est un produit très volatil dont la teneur influence très fortement la viscosité de la pâte. Des précautions doivent donc être prises pour prévenir son évaporation et contrôler sa teneur pour garantir une bonne reproductibilité des expériences.

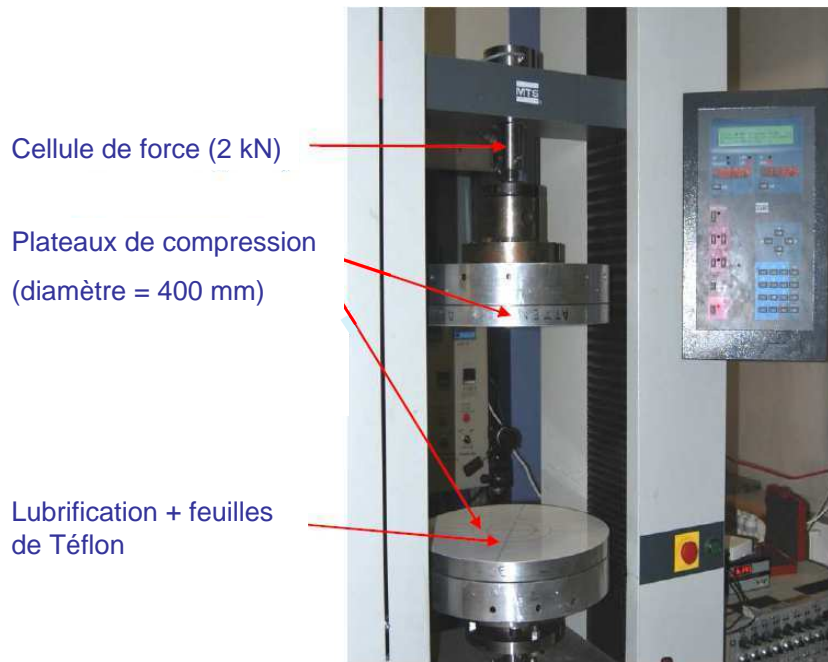


FIGURE 2.3: Exemple d'un rhéomètre de compression simple utilisé au cours de la thèse

- Les feuilles de SMC présentent des défauts causés par les étapes d'élaboration et de mûrissement (*cf.* chapitre 1). Ceci induit une dispersion des résultats des essais rhéologiques qui doit être prise en compte pour l'interprétation de ces derniers.

2.2.1.2 Rhéomètres actuels

Si les rhéomètres classiques [Lee *et al.*, 1981] peuvent être utilisés pour étudier la rhéologie de la pâte granulaire SMC, avec toutefois des précautions à prendre [Coussot, 2005], ils ne sont pas du tout adaptés pour étudier celle des SMC, essentiellement en raison de leurs dimensions. Afin d'obtenir des résultats représentatifs, les dimensions des échantillons testés doivent être choisies en fonction de la taille, et plus particulièrement de la longueur, des fibres ou des mèches formant le renfort fibreux. La taille importante des échantillons implique la conception de rhéomètres spécifiques de grandes dimensions pouvant être montés sur des presses ayant des capacités importantes. Plusieurs dispositifs d'essais ont ainsi été développés. Ils permettent de soumettre les échantillons à différentes cinématiques : compression cisailante ou «squeeze flow» [Silva-Nieto and Fisher, 1981; Lee *et al.*, 1981; Kotsikos and Gibson, 1998], compression simple «lubrifiée» [Le Corre *et al.*, 2002; Dumont *et al.*, 2003b] (figure 2.3), compression en déformation plane ou compression en canal «lubrifiée» [Lin *et al.*, 1997; Lin and Weng, 1999; Dumont *et al.*, 2003b] (figure 2.4), cisaillement annulaire [Le Corre *et al.*, 2002] et même écoulement dans un moule spirale [Rabinovich *et al.*, 2008]. Des rhéomètres ayant des parois latérales ou des plateaux de compression transparents [Vassal, 2007] ont également été développés pour suivre *in situ* l'écoulement d'échantillons au cours d'essais rhéologiques. Ce type de spécificités techniques permet par exemple de vérifier, au cours d'essais élongationnels,

l'hypothèse d'une cinématique d'écoulement incompressible.

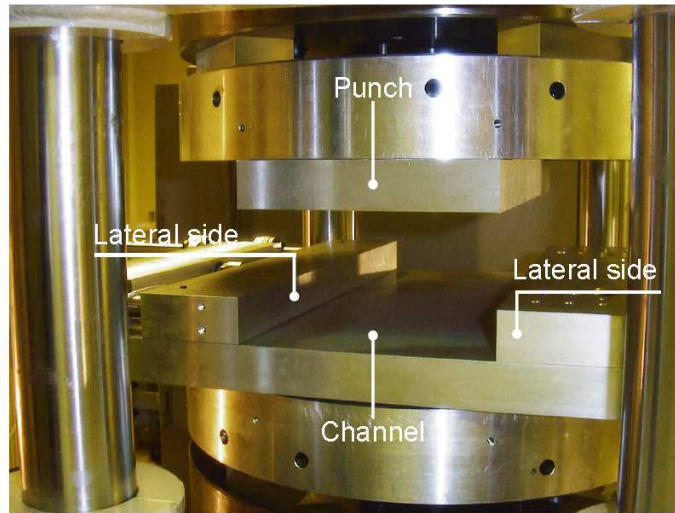


FIGURE 2.4: Exemple d'un rhéomètre de compression en déformation plane utilisé par *Dumont et al.* [2003b]. Ce dispositif permet de mesurer au cours de la compression l'effort axial ainsi que les efforts latéraux s'exerçant sur les parois du canal d'écoulement

- L'essai de compression cisailante est un essai simple qui permet par exemple de scruter l'influence de la vitesse de déformation dans une gamme très large. Il consiste à compresser entre deux plateaux parallèles un échantillon de SMC de géométrie donnée. Au cours des essais, les efforts ou la vitesse de fermeture du moule peuvent être contrôlés. Les essais peuvent être réalisés à volume ou à rayon constant. Le contact entre l'échantillon et les plateaux du moule est par ailleurs supposé collant. Malgré sa simplicité, cet essai souffre d'un inconvénient majeur : la cinématique d'écoulement est hétérogène. L'état de contraintes déviatoriques et sphériques présentant des gradients spatiaux non négligeables. Ceci induit que les paramètres rhéologiques des SMC ne peuvent pas être déduits directement à partir des données mesurées. Pour cela, une loi de comportement doit être présumée pour le matériau caractérisé, et ses paramètres sont identifiés par une analyse inverse. Ce genre d'approches peut conduire à des résultats erronés où les fonctions rhéologiques dépendent par exemple de la géométrie des échantillons testés [*Silva-Nieto and Fisher*, 1981]. En outre, la plupart des modèles considérés pour l'analyse inverse sont généralement basés sur des théories décrivant la rhéologie des fluides isotropes [*Silva-Nieto and Fisher*, 1981; *Castro and Tomlinson*, 1990; *Davis and Mcalea*, 1990]. Cette hypothèse d'isotropie du comportement du fluide est incompatible avec l'anisotropie de la microstructure des SMC. Ces modèles ne peuvent donc pas prendre en considération les modifications de l'écoulement induites par cette anisotropie [*Gibson and Toll*, 1999]. Remarquons également que les difficultés d'interprétation soulevées par l'utilisation de l'essai de compression cisailante doivent certainement se retrouver dans le cas d'essais d'écoulement dans un moule spirale [*Rabinovich et al.*, 2008], où le dépouillement apparaît encore plus délicat.

- Moyennant une «bonne lubrification», c'est-à-dire avec des efforts de frottement né-

gligeables permettant des cinématiques d'écoulement contrôlées et homogènes, les essais de compression lubrifiée d'échantillons cylindriques ou parallélépipédiques sont, au contraire, intéressants car ils permettent une interprétation des données d'essais simple, avec un minimum d'a priori : certains paramètres rhéologiques peuvent être obtenus directement avec l'analyse des mesures de force ou de contrainte et de déformation. Dans le cas où les forces de frottement ne sont plus négligeables, ces essais sont bien plus délicats à interpréter et nécessitent des modèles de frottements a priori dont les hypothèses peuvent être discutables^b.

Enfin, il est important de noter que le dépouillement des essais rhéologiques précités est souvent réalisé en supposant l'écoulement du SMC comme incompressible^c.

2.2.1.3 Courbes rhéologiques typiques

La figure 2.5 montre des courbes rhéologiques contrainte-déformation typiques obtenues au cours d'essais réalisés sur un SMC d'origine industrielle. Ces courbes ont été obtenues par *Le Corre et al.* [2002] et *Dumont et al.* [2003b] en utilisant des essais lubrifiés de compression simple et en déformation plane. Les contraintes axiales de compression obtenues au cours des essais de compression simple et en déformation plane présentent certaines caractéristiques typiques : dans les deux cas, la contrainte axiale augmente rapidement jusqu'à atteindre un seuil. Au cours de la première étape, l'air emprisonné dans le SMC peut être expulsé et les imperfections géométriques comme les vaguelettes à la surface des flans calandrés empilés peuvent être aplatis. Les effets viscoélastiques liés à la pâte peuvent aussi être à l'origine d'un tel comportement. Lorsque le seuil de contrainte est atteint, une légère augmentation de la contrainte d'écoulement peut ensuite se produire. Dans le cas des essais de compression simple où la lubrification n'est pas optimale, celle-ci peut être causée par une augmentation progressive des frottements, induite par la dégradation, la perte ou l'éjection de la couche lubrifiante disposée entre l'échantillon et les plateaux de compression. Dans le cas contraire, il peut aussi être induit par des modifications microstructurales, comme l'applatissage des mèches induisant à son tour des augmentations des surfaces de contacts mèches-mèches [*Dumont et al.*, 2007b; *Le et al.*, 2008]. Cette augmentation des surfaces de contact peut être causée par exemple par une augmentation des contraintes dans le SMC (*cf.* chapitre 11). Dans le cas des tests de compression en déformation plane, ce phénomène peut également être causé par l'évolution de l'orientation des mèches qui ont tendance à s'aligner dans la direction de l'écoulement selon l'axe du canal [*Dumont et al.*, 2007b], rendant cet écoulement plus difficile. Ces résultats mettent en évidence les couplages forts qui existent entre l'écoulement et la microstructure des compounds SMC.

La figure 2.6 montre une courbe contrainte-déformation typique obtenue à partir d'essais de cisaillement annulaire. Cet essai a été réalisé en cisillant un anneau de SMC de grandes dimensions (diamètre de l'anneau 380 mm, largeur 40 mm, épaisseur 2 mm) à l'aide d'un rhéomètre de cisaillement annulaire [*Le Corre*, 2001; *Le Corre et al.*, 2002]. Une

b. Nous reviendrons plus particulièrement sur ce point lors de la mise en place d'un nouveau rhéomètre instrumenté au chapitre 10, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental, avec pour objectif de s'affranchir de ces incertitudes.

c. Cette hypothèse forte doit être, elle aussi, discutée (*cf.* chapitre 10).

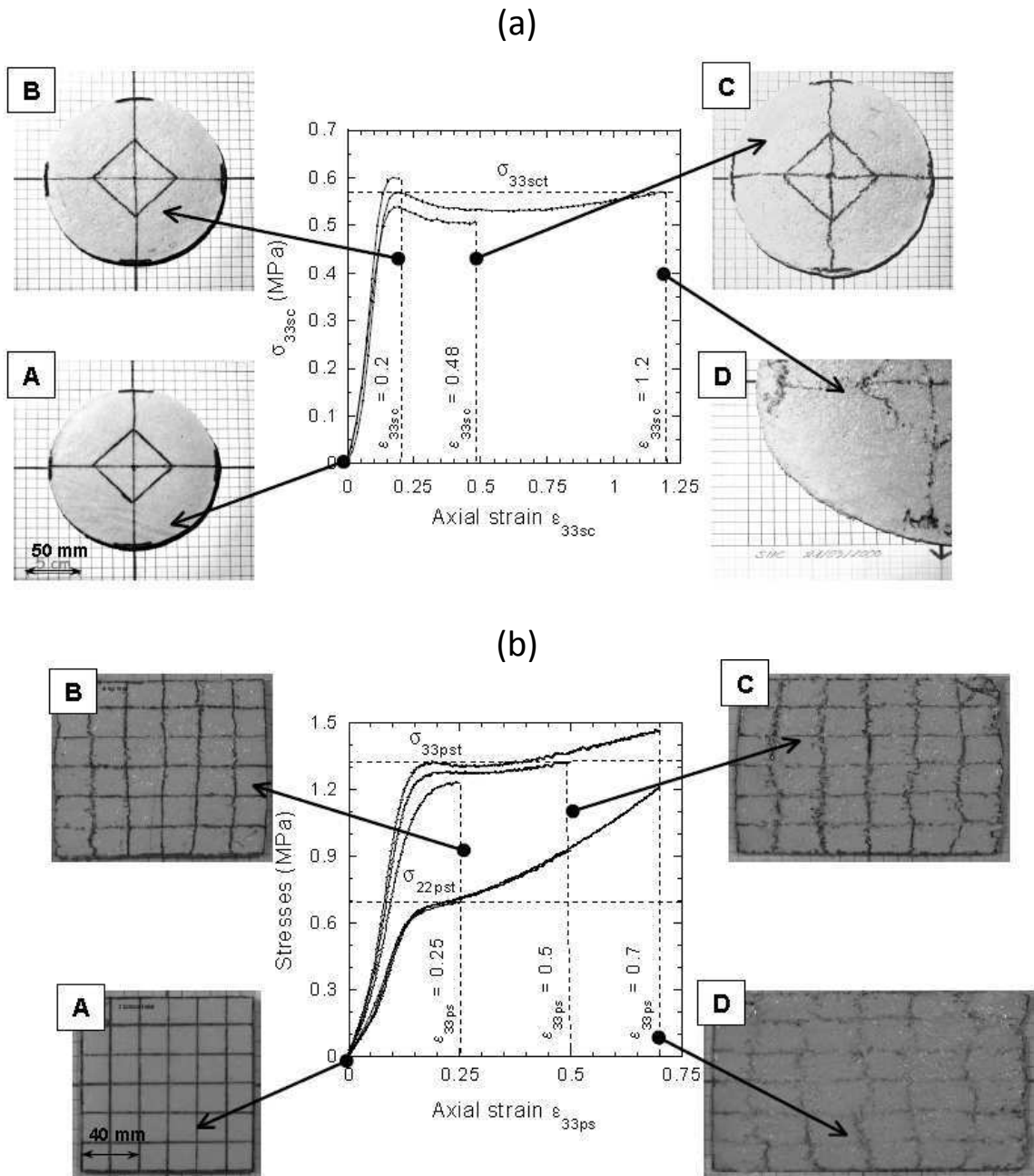


FIGURE 2.5: (a) Essais de compression simple lubrifiée : courbes contrainte-déformation typiques, obtenues pour un SMC industriel ayant une fraction volumique de mèches de fibres de verre de 14.7 %, à une vitesse de déformation axiale moyenne de 0.01 s^{-1} et une température de 23°C . (b) Essais de compression en déformation plane lubrifiée : courbes contrainte-déformation typiques obtenues pour un SMC industriel ayant une fraction volumique de mèches de fibres de verre de 10.8 %, à une vitesse de déformation axiale moyenne de 0.01 s^{-1} et une température de 23°C . Les photographies montrent que la déformation est assez homogène jusqu'à ce que de fortes déformations axiales soient atteintes [Dumont *et al.*, 2003b]

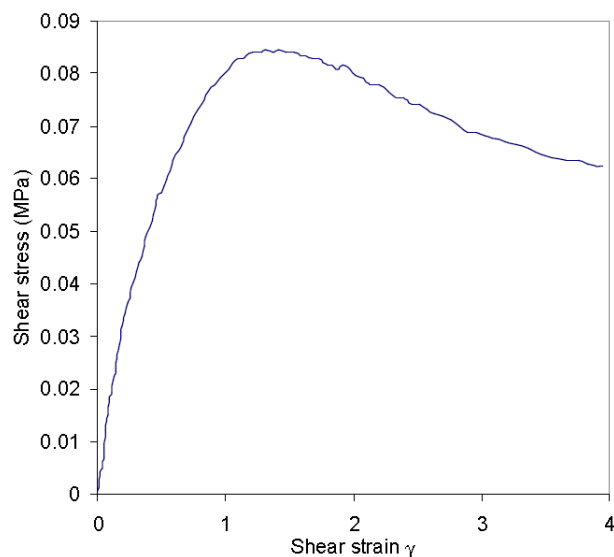


FIGURE 2.6: Essais de cisaillement annulaire : courbe contrainte-déformation typique obtenue en testant un SMC industriel comportant une fraction volumique de mèches de fibres de verre de 18.8%, à une vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} et à une température de 23°C [Le Corre et al., 2001]

augmentation rapide de la contrainte de cisaillement est tout d'abord observée jusqu'à ce qu'un pic de contrainte se situant autour d'une déformation de cisaillement de 1 soit atteint. Jusqu'à cette limite, la déformation observée reste homogène. Ensuite, la contrainte décroît lentement, ce qui correspond à des phénomènes de localisation de la déformation [Le Corre et al., 2002]. La cinématique de l'essai devient alors hétérogène, et ce dernier difficilement exploitable.

2.2.2 Principales caractéristiques rhéologiques

L'influence de paramètres procédé tels que la température, la vitesse de déformation ou encore la déformation sur le comportement rhéologique des SMC est aujourd'hui assez bien connue. Les données rhéologiques disponibles concernent des SMC ayant des fractions massiques de mèches de fibres de verre comprises environ entre 5% et 35% où la longueur de ces dernières est comprise entre 12.5 mm et 25 mm [Silva-Nieto and Fisher, 1981; Lee et al., 1981; Michaeli et al., 1990a; Kim et al., 1992, 1997; Lin et al., 1997; Lin and Weng, 1999; Le Corre et al., 2002; Dumont et al., 2003b].

Pour tous ces matériaux, la viscosité de la pâte SMC suit une évolution non-linéaire avec la vitesse de déformation selon une loi puissance ou une loi de Carreau comme le suggère les évolutions des niveaux de contrainte σ_{33sct} avec la vitesse de déformation de compression D_{33} (cf. figure 2.7). La viscosité de la pâte suit également une loi d'Arrhenius (voir figure 2.8) dans une gamme de températures allant de l'ambiante à 80°C [Lee et al., 1981; Orgéas et al., 2001; Le Corre et al., 2002]. Cette gamme couvre quasiment l'ensemble des températures atteintes par les SMC au cours du remplissage du moule.

Les SMC ont eux aussi un comportement essentiellement visqueux qui suit en général

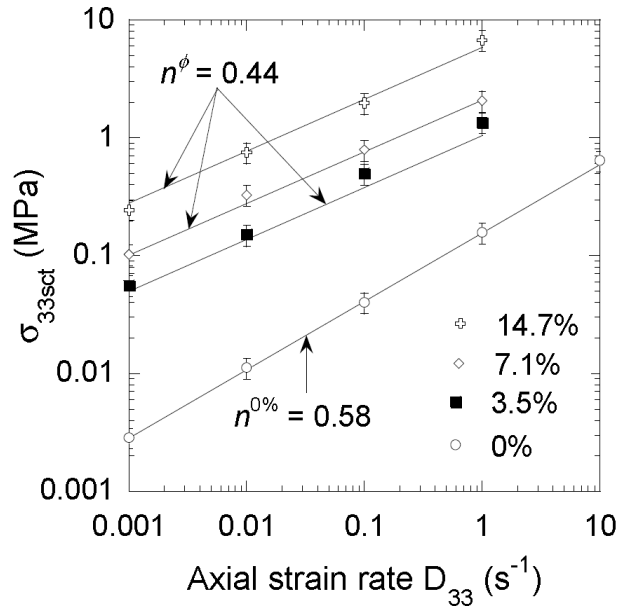


FIGURE 2.7: Influence de la vitesse de déformation axiale D_{33} sur la contrainte d'écoulement σ_{33sct} (seuil de contrainte, voir aussi figure 2.5 (a)). Mesures réalisées au cours d'essais de compression simple sur la pâte SMC et sur des SMC ayant différentes fractions volumiques de mèches de fibres de verre (0%, 3.5%, 7.1% et 14.7%). Le paramètre n correspond à la sensibilité à la vitesse de déformation des fonctions puissances interpolées sur ces données expérimentales (lignes pleines) [Dumont et al., 2003b]

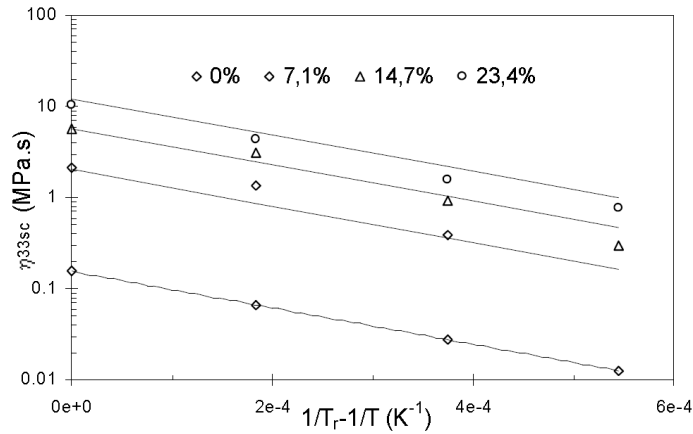


FIGURE 2.8: Évolution de la viscosité $\eta_{33sc} = \sigma_{33sct}/D_{33}$ en fonction de la température (T_r correspond à une température de référence égale à 296 K). Mesures réalisées au cours d'essais de compression simple, à une vitesse de déformation axiale D_{33} de 1 s^{-1} , sur la pâte SMC et sur des SMC ayant différentes fractions volumiques de mèches de fibres de verre (0%, 7.1%, 14.7% et 23.4%) [Orgéas et al., 2001]

une loi puissance de la vitesse de déformation. Ce type de comportement est relevé lors d'essais de compression ou de cisaillement, dans une gamme de vitesses de déformation

comprises entre 10^{-3} s^{-1} et 10 s^{-1} [Lee et al., 1981; Kim et al., 1992, 1997; Lin et al., 1997; Lin and Weng, 1999; Le Corre et al., 2002; Dumont et al., 2003b], voir l'exemple donné sur la figure 2.7). Cette gamme de vitesses couvre globalement l'ensemble des vitesses de déformation rencontrées au cours des opérations de remplissage de moules industriels. Ce comportement est également fortement anisotrope [Dumont et al., 2003b]. Les propriétés visqueuses élongationnelles des SMC sont beaucoup plus importantes que les propriétés cisailantes mesurées au travers de l'épaisseur des feuilles [Lee et al., 1981; Le Corre et al., 2002; Dumont et al., 2003b]. De manière identique à ce qui est observé pour la pâte SMC, l'influence de la température sur les propriétés visqueuses est bien décrite par une loi d'Arrhenius (figure 2.8).

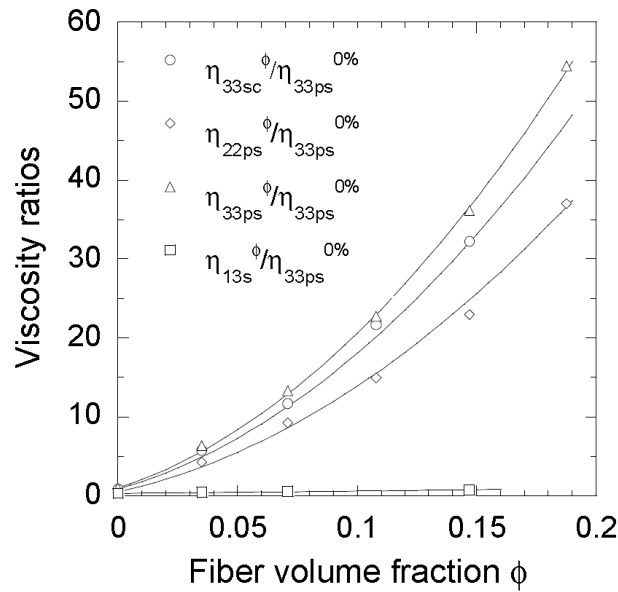


FIGURE 2.9: Courbes rhéologiques montrant l'évolution de la viscosité normalisée en fonction de la fraction volumique de mèches de fibres de verre pour des essais de compression simple, de compression en déformation plane et de cisaillement (dans ce dernier cas, selon l'épaisseur des échantillons) [Dumont et al., 2003b]

L'influence de paramètres matériau comme la fraction volumique de mèches, la quantité et la granulométrie des charges ou l'ensimage sur le comportement visqueux des SMC a aussi été testé. La quantité de fibres a une influence majeure sur la rhéologie des SMC [Lee et al., 1981; Orgéas et al., 2001; Le Corre et al., 2002; Dumont et al., 2003b; Boylan et al., 2003]. Ceci est mis en évidence sur la figure 2.9 où les évolutions des viscosités relatives par rapport à la viscosité de la pâte mesurées en compression simple, en compression en déformation plane et en cisaillement (selon l'épaisseur) sont données en fonction de la fraction volumique de mèches de fibre de verre pour une famille de SMC industriels [Dumont et al., 2003b]. Typiquement, la viscosité en compression apparaît comme une fonction quadratique de la fraction volumique de fibres. La viscosité en cisaillement (selon l'épaisseur), plus délicate à estimer, ne semble être qu'une fonction linéaire de la fraction volumique de fibres. De tels résultats sont intéressants en regard d'une part des efforts à mettre en œuvre pour déformer les SMC, des variations importantes de la fraction

volumique des fibres qui peuvent parfois être observées au cours du remplissage du moule (voir chapitre 1) d'autre part.

En revanche, peu de données sont disponibles sur l'influence des propriétés des mèches de fibres de verre sur la rhéologie des SMC. La longueur des mèches est toutefois connue pour avoir une influence significative [Boylan *et al.*, 2003] : plus les mèches sont longues, plus les SMC sont visqueux. L'ensimage des mèches semble également avoir une légère influence [Comte *et al.*, 2006]. Cet effet est sans doute lié aux variations de géométrie et de rigidité en flexion des mèches induites par l'ensimage. Des études complémentaires devraient cependant être menées pour mieux comprendre l'influence de l'ensimage.

Il semble que le taux de charges a aussi une influence sur la rhéologie des SMC [Boylan *et al.*, 2003]. La distribution de la taille des charges pour une fraction massique donnée doit également avoir une influence sur le comportement rhéologique des SMC. Une telle influence a déjà été observée sur la rhéologie des BMC [Orgéas *et al.*, 2008] et doit sans doute se retrouver pour les compounds SMC.

Par contre, à notre connaissance, l'influence de l'humidité, ou de teneur en eau, sur la rhéologie des SMC n'a pas été étudiée. Ceci est d'autant plus étonnant que l'humidité peut être absorbée par les charges minérales. Ce point devrait certainement être étudié dans des travaux futurs.

2.2.3 Modèles rhéologiques

2.2.3.1 Approches phénoménologiques

Sur la base des résultats expérimentaux présentés ci-dessus, divers modèles phénoménologiques ont été élaborés pour tenter de reproduire la rhéologie des SMC. Dans ces approches, les SMC sont généralement vus comme des matériaux incompressibles purement visqueux. Les modèles les plus élaborés tridimensionnels peuvent prendre en compte l'anisotropie ainsi que la dépendance non-linéaire à la vitesse de déformation du comportement visqueux des SMC. Ils prennent aussi en compte l'influence de certains paramètres comme la température ou la fraction volumique de fibres. Par exemple, dans le modèle élaboré par Dumont *et al.* [2003b], le SMC est vu comme un matériau visqueux, non-linéaire en loi puissance et orthotrope de révolution^d. Ces modèles traduisent la relation entre l'état de contrainte et la vitesse de déformation et/ou l'état de déformation.

Une version plus complète de ces modèles est obtenue en les couplant à des équations permettant de prévoir l'évolution de l'orientation des fibres. Ces derniers modèles se basent généralement sur l'utilisation d'une fonction de distribution de l'orientation des fibres ou de tenseurs d'orientation des fibres du second et du quatrième ordre [Dupret and Verleye, 1999; Petrie, 1999]. Ces outils mathématiques permettent d'obtenir une mesure efficace de l'orientation globale du réseau fibreux. L'information contenue dans le tenseur d'orientation du second ordre est double : elle indique l'axe d'orientation principal du réseau fibreux ainsi que l'intensité de l'orientation le long de cet axe. Résoudre l'équation d'évolution de l'orientation pour le tenseur d'orientation du second ordre a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies.

d. Nous utiliserons et modifierons ce modèle au chapitre 9 pour modéliser la rhéologie d'un BMC et simuler sa mise en forme.

La formulation de ce type d'équations d'évolution de l'orientation des fibres est généralement basée sur la théorie de Jeffery [Jeffery, 1922] décrivant le mouvement d'une particule élançée dans un milieu infini formé par un fluide newtonien incompressible [Bretton, 1962; Folgar et al., 1984; Koch, 1995; Rahnama et al., 1995; Fan et al., 1998; Petrie, 1999; Phan-Thien et al., 2002]. Malheureusement, ce problème induit celui, difficile, du choix d'une approximation de fermeture du tenseur d'orientation du quatrième ordre [Hand, 1962; Hinch and Leal, 1976; Advani and Tucker, 1987, 1990b; Cintra and Tucker, 1995; Dupret and Verleye, 1999; Chung and Kwon, 2002; Doghri and Tinel, 2006] en fonction du tenseur d'orientation du second ordre^e. Ce problème est très difficile puisqu'il n'y a aucune approximation de fermeture qui est pertinente pour couvrir toutes les possibilités de cinématiques d'écoulement et d'orientations des fibres [Advani and Tucker, 1990b; Dupret and Verleye, 1999; Dumont et al., 2009].

Malgré l'utilité des approximations de fermeture, lorsqu'elles sont implantées dans des codes de simulation, pour prévoir grossièrement l'évolution de l'orientation des fibres, cette stratégie peut mener à une impasse si nous nous référons à certains résultats récents [Dumont et al., 2009]. Il a en effet été observé que la forme de la fonction de distribution de l'orientation est très importante sur le taux d'orientation des fibres : de faibles différences entre fonctions de distribution de l'orientation conduisent à de grandes différences sur ce taux. Les travaux futurs traitant de l'évolution de l'orientation des fibres se tourneront certainement vers le développement de stratégies de résolution directe de l'équation d'évolution de la fonction de distribution de l'orientation. Cela semble être réalisable en utilisant des techniques récentes de discrétisation numérique [Ammar et al., 2006] qui permettent de réduire considérablement les temps de calculs.

Il est toutefois important de noter que toutes ces équations décrivant l'évolution de l'orientation ont néanmoins été développées pour des fibres immergées dans un fluide newtonien alors que les pâtes SMC ont des comportements non-newtoniens. Le problème de l'orientation des fibres dans un milieu non-newtonien n'a que peu été étudié [Iso et al., 1996b, a; Le Corre et al., 2005].

En outre, dans l'approche décrite précédemment, les couplages entre l'écoulement et les réarrangements microstructuraux du SMC ne sont pas complètement traités. Les équations contrainte-déformation conservent en effet souvent des directions matérielles fixes quelle que soit l'évolution de la microstructure des SMC. Afin de s'affranchir de cette limitation, des modèles rhéologiques micro-macro sont en cours de développement (voir ci-dessous).

2.2.3.2 Approche micromécanique

Les SMC ont des caractéristiques microstructurales assez spécifiques. Premièrement, les fibres (ou les mèches) sont principalement orientées dans le plan des feuilles. Deuxièmement, la fraction volumique de fibres est si élevée que le réseau fibreux est très fortement entremêlé si bien que chaque fibre est fléchie et en contact avec plusieurs de ses voisines. Cette dernière caractéristique permet aux SMC d'être classés dans la famille des suspensions concentrées de fibres comme d'autres matériaux mis en forme par compres-

e. Là encore, nous utiliserons ce type d'approche au chapitre 9.

sion, par exemple les BMC ou les GMT. Pour cette classe particulière de suspensions, les mécanismes d'interaction dans les zones de contact entre les fibres ont un effet majeur sur le comportement rhéologique global qui complète, voire surpasse la contribution des interactions hydrodynamiques entre fibres et fluide. Ces suspensions peuvent ainsi être clairement distinguées des suspensions diluées et semi-diluées de fibres. Dans le cas des suspensions diluées, l'écoulement du fluide est affecté par la présence de fibres, mais il n'y a pas chevauchement des perturbations hydrodynamiques engendrées par chaque fibre. Au contraire, dans le cas de suspensions semi-diluées, un tel chevauchement peut se produire. Le comportement des suspensions diluées et semi-diluées a été largement étudié et modélisé dans le cas d'un fluide newtonien [Jeffery, 1922; Batchelor, 1970b, a, 1971, 1974; Dinh and Armstrong, 1984; Lipscomb et al., 1988; Koch and Shaqfeh, 1990; Shaqfeh and Koch, 1990; Ausias et al., 1992; Phan-Thien and Graham, 1991; Mackaplow and Shaqfeh, 1996; Sundararajakumar and Koch, 1997; Petrich et al., 2000], mais moins pour un fluide non-newtonien [Goddard, 1976; Gibson and Toll, 1999; Souloumiac and Vincent, 1998].

Expérimentalement, les mécanismes d'interaction au niveau des contacts fibre-fibre dans le régime concentré ont été étudiés pour des fluides suspensifs newtoniens [Petrich and Koch, 1998] ou non-newtoniens [Ericsson et al., 1997; Servais et al., 1999b, a; Caba et al., 2007]. Dans Servais et al. [1999b, a], des essais d'extraction d'une fibre ou d'une mèche continue immergée dans une suspension ont permis de déterminer la nature des interactions entre les objets en contact. Les interactions observées sont des forces de friction de Coulomb, des forces de glissement ou de lubrification hydrodynamiques, provenant de fines couches de fluide incluses aux niveaux des contacts entre fibres, ou d'une combinaison de ces forces. Ces essais micromécaniques sont très intéressants dans la mesure où ils donnent de précieux renseignements sur les micromécanismes de déformation. Cependant, les gammes de vitesses d'extraction testées par les auteurs sont assez faibles vis-à-vis des vitesses relatives entre mèches en contacts rencontrées dans le procédé. De plus, le rôle de la contrainte de confinement pourtant bien présente au cours du procédé, n'a pas été étudié. En outre, ces essais ont été dépouillés en supposant que les interactions fibres-matrice étaient négligeables. Enfin, de grosses hypothèses ont été formulées a priori sur les microstructures fibreuses et leur connectivité^f.

Sur la base de ces observations expérimentales, plusieurs approches théoriques et numériques ont été développées pour prévoir le comportement rhéologique des suspensions concentrées en prenant en compte différentes lois d'interaction au niveau des contacts entre fibres ou différents types de comportements mécaniques des fibres, qui peuvent être considérées comme rigides ou flexibles. Toutes ces approches peuvent être considérées comme des techniques de changements d'échelles visant à obtenir le comportement rhéologique macroscopique de suspensions concentrées de fibres à partir de paramètres microstructuraux comme la fraction volumique, l'orientation, la distribution ou les propriétés mécaniques des fibres. La plupart de ces modèles traitent des suspensions comportant un fluide newtonien [Yamane et al., 1995; Sundararajakumar and Koch, 1997; Fan et al., 1998; Joung et al., 2001, 2002; Switzer and Klingenberg, 2003]. Pour les suspensions concentrées de fibres à orientation plane, comme dans le cas des SMC, Toll and Manson [1994] ont

f. Nous reviendrons au chapitre 11 sur ces points discutables en utilisant le principe de l'essai d'extraction et en le couplant avec des analyses par microtomographie à rayons X.

proposé un modèle théorique basé sur une approche statistique dans laquelle les interactions entre fibres sont représentées localement par une force élastique normale et une force tangentielle visqueuse et/ou de type Coulomb. Plus tard, *Le Corre et al.* [2004] ont abordés le problème en utilisant un cadre théorique basé sur la technique d'homogénéisation des structures discrètes. Des applications de ce modèle, prenant en compte des interactions entre fibres représentées par des forces mais aussi des moments, newtoniens ou non, peuvent être trouvées dans [*Le Corre et al.*, 2005] et [*Dumont et al.*, 2009]. Malgré leur sophistication, toutes ces approches en sont encore à leurs balbutiements. Par exemple, dans le cas d'un fluide suspensif non-newtonien, elles omettent la prise en compte des interactions entre mèches et pâte loin des zones de contact, en l'absence de formes locales appropriées pour ce type de fluide dans la littérature. Elles apparaissent néanmoins comme étant les plus prometteuses en vue d'effectuer une analyse liant l'échelle des fibres à celle du réseau et d'améliorer la compréhension de la rhéologie des SMC au cours de leur mise en forme.

2.3 Simulation de la compression des SMC

L'étape de mise en forme par compression est très importante pour le procédé SMC. Elle a une influence particulièrement importante sur les propriétés finales des pièces produites et la présence éventuelle de défauts en leur sein. Elle met en jeu des phénomènes très complexes comme ceux engendrés par l'écoulement de suspensions très concentrées de fibres à la rhéologie complexe et à la microstructure évolutive, la cuisson de polymères thermodurcissables, le retrait de polymérisation, des conditions aux limites thermomécaniques complexes, etc. de sorte que son optimisation ne peut pas être correctement effectuée sans l'aide de la simulation numérique. Au cours des trois dernières décennies, de nombreuses études ont eu pour but de construire des modèles chémo-rhéologiques du comportement des SMC au cours des étapes de remplissage et de cuisson et d'implanter ces modèles dans des codes numériques de type volumes finis ou éléments finis.

Un grand nombre d'études a été consacré à la simulation du remplissage du moule étant donné que l'architecture du renfort fibreux évolue significativement au cours de cette phase, ce qui modifie par conséquent considérablement les propriétés finales des pièces. Dans la plupart des cas, ces modèles ne sont pas couplés à une prévision de la réticulation de la pâte SMC, qui est en général simulée dans un second temps en même temps que les phénomènes de stabilité dimensionnelle des pièces [*Barone and Caulk*, 1979]. Les calculs prennent ainsi seulement en compte les aspects thermo-rhéologiques ainsi que l'évolution de l'orientation du renfort fibreux induite par l'écoulement. Dans ce contexte, le remplissage du moule est généralement simulé en supposant les SMC comme étant des matériaux monophasiques, incompressibles^g et purement visqueux non-linéaires dont la viscosité peut dépendre de la vitesse de déformation, de la déformation et de la température, voir paragraphe 2.2. Certains de ces modèles incorporent une version modifiée de l'équation de Jeffery afin de prédire l'évolution de l'orientation du renfort fibreux au cours du remplissage du moule. D'autres modèles permettent d'étudier la ségrégation entre la

g. Cette hypothèse est forte vu la porosité initiale des feuilles SMC (*cf.* chapitre 1 figure 1.9 et chapitre 10).

pâte et les fibres induites par l'écoulement au front, dans les nervures ou au niveau d'obstacles dans le plan d'écoulement de la matière [Kim and Im, 1997; Dumont et al., 2005]. Dans ces situations, le SMC doit être considéré se comportant comme un milieu biphasique, ce qui nécessite que des équations d'équilibre et de comportement additionnelles soient utilisées et résolues afin de prédire l'évolution de la fraction volumique de fibres dans le moule ainsi que l'écoulement de la pâte SMC. Dans ce cas, il est recommandé de modifier substantiellement la loi de Darcy afin de modéliser l'écoulement de la pâte SMC non-newtonienne au travers du renfort fibreux anisotrope [Woods et al., 2003; Orgéas et al., 2006, 2007; Loix et al., 2009].

Il est possible de distinguer deux catégories d'études parmi toutes celles consacrées à la simulation du remplissage du moule.

La première catégorie [Lee and Tucker, 1987; Michaeli et al., 1990b; Kim and Im, 1997; Marjavaara et al., 2009] est centrée sur la simulation du remplissage des zones complexes du moule comme les nervures ou sur la description des mécanismes d'écoulement au front.

La deuxième catégorie s'est focalisée sur la prévision des phénomènes se produisant dans des situations d'écoulement plus simples en se basant sur l'observation que l'épaisseur des pièces SMC est en général faible devant leurs dimensions dans le plan. Cette deuxième catégorie d'approches a donné lieu à des descriptions simplifiées des cinématiques d'écoulement dans les moules. Les équations d'équilibre obtenues par ces approches peuvent être résolues rapidement par des moyens numériques. Dans cette catégorie, un premier sous-groupe de descriptions est basé sur une approximation dite de lubrification où les mécanismes de déformation sont (i) un cisaillement du compound selon l'épaisseur de la cavité du moule et (ii) un collage parfait du compound sur les surfaces inférieures et supérieures du moule. De telles hypothèses sur les mécanismes de déformation ont été utilisées pour développer des modèles généralisés de type Hele-Shaw dans lesquels le matériau est considéré comme monophasique [Lee and Tucker, 1983; Jackson et al., 1986; Advani and Tucker, 1990a; Twu et al., 1993]. Un second sous-groupe de descriptions adopte l'approximation d'écoulement bouchon («plug flow») [Barone and Caulk, 1986], caractérisée par (i) des mécanismes de déformation en cisaillement et en élongation uniformes dans le plan, (ii) l'absence de cisaillement hors-plan dans le cœur des préformes et (iii) un possible cisaillement des couches limites proches des surfaces de la cavité. Ce second type de mécanismes de déformation a donné lieu à des modèles d'écoulement bouchon monophasiques [Barone and Osswald, 1988; Castro and Griffith, 1989; Abrams and Castro, 2003; Dumont et al., 2007a] ou biphasiques [Dumont et al., 2005].

Notons que dans ces approches, les SMC sont supposés comme étant formés par une monocouche. La structure stratifiée des préformes n'est pas prise en compte. Ce point a pourtant été étudié pour les GMT par Letierrier and G'Sell [1996] qui ont développé un modèle d'écoulement bouchon multicouche. En pratique, les mécanismes d'écoulement bouchon et de cisaillement au travers de l'épaisseur des préformes coexistent. La prédominance de l'un ou l'autre mécanisme dépend des conditions de mise en forme, de l'épaisseur des feuilles, de la longueur des fibres, etc. (cf. paragraphe 2.2). Dans le cas des SMC et des GMT, dans lesquels les mèches de fibres de verre sont longues devant l'épaisseur de la cavité du moule, les expériences montrent que l'écoulement bouchon donne une bonne approximation de l'écoulement réel de ces matières sur une large gamme de conditions de

mise en forme (*cf.* paragraphe 2.2).

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la complexité de l'écoulement des SMC au cours de leur mise en forme. Ces écoulements s'accompagnent de changements extrêmes de l'architecture fibreuse des SMC, qu'il est difficile d'appréhender. Pour combler cette carence, il convient entre autre de développer des modèles rhéologiques implantables dans les codes de simulations numériques de la phase de remplissage.

- Cela passe d'abord par la caractérisation du comportement rhéologique des SMC. Pour cela, différents rhéomètres peuvent être utilisés. Ces derniers permettent d'obtenir des cinématiques de déformation plus ou moins proches de celles rencontrées par les SMC au cours de leur mise en forme. Les rhéomètres de compression de grandes dimensions proposant des cinématiques homogènes semblent bien adaptés à ces matériaux, particulièrement à la longueur des mèches de fibres ou des fibres composant leur renfort fibreuse. Néanmoins, des hypothèses fortes sont faites quant au dépouillement des données expérimentales. Ces hypothèses concernent (i) la compressibilité des SMC qui, à ce jour, n'a pas été prise en compte dans les méthodes de dépouillement, (ii) la présupposition d'une forme de loi de frottement entre le moule et le SMC lorsque la lubrification ou l'absence de lubrification les induisent. Dans ce contexte, la capacité des rhéomètres de compression existants à caractériser la rhéologie des SMC sera étudiée aux chapitres 6, 7 et 8 et la caractérisation, la modélisation de la rhéologie d'un BMC pour simuler sa mise en forme sera présentée au chapitre 9. Sur cette base, l'instrumentation d'un nouveau rhéomètre de compression simple et la mise au point de nouvelles méthodes d'essais et de dépouillement seront présentées au chapitre 10 pour répondre plus finement aux points (i) et (ii).

- Cela passe aussi par l'écriture de modèles rhéologiques aux bases physiques et micromécaniques pertinentes. Dans cette optique, les approches multi-échelles sont préférables. Ces dernières requièrent cependant des informations tant sur les microstructures fibreuses des SMC que sur leur micromécanismes de déformation. À ce sujet, nous avons vu que les données microstructurales et micromécaniques disponibles sur les SMC sont peu nombreuses mais très intéressantes. Toutefois, pour dépouiller et analyser ces données, des hypothèses fortes sont faites sur le rôle des interactions entre la matrice et les mèches ainsi que sur la microstructure de ces matériaux. De plus, les vitesses relatives des mèches entre elles ne sont pas représentatives de celles rencontrées dans le procédé et la contrainte de confinement, présente au cours de la mise en forme des ces matériaux, est un point qui, à ce jour, n'a pas encore été étudié. Ces points seront revisités et discutés au chapitre 11.

La famille des Bulk Molding Compounds (BMC)

Nous donnons dans ce chapitre quelques remarques concernant les BMC, en insistant sur leurs différences avec les SMC et sur les travaux qui leur ont été consacrés dans la littérature.

Sommaire

3.1	Introduction	47
3.2	Élaboration des BMC	48
3.3	Mise en forme des BMC	50
3.4	Mécanismes d'écoulement et rhéologie des BMC	52
3.5	Conclusion	54

3.1 Introduction

Les termes «Bulk Molding Compounds» (BMC), «Advanced Molding Compounds» (AMC) et «Continuous Impregnated Compounds» CIC désignent tous des compounds ou semi-produits à base de résine thermodurcissable, chargée dont le renfort est constitué de fibres ou de mèches (de verre) courtes ayant une «architecture» désordonnée. Ils sont généralement conditionnés en vrac. Chaque matériau porte en fait le nom de son procédé de fabrication. En raison de leurs similitudes, il est commode de regrouper tous ces compounds sous le terme générique de BMC.

La composition des BMC est très proche de celle des SMC. Hormis les agents épaisissants qui sont absents de la formulation des BMC, les mêmes constituants sont en effet utilisés dans des quantités plus ou moins équivalentes (*cf.* chapitre 1.2) dans ces deux familles de matières. Comme pour les SMC, ces quantités peuvent être adaptées en fonction des propriétés physiques et mécaniques souhaitées pour les pièces.

Les BMC peuvent ainsi être utilisés dans des applications similaires à celles des SMC. Dans le domaine automobile, ces matières sont majoritairement utilisées pour la fabrication de pièces d'aspect, car il semble que la porosité des pièces produites en BMC soit

plus faibles que celles en SMC. Néanmoins, les pièces en BMC doivent être plus épaisses en raison de leurs faibles propriétés mécaniques liées principalement à une très mauvaise maîtrise de l'évolution des microstructures fibreuses au cours de leur élaboration et de leur mise en forme. Les fibres peuvent même être dégradées au cours de ces étapes comme indiqué par *Orgéas et al.* [2008] et comme nous pourrons le voir dans la suite de ce mémoire. La faible porosité des pièces en BMC les rend extrêmement intéressantes pour des applications diélectriques. Dans ce domaine, minimiser la porosité et la taille des pores est crucial pour éviter la formation d'arcs électriques.

Les procédés d'élaboration des BMC sont très différents de ceux utilisés pour obtenir des SMC. Deux principales classes de procédés d'élaboration des BMC sont présentés ci-dessous.

L'autre différence notable avec les SMC concerne les procédés de mise en forme des pièces en BMC. Celles-ci sont en général injectées dans les moules plutôt que mises en forme par compression. L'injection facilite la robotisation et l'automatisation des procédés et induit des cycles de production courts (de l'ordre de la minute). Notons cependant, que certaines pièces du domaine automobile sont réalisées en mettant en œuvre des procédés mixtes. Une partie de la pièce, nécessitant de bonnes propriétés mécaniques, peut ainsi être moulée en SMC par compression tandis que l'autre partie, pour laquelle les propriétés mécaniques exigées sont moindres, est moulée en BMC par un procédé d'injection. Les procédés de mise en forme des BMC sont connus pour provoquer une dégradation de la qualité du renfort fibreux. Cependant, comme nous allons le montrer ci-dessous, des améliorations ont été portées à ces procédés afin de limiter ces effets néfastes.

3.2 Élaboration des BMC

Deux principales classes de procédés de fabrication des BMC sont présentées ci-dessous.

- La première classe de procédés d'élaboration consiste à mélanger les différents constituants dans un malaxeur spécifique. Ce procédé, dont le principe est exposé sur la figure 3.1 (a), est celui qui est le plus utilisé aujourd'hui. La pâte est constituée par ajouts successifs de la matrice polymère, des additifs et des charges dans un premier malaxeur. Une fois ce mélange rendu homogène, celui-ci est introduit dans un second malaxeur où les mèches de fibres de verre coupées à la longueur souhaitée (6 à 10 mm) sont aussi ajoutées. Le temps de ce second malaxage est réglé pour permettre l'imprégnation optimale du renfort fibreux et l'obtention d'un mélange homogène. Ce malaxeur est ensuite déchargé par basculement ou par l'intermédiaire d'une vis d'extraction. Ce procédé possède deux principaux inconvénients qui sont (i) la dégradation des mèches et de leurs fibres lors des opérations de malaxage et du passage éventuel de la matière dans la vis d'extraction et (ii) une production discontinue.

- La deuxième classe de procédés s'inspire des procédés d'élaboration des SMC. Son principe est exposé sur la figure 3.1 (b). Il consiste à préparer la pâte en utilisant des techniques similaires à celles exposées ci-dessus. La pâte est ensuite versée sur des rouleaux contrarotatifs entre lesquels les mèches de fibres de verre coupées sont distribuées. L'im-

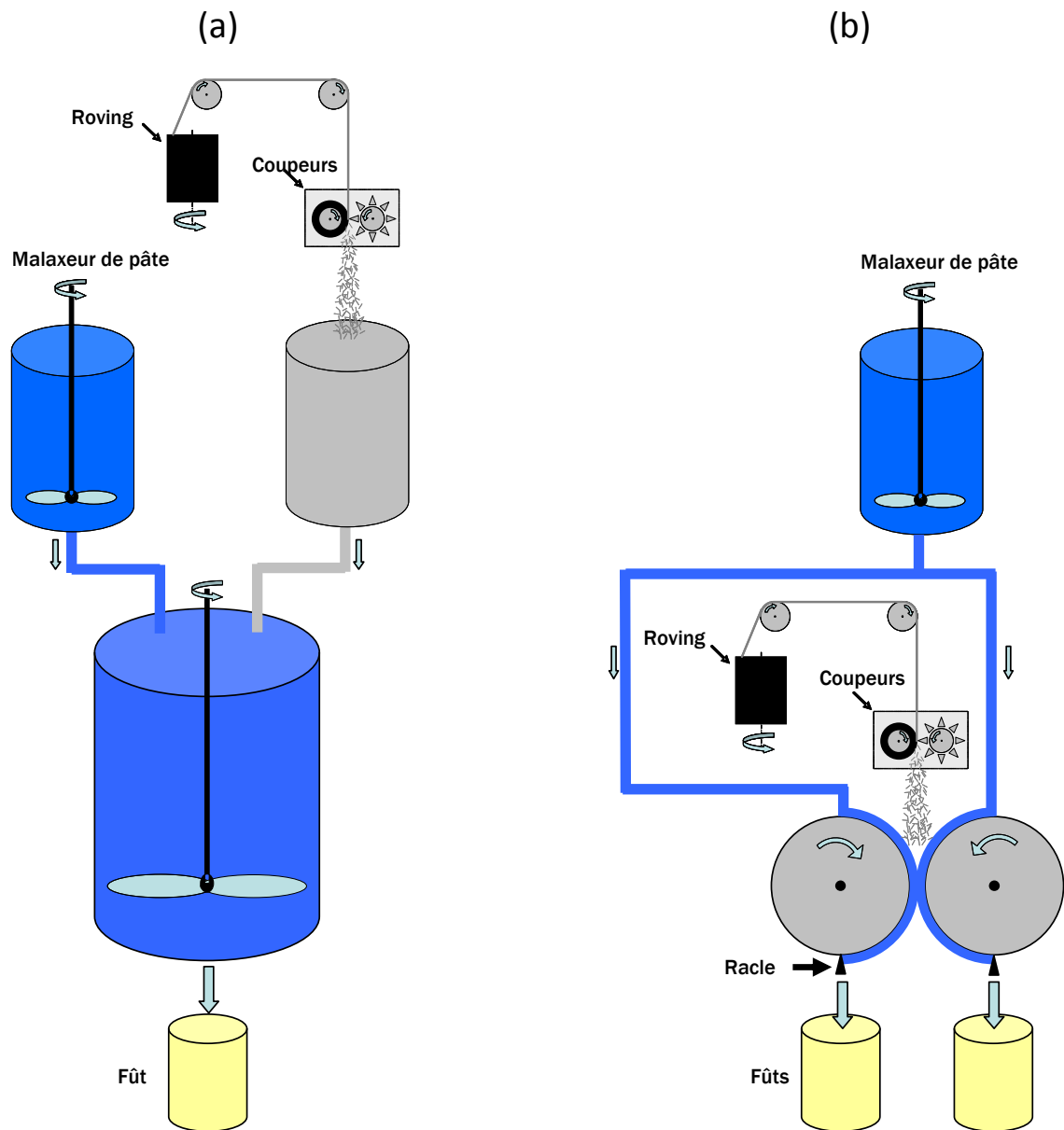


FIGURE 3.1: (a) Schéma de principe du procédé d'élaboration des BMC. (b) Schéma de principe des procédés d'élaboration des AMC et des CIC

prégation des mèches se produit lors de leur passage entre les deux rouleaux. Des racles disposées sous les rouleaux permettent de décoller le mélange qui est recueilli soit dans un dispositif de stockage (généralement des fûts ou des cartons), ce qui est le cas pour le procédé AMC, soit dans une vis d'extraction permettant d'acheminer la matière jusqu'au dispositif de stockage (procédé CIC). Ces procédés permettent la production de matière de façon continue. De plus, ceux-ci dégradent moins les fibres que les premiers procédés présentés ci-dessus et permettent donc l'obtention de composites ayant des longueurs de mèches de fibres de verre pouvant atteindre 50 mm.

Ces deux classes de procédés d'élaboration permettent d'obtenir des matières pratiquement dépourvues de porosité avant leur mise en forme. Ce point constitue un avantage majeur du procédé BMC par rapport au procédé SMC.

3.3 Mise en forme des BMC

Nous allons présenter ici les deux procédés d'injection les plus utilisés dans les industries automobile et électrique pour fabriquer des pièces à base de BMC. Le point commun de ces deux procédés est qu'ils visent tous deux à injecter la matière à grande vitesse sous une pression importante (15 à 18 MPa) dans un moule fermé, chauffé entre 150 et 160°C (cas des résines UP). La forte pression d'injection permet le remplissage de l'empreinte par fluage du compound. Le premier procédé décrit utilise une vis d'injection pour injecter le compound dans le moule. Le deuxième, qui a été développé et breveté par la société Inoplast (Saint-Désirat, France) sous le nom de procédé Inorok, utilise un système de pistons et de tubes pour pousser la matière dans le moule.

- Le cycle d'injection du premier procédé se déroule en quatre phases qui sont représentées sur la figure 3.2 et décrites par *Le* [2008] selon :

1. Le dosage : le BMC est amené dans un système vis-fourreau, une dose de matière est accumulée en tête de vis. Après l'injection, le système vis-fourreau est alors reculé : la buse n'est plus en contact avec le moule chaud pour éviter un échauffement exagéré pouvant entraîner des risques de réticulation au sein du système vis-fourreau. Au cours de cette étape les renforts fibreux subissent une dégradation importante, les mèches sont cassées et un matériau chargé de fibres courtes (de 1 à 6 mm de longueur) est obtenu. Certains procédés utilisent une chambre de pré-dosage de la matière avant le passage de cette dernière dans la vis (procédé CIC).
2. Le remplissage : le BMC remplit le moule en un temps très rapide (quelques secondes). Il est poussé par la vis qui joue alors le rôle de piston.
3. Le compactage : il permet de compenser autant que possible le retrait de réticulation, il est réalisé en imposant une pression au sein de la cavité moulante. Cette pression est imposée par l'intermédiaire de la vis toujours utilisée comme un piston.
4. La cuisson, qui commence en réalité dès la phase de compactage. Durant cette phase, la réaction se poursuit et lorsque le taux de conversion est jugé suffisant la pièce est alors éjectée. Le temps nécessaire pour atteindre une réticulation quasi totale des pièces est de 3 mn environ. Le dosage BMC nécessaire pour la pièce suivante s'effectue pendant le temps de cuisson.

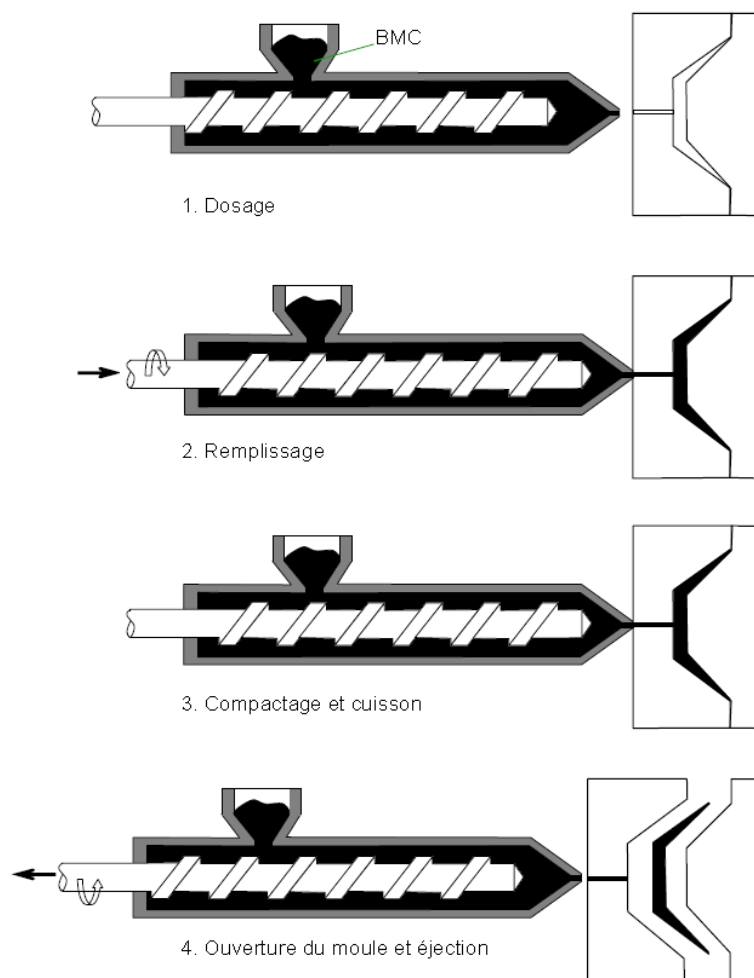


FIGURE 3.2: Schéma de principe du procédé de mise en forme des BMC

- Le principe du deuxième procédé est représenté sur la figure 3.3. Le cycle d'injection est assez comparable au cycle utilisant le système vis-fourreau décrit précédemment. En effet, au cours de la phase de dosage, le compound nécessaire au remplissage du moule est amené du bourreur aux doseurs par l'intermédiaire d'un système de tubes. Le même type de système permet ensuite d'amener la matière des doseurs aux injecteurs qui accomplissent le remplissage du moule. Il est important de signaler que ce procédé pistons-tubes permet de conserver au maximum l'intégrité, par l'absence du passage de la matière au travers de vis dans le cycle de remplissage, des mèches de fibres de verre. Le compactage compensant le retrait est assuré par la presse et par les injecteurs. Le passage de la matière à travers les points d'injection, qui constituent un rétrécissement brusque de la zone d'écoulement de la matière, peut induire une dégradation de l'état du renfort fibreux dans le moule. Enfin, lorsque la réticulation de la pâte est assez avancée, la pièce peut être éjectée.

Ces deux procédés d'injection permettent des cadences plus importantes que celles atteintes par le procédé de moulage par compression des SMC. En revanche, les caractéristiques mécaniques des pièces fabriquées sont généralement moins bonnes que celles obtenues avec le procédé SMC en raison notamment de la dégradation du renfort fibreux,

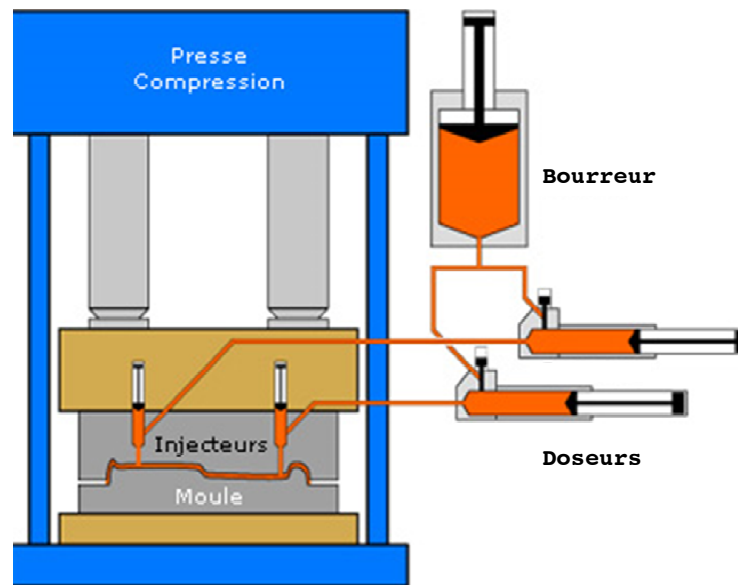


FIGURE 3.3: Schéma de principe de procédé d'élaboration Inorok

mais aussi des hétérogénéités de répartition et de l'orientation très désordonnée des fibres.

3.4 Mécanismes d'écoulement et rhéologie des BMC

Deux études bibliographiques récentes réalisées par *Le* [2008] et *Orgéas et al.* [2008] mettent en évidence le manque d'observations des mécanismes ou cinématiques d'écoulement des BMC dans les moules et la rareté de données fiables sur le comportement rhéologique réel de ces matériaux qui permettraient d'établir des modèles rhéologiques pertinents liant contrainte, déformation et vitesse de déformation...

Il apparaît néanmoins dans une étude de *Lafranche et al.* [2002] que les cinématiques d'écoulement des BMC au cours de leur mise en forme se rapprocheraient de celles des SMC. Ces matériaux suivraient un écoulement de type plutôt bouchon associant déformation élongationnelle et cisaillement dans le plan, loin des parois du moule, du front d'écoulement et hors de zones de rétrécissement comme les nervures, par exemple. Près des parois, le BMC est supposé subir de fortes contraintes de cisaillement [*Gibson and Williamson*, 1985]^a.

Dans les premières études consacrées à la détermination du comportement rhéologique des BMC, il apparaît que deux types de techniques expérimentales ont été utilisés, comme indiqué par *Le* [2008].

- Certains essais rhéologiques ont en effet été réalisés dans des conditions proches du procédé d'injection en utilisant des rhéomètres capillaires, des buses rhéologiques ou des essais de «squeeze flow». Lors de ces essais, la matière est sollicitée de manière hétérogène, ce qui nécessite de supposer une loi de comportement pour pouvoir dépouiller les

a. Dans la suite de ce travail, nous intégrerons ce type d'hypothèses sur l'écoulement des BMC dans le code de simulation éléments finis que nous utiliserons pour simuler les opérations de mise en forme de ces compounds (voir chapitre 9).

résultats comme nous l'avons signalé au chapitre précédent. Ces essais sont mal adaptés à la caractérisation de suspensions, des ségrégations pouvant apparaître et entraîner des oscillations de pression qui perturbent la mesure.

- D'autres auteurs ont utilisé des essais réalisés sur des rhéomètres cône-plan ou des essais de compression simple. Ces essais présentent des conditions d'écoulement assez éloignées de celles rencontrées lors de l'injection de pièces industrielles. Toutefois, ce sont des essais homogènes qui ne nécessitent pas de connaître au préalable la loi d'écoulement du matériau testé. Malheureusement, le rhéomètre cône-plan présente l'inconvénient de ne pas être bien adapté pour réaliser des essais sur des suspensions fibreuses. En effet comme nous l'avons vu ci-dessus des problèmes de ségrégation, ainsi qu'une taille d'échantillon testé trop petite et non représentative du matériau peuvent fausser les mesures effectuées.

Plusieurs facteurs tels que la vitesse de déformation, la température, le taux et l'orientation des fibres, tous influençant de manière significative le comportement rhéologique des BMC, ont néanmoins pu être dégagés grâce à ces études. Les BMC apparaissent ainsi comme des matériaux rhéofluidifiants dont les viscosités mesurées en modes de déformation élongationnelle ou cisailante sont des lois puissance de la vitesse de déformation, voir par exemple *Gibson and Williamson* [1985]; *Blanc et al.* [1992]; *Kenny and Opalicki* [1996]. De plus, les viscosités mesurées diminuent lorsque la température augmente. Leur évolution suit des lois de type Arrhenius de la température. Les viscosités mesurées augmentent lorsque le taux de fibres s'accroît. L'indice de sensibilité à la vitesse de déformation des lois puissance n est de l'ordre de 0.5 et 0.6 pour des taux de fibres massiques de 15 et 20 %, respectivement (longueur des fibres de 6 mm et vitesse de déformation de 1 à 100 s⁻¹). La consistance des lois puissance varie entre 2.10³ et 17.10³ Pa.s ^{n} , elle diminue lorsque le taux de fibres diminue [*Owen and Whybrew*, 1976]. Plusieurs auteurs soulignent enfin l'importance de la microstructure fibreuse sur le comportement rhéologique du BMC, par exemple *Ménio* [2000]. *Blanc* [1988] signale qu'il est important de prendre en compte, dans le dépouillement des essais, l'orientation des fibres.

Les données concernant le matériau testé (influence du taux de fibres, de la longueur, de la taille des échantillons) ou les conditions expérimentales (taux de cisaillement, température des essais, mode de préparation des échantillons) présentées dans ces études sont malheureusement souvent incomplètes. Il y a particulièrement un manque de précision sur la géométrie des renforts dans les BMC testés. *Ménio* [2000] indique par exemple que le renfort présent dans la pièce injectée n'a pas la même géométrie que celui initialement introduit dans le compound lors de sa fabrication, ceci en raison des opérations de malaxage et d'acheminement de la matière (passage à l'intérieur de la vis d'injection) qui cassent les mèches de fibres.

Suite à ces constats sur les déficiences des précédentes études expérimentales, *Orgéas et al.* [2008] ont réalisé plus récemment un nombre important d'expériences de caractérisation de la rhéologie des BMC en utilisant des essais de compression simple lubrifiée, identiques, dans leur mise en œuvre, à ceux réalisés pour caractériser les SMC (voir chapitre précédent). Une attention particulière a été portée au prélèvement du BMC testé. Celui-ci a en effet été pris en sortie de buse d'injection après être passé au travers d'une vis d'injection. Une procédure spécifique a par ailleurs été systématiquement suivie pour élaborer les échantillons utilisés lors des essais. Ces essais ont permis de mettre en exergue

l'influence de la fraction de fibres, la granulométrie des charges minérales, la vitesse de déformation ainsi que de la déformation et de son histoire sur le comportement rhéologique des BMC. L'ensemble de ces données a permis de montrer que le comportement peut être considéré comme étant viscoélastique, non-linéaire et que le BMC s'écroutit également au cours de sa déformation. Sur la base de ces essais, un modèle monodimensionnel de comportement reproduisant ces observations, prenant en compte l'influence de la température, a pu être proposé. Ce modèle n'est malheureusement que monodimensionnel et ne peut donc pas être implanté tel quel dans un code numérique de simulation des opérations de remplissage des moules.

3.5 Conclusion

La caractérisation de la rhéologie des compounds BMC s'avère extrêmement complexe. Dans cette partie, nous avons présenté les différents dispositifs qui ont été utilisés jusqu'à présent pour caractériser la rhéologie des BMC, ainsi que leurs avantages et désavantages. Dans la plupart des études réalisées, les cinématiques d'essais utilisés ne sont pas homogènes (ou si elles le sont, elles ne sont pas adaptées à la nature spécifique du renfort fibreux des BMC) ce qui oblige à présupposer des modèles de comportement rhéologique afin de pouvoir dépouiller les essais. Elle a montré cependant que plusieurs facteurs tels que le taux de fibres, la vitesse de déformation, la température et l'orientation des fibres ont une forte influence. Toutefois, les données disponibles ne sont pas exhaustives ! Il y a un manque général de données expérimentales sur l'influence de paramètres tels que la géométrie des fibres, la nature des charges, leur granulométrie, *etc.* sur le comportement rhéologique des BMC. Par ailleurs, il y a une multitude de BMC différents. Est-ce que la méthode présentée par *Orgéas et al.* [2008] permet de tester ces diverses sortes de BMC ? Quelle est la dispersion des résultats expérimentaux ? Est-il possible de détecter des variations de composition, faibles, et leurs effets sur la rhéologie ? Nous allons essayer dans la suite de répondre à quelques-unes de ces interrogations.

Notons aussi que les modes réels d'écoulement dans le moule ne sont pas suffisamment bien connus ainsi que les interactions entre les surfaces du moule et le compound BMC.

Vu cette situation et à la suite de l'étude entamée par *Le* [2008], nous allons essayer au chapitre 9, d'améliorer les méthodes d'essais rhéologiques utilisables pour les BMC et de proposer un modèle rhéologique tridimensionnel écrit sous une forme tensorielle. Celui-ci sera implanté dans le code éléments finis développé au 3SR. Ses prévisions seront confrontées à des mesures réalisées dans le cas d'écoulements «complexes».

Deuxième partie

Matériaux et outils rhéologiques

Nous présentons, dans ce chapitre, les différents matériaux industriels et les systèmes modèles que nous avons utilisés dans ce travail.

Sommaire

4.1	Introduction	57
4.2	Sheet Molding Compound Low Profile 610 (SMC LP610)	58
4.2.1	Formulations étudiées	58
4.2.2	Variabilité microstructurale d'un SMC après élaboration : cas du SMC 7	62
4.3	Compounds de la famille des BMC	65
4.3.1	Advanced Molding Compound (AMC)	65
4.3.2	BMC prélevé en sortie de buse d'injection	66
4.4	Suspensions de mèches de fibres de verre modèles	68
4.4.1	Matrice	68
4.4.2	Renfort fibreux	69
4.4.3	Élaboration des suspensions modèles	69

4.1 Introduction

Divers compounds industriels SMC et BMC ainsi que des suspensions modèles de fibres concentrées, spécialement élaborées, ont été utilisés au cours de ce travail.

- Des SMC produits par les partenaires industriels du projet MOC et présentant des variations autour des quantités d'une composition de référence ont permis d'affiner les méthodologies de préparation des échantillons et d'utilisation des outils disponibles au laboratoire 3SR, dans l'optique de proposer des «procédures» permettant aux industriels d'effectuer des opérations de contrôle matière, ainsi que de mieux comprendre l'influence de paramètres matériau et procédé sur la rhéologie de ces compounds. Les SMC ont également été choisis pour développer le nouvel outil de caractérisation rhéologique évoqué

précédemment et d'examiner les phénomènes de compressibilité et de frottements moule-matière. Nous montrerons plus loin que réaliser des essais rhéologiques sur des matériaux tels que les BMC induit des problèmes plus complexes que ceux rencontrés dans le cas des SMC : des procédures de prélèvement et de préparation des échantillons bien spécifiques doivent en effet être adaptées pour ces compounds. Celles-ci ont été développées et testées pour deux types de matériaux de la famille des BMC.

- Ces matériaux industriels peuvent présenter des propriétés microstructurales, par exemple leur masse volumique, très hétérogènes et comportent par ailleurs un nombre important de constituants. De plus, ils sont opaques. Tout ceci rend très difficile la compréhension et l'examen de leurs micro-mécanismes de déformation. Pour progresser néanmoins dans leur caractérisation, nous avons préféré utiliser une suspension de fibres concentrée modèle dont l'architecture fibreuse mime celle des SMC, tout en présentant des variations de fraction volumique et d'orientation des fibres plus larges que celles disponibles dans les matériaux industriels.

4.2 Sheet Molding Compound Low Profile 610 (SMC LP610)

4.2.1 Formulations étudiées

Plusieurs SMC ont été étudiés au cours de ce travail. Ils ont tous été fournis par la société Mixt Composites Recyclables (MCR, Tournon-sur-Rhône, France). Ce sont des SMC «Low Profile» dans lesquels les agents anti-retrait sont des polyacétates de vinyle (PVAc). La composition détaillée de ces SMC ne nous a pas été fournie par leur fabricant. Nous disposons d'un SMC LP610 dit de **référence** pour lequel nous donnons les informations sur sa composition que nous avons à notre disposition dans le tableau 4.1. La figure 4.1 montre des micrographies à différentes échelles des mèches de fibres de verre formant le renfort fibreux du SMC LP610. Ces mèches sont composées d'environ 600 fibres de verre d'un diamètre de 20 μm . Elles ont une section droite pouvant être considérée en première approximation comme elliptique et dont les dimensions du grand axe moyen et du petit axe moyen sont respectivement égales à 0.5 mm et 0.1 mm (*cf.* figure 4.1). Leur longueur est de 25 mm. Ces mèches ont été extraites de bobines de roving ayant une masse linéique de 2200 $\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$. La fraction massique de mèches de fibres de verre dans les SMC fournis est de 25 % (*cf.* tableau 4.1) ce qui correspond à une fraction volumique de 18.8 %.

Juste après leur élaboration, les rouleaux de SMC sont généralement stockés durant quatre à six jours dans une chambre chaude à l'intérieur de laquelle la température est comprise entre 24 et 26°C pour que leur mûrissement soit optimum. Ensuite, ils sont transférés dans une chambre froide où la température est maintenue entre 15 et 17°C jusqu'à ce qu'ils soient mis en forme, ce qui peut avoir lieu jusqu'à 28 jours après leur entrée dans cette chambre.

Tous les autres SMC utilisés ont été fabriqués sur une ligne de production pilote du département recherche et innovation de l'entreprise MCR. Ces SMC présentent des variations de composition autour des valeurs du SMC de référence. Ils nous ont été livrés sous la forme de rouleaux ayant une largeur de 0.4 m et pesant de 25 à 50 kg. Ils comportent un renfort fibreux du même type que celui utilisé dans le SMC de référence et ont subi le même mûrissement. Les différentes formulations testées sont décrites dans les tableaux

Composants	Pourcentage massique (%)
Polyesters insaturés	
Stéarate de calcium	
Polyacétate de vinyle (PVAc)	26
Oxyde de magnésium (MgO)	
Péroxydes	
Carbonate de calcium (CaCO_3)	49
Mèches de fibres de verre	25
Total : 100	

TABLE 4.1: Formulation du SMC LP610 de référence

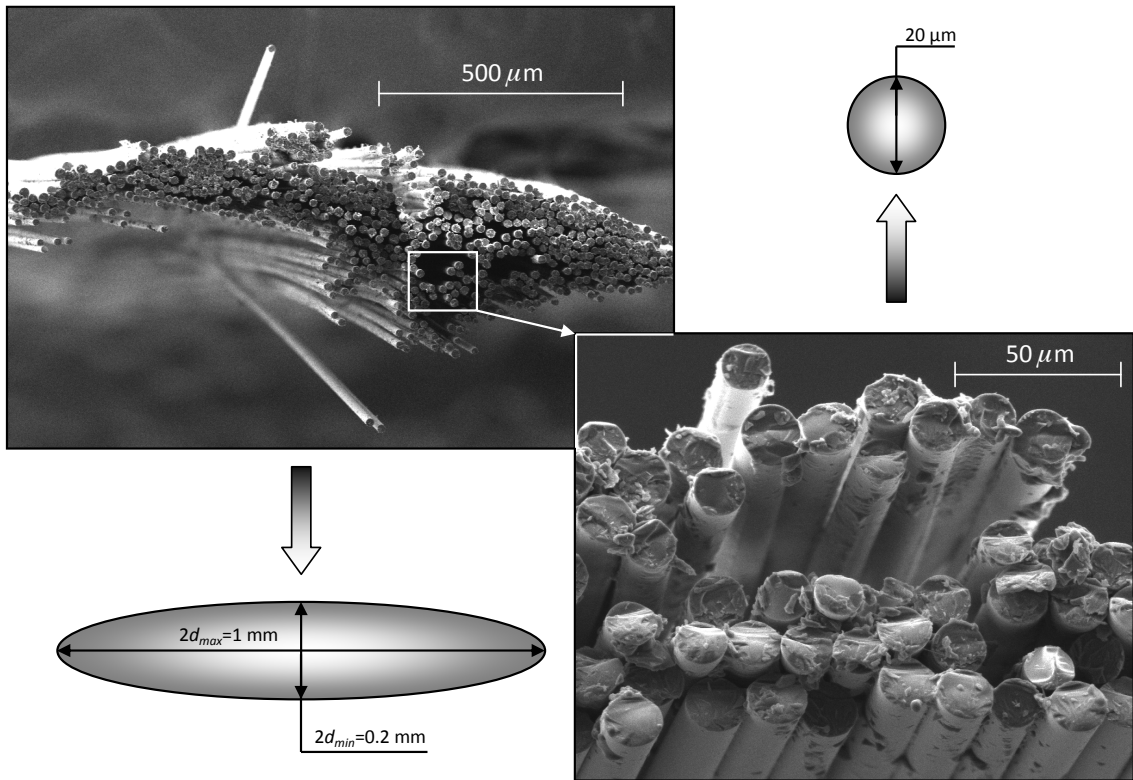


FIGURE 4.1: Images MEB (Grenoble INP-Pagora) d'une mèche de fibres de verre utilisée comme renfort dans les SMC LP610

4.2 et 4.3. On peut distinguer deux catégories de matériaux.

1 - La première catégorie concerne des SMC, notés 2 à 5, comportant des constituants dont les quantités varient faiblement autour des valeurs du SMC de référence, voir tableau (4.2). Ces variations de formulation sont les plus faibles pouvant être réalisées par le fabricant au cours de l'élaboration des SMC. Elles sont généralement dictées par la sensibilité des dispositifs de dosage des différents constituants utilisés par le fabricant. Le but de l'utilisation de ces matériaux est essentiellement de tester la sensibilité des méthodes d'essais proposées dans la suite de ce travail à détecter de faibles variations de composition

dans les compounds.

Les SMC 2 et 3 ont des formulations qui visent respectivement à favoriser ou non l'écoulement de la matière dans le moule. Dans ce but, les variations de composition imposées portent sur les quantités de charges minérales, d'agents épaississants et de taux de mèches de fibres de verre.

Quant au SMC 4, sa formulation vise à ralentir la réticulation de la pâte SMC, à l'inverse du SMC 5 où les variations imposées de formulation devraient accélérer ce phénomène. Les variations de composition de ces deux formulations affectent les quantités de résine polyester et de charges minérales. Dans le cadre de ce travail, nous examinerons si ces variations peuvent avoir une influence sur la rhéologie de ces compounds.

Pâte mère				
Composants	SMC 2	SMC 3	SMC 4	SMC 5
Résine polyester	-	-	(VR-2)%	(VR+2)%
Catalyseurs	-	-	(VR-2)%	(VR+2)%
Inhibiteurs	-	-	(VR+2)%	(VR-2)%
Magnésie	(VR-1.5)%	(VR+1.5)%	-	-
Charges	(VR-2)%	(VR+2)%	(VR+2)%	(VR-2)%
Type de charges	A	A	A	A

SMC				
Composants	SMC 2	SMC 3	SMC 4	SMC 5
Pâte mère	(VR+1)%	(VR-1)%	-	-
Verre	(VR-1)%	(VR+1)%	-	-

TABLE 4.2: Première catégorie de formulations testées (VR = Valeur dans la formulation du SMC LP610 de référence)

2 - La deuxième catégorie concerne des SMC pour lesquels les variations imposées à la formulation par rapport à celle de référence sont importantes (tableau 4.3).

Dans le SMC 6, les charges de type A utilisées dans le compound de référence ont été remplacées par des charges de type B. Les granulométries des charges A et B, obtenues par granulométrie laser (Malvern Master sizer X, Grenoble-INP Pagora) sont exposées sur le graphique de la figure 4.2. Elles ont toutes deux des diamètres de particules moyens compris entre 5 et 6 μm . La distribution de la taille des charges de type A, comprise entre 0.03 et 17 μm , est beaucoup plus reserrée que celle des charges de type B, comprise entre 0.03 et 32 μm .

Dans le SMC 7, la fraction volumique de mèches de fibres de verre a été réduite par rapport à celle du SMC de référence. La fraction volumique de mèches est un paramètre matériau très influant sur la réponse rhéologique des SMC (*cf.* chapitre 2) : plus celle-ci est importante, plus les efforts nécessaires pour provoquer l'écoulement du compound sont importants. Dans le SMC 7, la fraction volumique de mèches de fibres de verre est seulement égale à 10.8 % au lieu de 18.8 % dans le SMC de référence. Cette diminution de la fraction volumique de mèches du SMC 7 a été guidée par la capacité maximale (100 kN) des presses disponibles qui limite malheureusement la taille des échantillons (jusqu'à 200

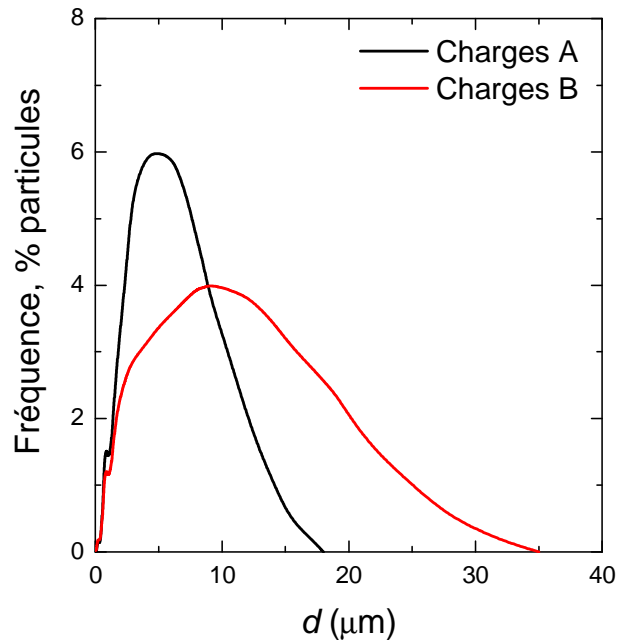


FIGURE 4.2: Granulométries des charges de type A et B utilisées dans les SMC (Malvern Master sizer X, Grenoble-INP Pagora)

mm de diamètre) pouvant être testés.

Notons également qu'un autre intérêt de ces deux dernières formulations est que, contrairement aux SMC 2 à 5, un seul paramètre matériau varie. Ce point permet donc d'analyser plus facilement l'influence de ces deux paramètres sur le comportement rhéologique du SMC LP610 (*cf.* chapitre 8).

Pâte mère		
Composants	SMC 6	SMC 7
Résine Polyester	-	-
Catalyseurs	-	-
Inhibiteurs	-	-
Magnésie	-	-
Charges	-	-
Type de charges	B	A

SMC		
Composants	SMC 6	SMC 7
Pâte mère	-	(VR+10)%
Verre	-	(VR-10)%

TABLE 4.3: Deuxième catégorie de formulations de SMC testées (VR = Valeur dans la formulation du SMC LP610 de référence)

4.2.2 Variabilité microstructurale d'un SMC après élaboration : cas du SMC 7

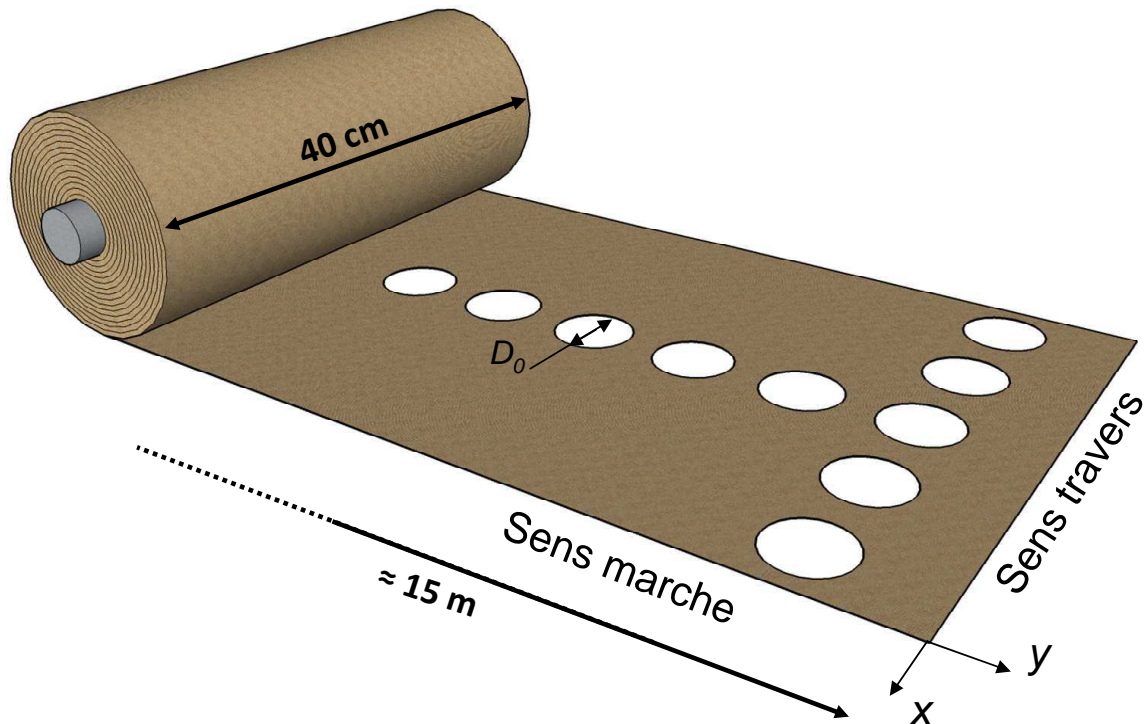


FIGURE 4.3: Illustration des zones de prélèvement des échantillons dans les rouleaux de SMC 7

Dans le but d'analyser les hétérogénéités dans la microstructure des feuilles de SMC après élaboration, des prélèvements d'échantillons dans le sens marche et le sens travers de deux rouleaux de SMC 7 ont été effectués (schéma de la figure 4.3). Dans le sens travers, des échantillons d'un diamètre D_0 égal à 55 ou 70 mm ont été prélevés tandis que des échantillons d'un diamètre de 150 ou 200 mm l'ont été selon le sens marche. Le diamètre D_0 , l'épaisseur e_0 et la masse de ces échantillons m_0 ont ensuite été mesurés ce qui a permis de calculer leur grammage $W_0 = 4m_0/(\pi D_0^2)$ ainsi que leur masse volumique apparente $\rho_0 = W_0/e_0$.

Notons qu'il est délicat de mesurer l'épaisseur d'une feuille de SMC. Pour illustrer cette difficulté, la figure 4.4 montre une topographie de la surface d'une feuille de SMC obtenue sur une surface de $7 \times 6 \text{ mm}^2$ à partir d'un appareil d'analyse optique de marque Alicona (Grenoble INP-Pagora). Cette mesure révèle des vaguelettes d'une hauteur maximale de $400 \mu\text{m}$ formées à la surface des feuilles de SMC dont l'origine est certainement liée à l'opération de calandrage lors de l'étape d'imprégnation (*cf.* chapitre 1). Ainsi, nous avons choisi de mesurer l'épaisseur des feuilles de SMC en réalisant cinq mesures par échantillon avec un pied à coulisse. La moyenne de ces mesures a été retenue et correspond certainement à une épaisseur mesurée sur la crête des vaguelettes. Ce protocole de mesure a été utilisé pour chacun des échantillons et nous a permis d'analyser l'erreur relative sur l'épaisseur des feuilles SMC.

La figure 4.5 montre les évolutions de l'épaisseur (graphiques a et b), du grammage

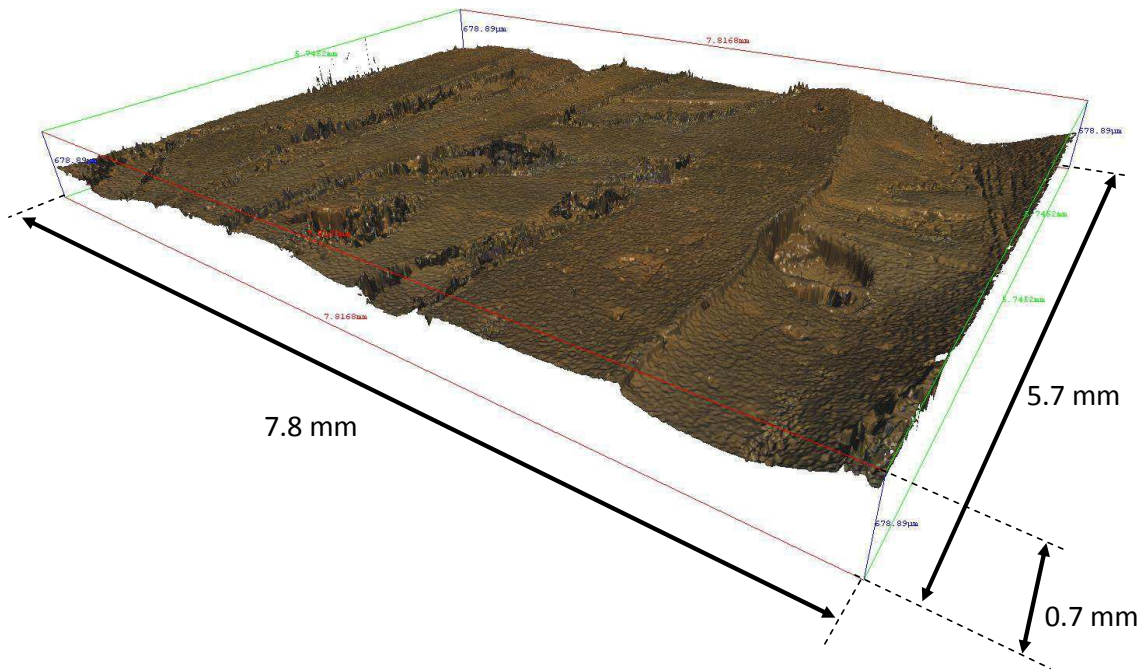


FIGURE 4.4: Topographie de surface d'un échantillon prélevé à la surface d'une feuille SMC 7

(graphiques c et d) et de la masse volumique apparente (graphiques e et f) des échantillons découpés dans les sens travers, suivant x , et dans le sens marche, suivant y . Une forte dispersion des mesures est visible sur ces graphiques, en particulier sur les bords des rouleaux, c'est-à-dire pour $x \notin [0.1, 0.3]$, ainsi que sur la fin du rouleau numéro 1, c'est-à-dire pour $y > 10.5$ m. Le tableau 4.4 expose les dispersions maximales autour des valeurs moyennes de l'épaisseur, 1.59 mm, du grammage, 2900 g.m^{-2} , et de la masse volumique apparente, 1840 kg.m^{-3} , des échantillons prélevés dans le sens marche et dans le sens travers.

Les variations observées sur l'épaisseur, le grammage et la masse volumique apparente ont sans doute pour origine le procédé d'élaboration des SMC. Au cours de ce dernier, de nombreux problèmes (*cf.* chapitre 1) peuvent se poser : répartition non uniforme des mèches de fibres de verre, création de porosité, écoulement de la pâte sur les bords des rouleaux, réarrangement locaux des mèches lors du calandrage. La chute brutale de ces trois quantités sur la fin du rouleau numéro 1 peut directement être liée au conditionnement en rouleau du SMC. En effet, à la fin ou au centre des rouleaux, les flans peuvent fluer sous le poids des couches supérieures avant que le mûrissement de la pâte soit efficace (*cf.* chapitre 1).

Au vu de ce constat, les échantillons destinés aux études rhéologiques qui suivent, ont été prélevés dans la zone centrale du sens travers des rouleaux de SMC. Cette zone, définie comme la zone utile, permet de garantir une «relative» homogénéité des échantillons. Elle correspond à la zone hachurée sur les graphiques de la figure 4.5 et elle est définie pour $x \in [0.1, 0.3]$ et $y \in [0, 10.5]$. À l'intérieur de cette zone, la dispersion maximale

obtenue est inférieure à 10 % (cf. tableau 4.4). Les prélèvements des échantillons dans le

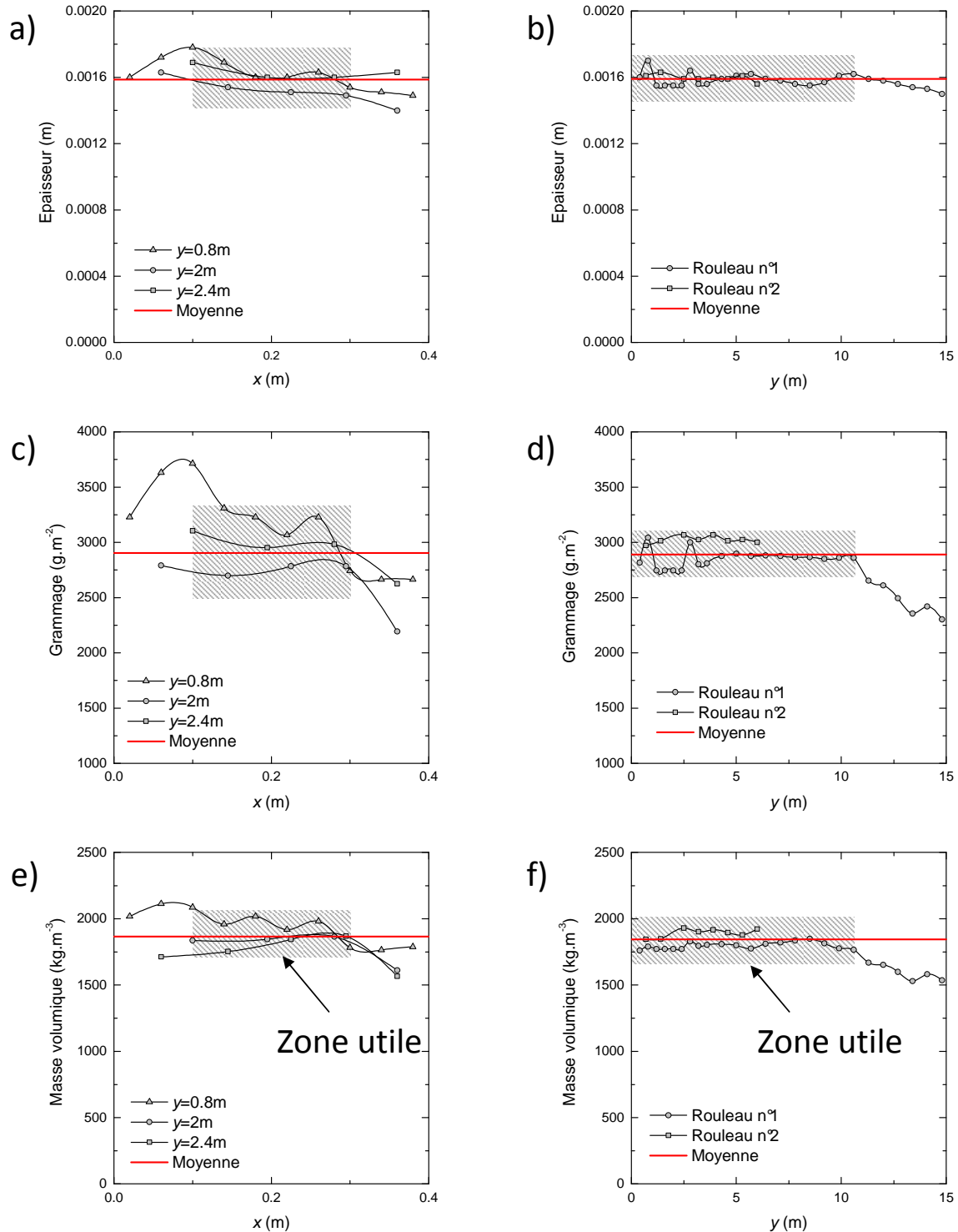


FIGURE 4.5: Évolutions de l'épaisseur (a) et b)), du grammage (c) et d)) et de la masse volumique apparente (e) et f)) des échantillons prélevés dans les sens travers (suivant x) et marche (suivant y) des rouleaux de SMC 7

sens marche ont été effectués dans la zone utile du sens travers des rouleaux disponibles. Ceci permet d'expliquer l'obtention d'une variabilité du SMC 7 plus faible (tableau 4.4) dans le sens marche que dans le sens travers.

Sens Marche			
	Épaisseur	Grammage	Masse volumique apparente
Tous les échantillons	$\pm 6\%$	$\pm 12\%$	$\pm 9\%$
Zone utile	$\pm 5\%$	$\pm 5\%$	$\pm 2.5\%$
Sens Travers			
	Épaisseur	Grammage	Masse volumique apparente
Tous les échantillons	$\pm 12\%$	$\pm 26\%$	$\pm 15\%$
Zone utile	$\pm 6\%$	$\pm 10\%$	$\pm 7\%$

TABLE 4.4: Dispersion maximale autour de la moyenne de l'épaisseur, du grammage et de la masse volumique apparente des échantillons prélevés dans le sens marche et dans le sens travers des rouleaux.

4.3 Compounds de la famille des BMC

Deux types de compounds de la famille des BMC ont été utilisés dans cette étude : un «Advanced Molding Compound» (AMC) et un BMC classique prélevé en sortie de buse de vis d'injection.

4.3.1 Advanced Molding Compound (AMC)

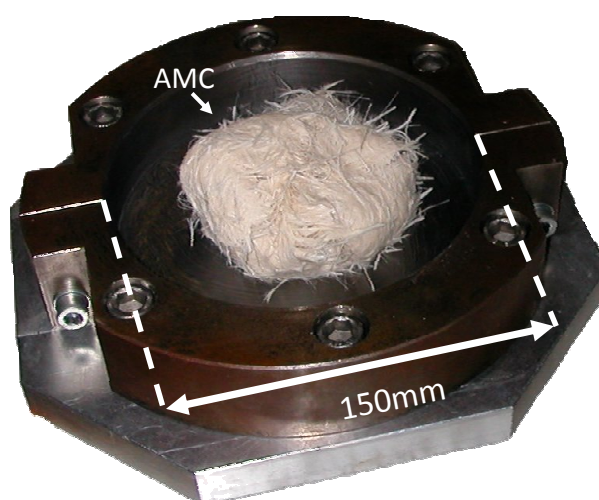


FIGURE 4.6: Photographie d'un échantillon d'AMC

L'AMC testé nous a été fourni par la société Mixt Composites Recyclables (MCR, Tournon-sur-Rhône, France). C'est un matériau généralement injecté par le procédé Inorok

illustré au chapitre précédent. La composition des AMC testés est pratiquement identique à celle du SMC LP610 de référence présenté ci-dessus, mais sans agents épaississants (MgO) et avec 1% en masse de charges en moins. Une seule formulation de cette matière a été utilisée. L'architecture fibreuse de ces matériaux est très désordonnée avant leur mise en forme, comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.6, ce qui pose un problème majeur pour la mise au point de méthodologies et de procédures d'essais rhéologiques comme nous le verrons dans la suite.

4.3.2 BMC prélevé en sortie de buse d'injection

Composants	Pourcentage massique (%)
Résine polyester orthophtalique	35.25
Stéarate de zinc	2.65
Agent de moulage	8.80
Charges (Al_2O_3)	53.30

TABLE 4.5: Formulation de la pâte mère du BMC prélevé en sortie de buse de vis d'injection

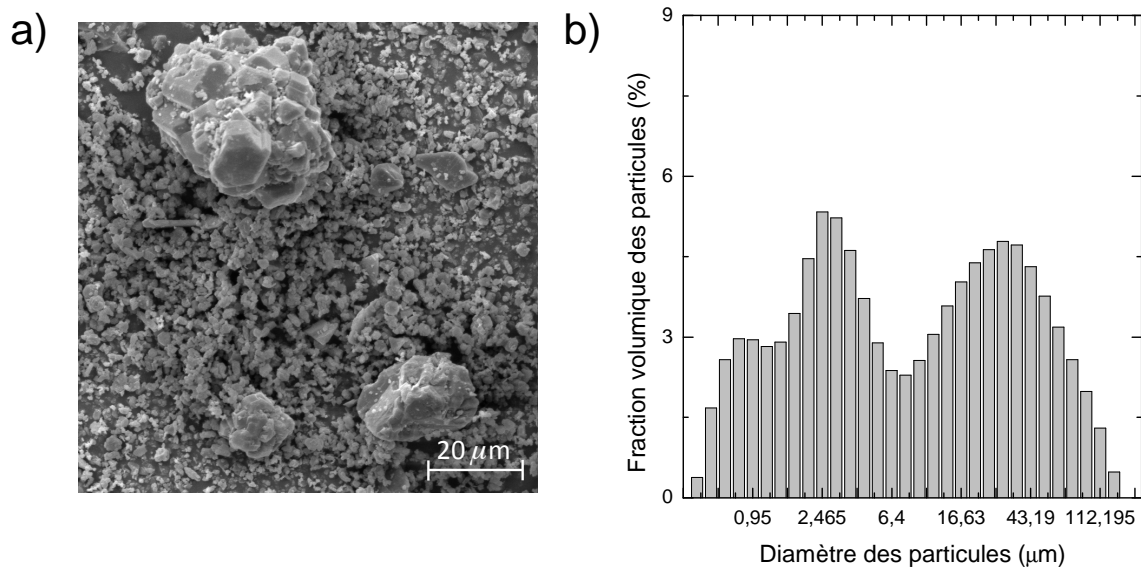


FIGURE 4.7: Images MEB (a) et distribution de la taille des particules obtenue grâce au granulomètre “Malvern Master Sizer X” (Grenoble INP-Pagora) (b) des charges de Al_2O_3

Les BMC sont généralement injectés par l'intermédiaire d'un système vis-fourreau (voir chapitre 3). Le passage au travers de la vis d'injection est supposé endommager fortement le renfort fibreuse des BMC. Il nous a ainsi paru essentiel d'étudier des compounds BMC dont l'état de l'architecture fibreuse se rapproche de celui réel lors de leur mise en forme afin d'identifier des paramètres rhéologiques pertinents et de simuler leur écoulement dans les moules (*cf.* chapitre 9).

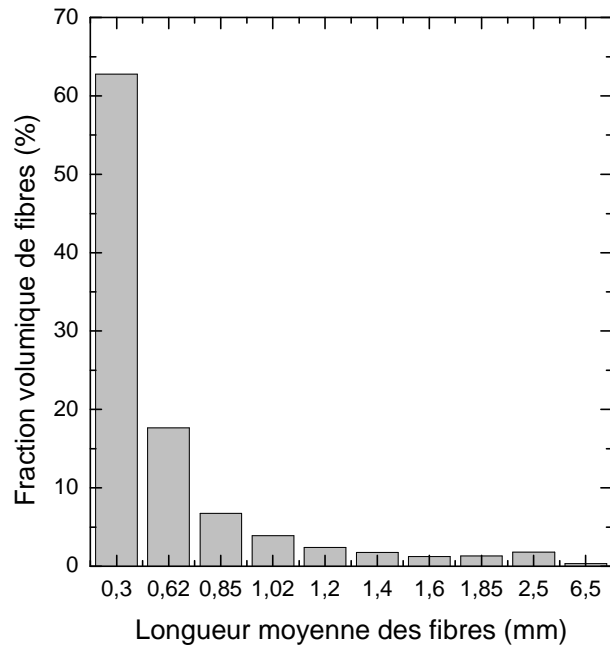


FIGURE 4.8: Distribution de la longueur des fibres de verre dans le BMC prélevé à la sortie d'une buse d'injection d'un système vis-fourreau (Morfi LB-01, TechPap, Grenoble-INP Pagora)

Nous avons donc choisi d'étudier un BMC prélevé en sortie de buse d'injection d'un système vis-fourreau. Le matériau utilisé a été fabriqué par Compositec (Chambéry, France). La composition de sa pâte mère est décrite dans le tableau 4.5. Ce BMC étant destiné à des applications dans le secteur des composants électriques, sa pâte comporte des charges d'alumine Al_2O_3 en très forte concentration, dont l'aspect et la granulométrie sont exposés sur la figure 4.7. Ce BMC est composé de 20 % en masse de mèches fibres de verre formées de 200 fibres d'un diamètre de $13.7 \mu\text{m}$ et d'une longueur initiale de 6 mm. Après son élaboration, il a été passé dans un système d'injection. Lors du passage dans la vis d'injection, les mèches de fibres de verre se sont fortement désagrégées en monofilaments dont la longueur n'est plus uniforme. La distribution des longueurs de ces monofilaments a été étudiée au moyen d'un dispositif automatique d'analyse (Morfi LB-01, TechPap, Grenoble-INP) des caractéristiques morphologiques de renforts fibreux, développé à l'origine pour répondre aux besoins de l'industrie papetière. L'obtention de la distribution de la taille des fibres présentes dans le BMC étudié n'est cependant pas immédiate. Dans un premier temps, des échantillons de BMC doivent être calcinés afin d'obtenir un mélange de fibres et de charges d'alumine. Les charges d'alumine sont ensuite attaquées par une solution d'acide chlorhydrique sous ultra-sons, ce qui permet d'obtenir un mat sec de fibres après filtration et séchage. Les fibres sont ensuite remises en suspension à une très faible concentration dans l'eau. La suspension est versée dans l'appareil Morfi. Ce système est composé d'une caméra et d'un logiciel d'analyses d'images qui permettent de mesurer automatiquement les caractéristiques morphologiques des fibres en suspension. L'appareil fournit des données statistiques pour une population de 5000 fibres. La figure 4.8 expose

la distribution des longueurs des monofilaments qui couvre un intervalle compris entre 0.1 et 6 mm pour une valeur moyenne de 0.5 mm. Il apparaît ainsi que les fibres ont subi une réduction de longueur considérable par rapport à la valeur initiale de 6 mm.

4.4 Suspensions de mèches de fibres de verre modèles

Les suspensions de fibres concentrées modèles utilisées dans ce travail (*cf.* chapitre 11) mimant comportements et microstructures des SMC sont formées d'une matrice polymère thermoplastique transparente dans laquelle sont imprégnées des mèches de fibres de verre. Le protocole d'élaboration de ces composites a été développé par Dumont puis Vassal à partir d'une collaboration entre le laboratoire 3SR et le laboratoire LTC (EPFL, Suisse) [Dumont *et al.*, 2007b; Vassal, 2007]. Ces matériaux ont été utilisés dans le cadre d'études visant à comprendre les mécanismes rhéologiques aux échelles macroscopiques (essais de compression simple) et microscopiques (essais d'extraction de mèches continues). Dans la suite de cette section, les différents constituants entrant dans la composition ainsi que les différents protocoles d'élaboration de ces matériaux sont présentés.

4.4.1 Matrice

Un gel de paraffine Versagel (Penreco) a été utilisé pour former la matrice des suspensions de mèches de fibres de verre modèles. À une température de 120°C, la viscosité de ce gel est très faible (≈ 1 Pa.s), ce qui permet une bonne imprégnation du renfort fibreux au cours de l'élaboration des échantillons. À température ambiante, ce gel est solide, ce qui rend les échantillons facilement manipulables avant les essais et permet de figer la microstructure. À une température de 50°C, il a des caractéristiques rhéologiques proches de celles des matrices des SMC industriels. Le gel est par ailleurs transparent ce qui rend possible la visualisation des mèches de fibres de verre au travers de la matrice.

Le comportement rhéologique du gel de paraffine a été déterminé à l'aide d'un rhéomètre cône-plan (Anton Paar, Physica MCR301), dans des conditions isothermes à une température de 50°C, pour une gamme de vitesses de cisaillement comprises entre 10^{-3} s $^{-1}$ et 10 s $^{-1}$. La figure 4.9 montre l'évolution de la viscosité μ du gel de paraffine en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. La viscosité de ce gel suit une loi de Carreau (équation 4.1). Elle a un comportement quasi newtonien pour les faibles vitesses de cisaillement, c'est-à-dire inférieures à 10^{-2} s $^{-1}$ et un comportement non-newtonien rhéofluidifiant pour les vitesses de cisaillement élevées. La loi de Carreau a la forme suivante :

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^2 \right)^{\frac{n-1}{2}} \quad (4.1)$$

avec μ_0 la viscosité à faible vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}_c$ la vitesse de cisaillement de changement de régime et n la sensibilité à la vitesse de cisaillement. Les paramètres de cette loi ont été directement identifiés à partir des essais. Ils sont respectivement égaux à 27000 Pa.s, 0.015 s $^{-1}$ et 0.4.

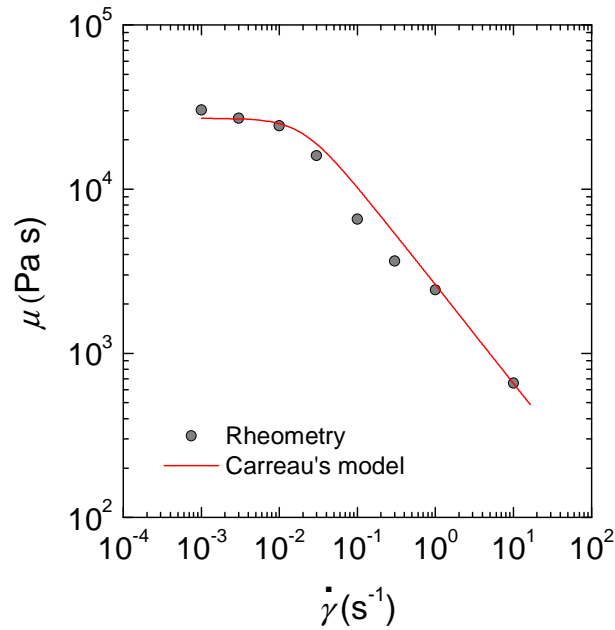


FIGURE 4.9: Comportement rhéologique du gel de paraffine en condition isotherme à 50°C obtenu à l'aide d'un rhéomètre cône-plan (Anton Paar, Physica MCR301, Grenoble-INP Pagora)

4.4.2 Renfort fibreux

Le renfort fibreux des suspensions modèles est formé de mèches fournies par la société Owens Corning Vetrotex (OCV, Chambéry, France). Elles sont identiques aux mèches utilisées dans les SMC LP610 présentées précédemment (paragraphe 4.2 figure 4.1). À notre demande, le fabricant a coloré dans la masse 10 % des mèches fournies avant ensimage. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.10 (c), cette coloration permet d'identifier les mèches à travers la matrice transparente. Elles peuvent donc servir de marqueurs pour quantifier l'orientation de la microstructure des échantillons à partir de photographies de ces derniers [Vassal, 2007; Dumont *et al.*, 2007b]. Notons que les mèches de fibres de verre utilisées ici diffèrent de celles de Dumont *et al.* [2007b] et Vassal [2007] par leur rapport d'élanement (défini comme le rapport de la longueur des mèches divisée par la taille caractéristique définie par $2\sqrt{d_{min}d_{max}}$, où d_{min} est le petit axe et d_{max} le grand axe, de leur section droite vue comme elliptique) de 27 contre 69 pour celles utilisées par Dumont et Vassal.

4.4.3 Élaboration des suspensions modèles

L'élaboration des échantillons de suspensions modèles se divise en deux parties qui sont schématisées sur la figure 4.10.

- La première partie consiste à fabriquer des pré-imprégnés constitués d'un mat de mèches de fibres de verre imbibé par le gel de paraffine. Pour cela, le dispositif expérimental ainsi que le protocole développé dans Dumont *et al.* [2007b] puis dans Vassal [2007] ont été utilisés ce qui permet d'obtenir des échantillons dont le renfort fibreux a une orientation

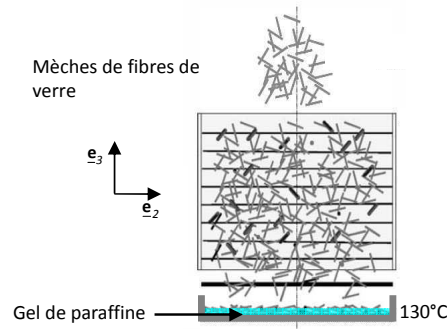
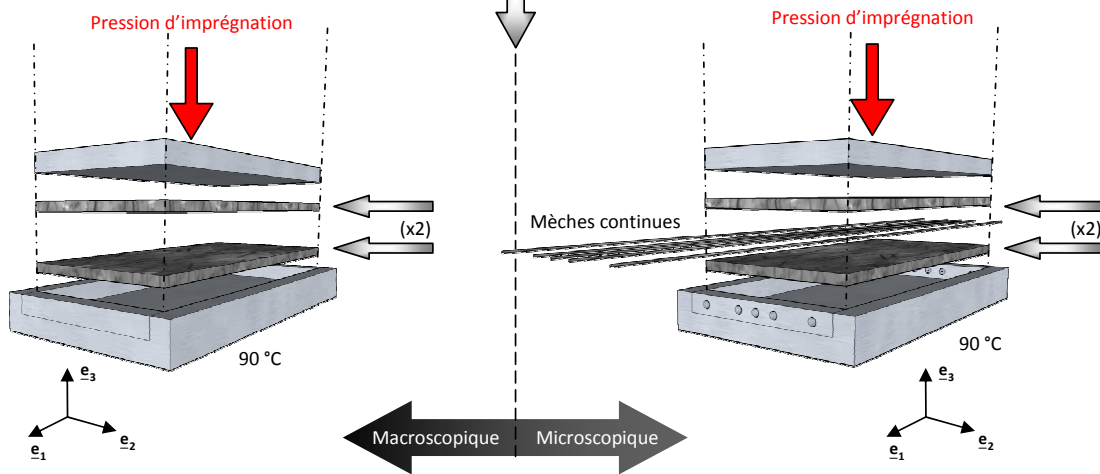
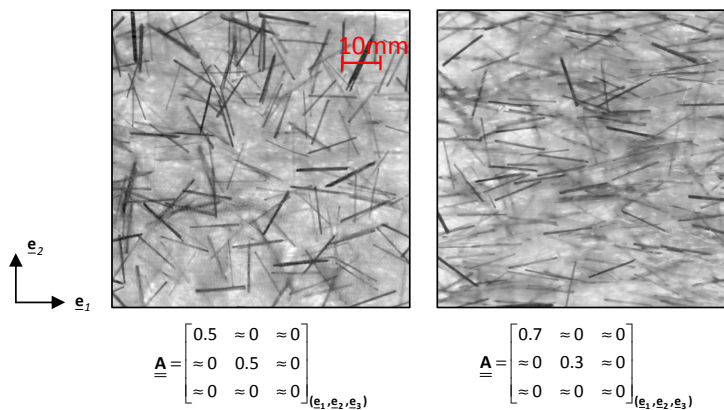
a) Première partie:b) Deuxième partie:c) Exemples d'échantillons:

FIGURE 4.10: Schéma de principe de l'élaboration des suspensions modèles

plane, similaire à celle du renfort fibreux des SMC. De plus, la distribution spatiale des mèches de fibres de verre est pratiquement homogène, avec une variation maximale de la teneur en mèches de moins de 2 % autour de la valeur souhaitée [Vassal, 2007]. Le taux et l'orientation globale des mèches peuvent aussi être contrôlés. Le protocole d'élaboration consiste à déposer le mat de mèches de fibres de verre sur une couche très fluide de gel

de paraffine (120°C) se trouvant dans un moule d'imprégnation. La suspension est formée par sédimentation des mèches à travers la matrice.

- La seconde partie du procédé d'élaboration d'un échantillon consiste à empiler deux pré-imprégnés (une fois ceux-ci refroidis) d'une épaisseur d'environ 3 mm, d'une longueur de 170 mm et d'une largeur de 80 mm. Ces deux pré-imprégnés possèdent généralement des fibres sèches en surface qui sont placées entre les deux demi-échantillons. Cet empilement est ensuite inséré dans un moule chauffé à 90°C. La viscosité de la matrice chute alors avec l'accroissement de la température ce qui a pour effet de faciliter l'imprégnation du mat de mèches de fibres de verre. Cette viscosité ne doit pas être cependant trop faible, car l'homogénéité de la répartition des mèches dans l'épaisseur ne serait pas respectée en raison d'un phénomène possible de sédimentation. Au cours de cette phase d'imprégnation, l'échantillon est maintenu sous une contrainte de compression de 5000 Pa durant 10 min, puis refroidi et extrait du moule.

Sur la figure 4.10(c), deux exemples d'échantillons élaborés sont photographiés en vue de dessus. L'échantillon de gauche est isotrope dans le plan $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ et l'échantillon de droite est orienté préférentiellement dans la direction \mathbf{e}_1 . L'intensité de l'orientation est ici décrite par le tenseur d'orientation du second ordre \mathbf{A} [Advani and Tucker, 1987] dans sa forme discrète [Le Corre et al., 2005]. Ce tenseur a été calculé à partir des mesures de l'orientation de chacune des fibres colorées visibles sur les photographies [Dumont et al., 2007b]. Les micrographies de la figure 4.11 mettent en évidence que les architectures fibreuses d'un SMC (a) et d'une suspension modèle (b) sont similaires. Les mèches de fibres de verre sont en effet bien dispersées et ont une orientation comprise dans le plan des échantillons.

Les échantillons utilisés pour des essais d'extraction de mèches continues (chapitre 11) nécessitent, lors de cette seconde partie du procédé d'élaboration, l'insertion entre les deux pré-imprégnés refroidis des mèches droites et continues traversant de part en part l'échantillon dans le sens de la longueur (figure 4.10). Ces mèches sont identiques aux mèches composant le renfort fibreux de l'échantillon. Les mèches continues sont parallèles et équidistantes (distance ≈ 10 mm). Le déroulement de la suite du protocole d'élaboration est sinon identique à celui exposé ci-dessus.

Des échantillons de suspensions de fibres modèles ayant des fractions volumiques de 8, 10 et 13 % ont été fabriqués. Pour ces fractions volumiques, le régime des suspensions est concentré, ce qui signifie que le nombre de contacts entre mèches est, en principe, supérieur à deux contacts mèche-mèche par mèche.

Notons également que dans le cadre de la réalisation des essais d'extraction, une mèche continue a été immergée dans un échantillon de matrice pure afin de pouvoir caractériser les interactions se produisant entre la mèche extraite et la matrice.

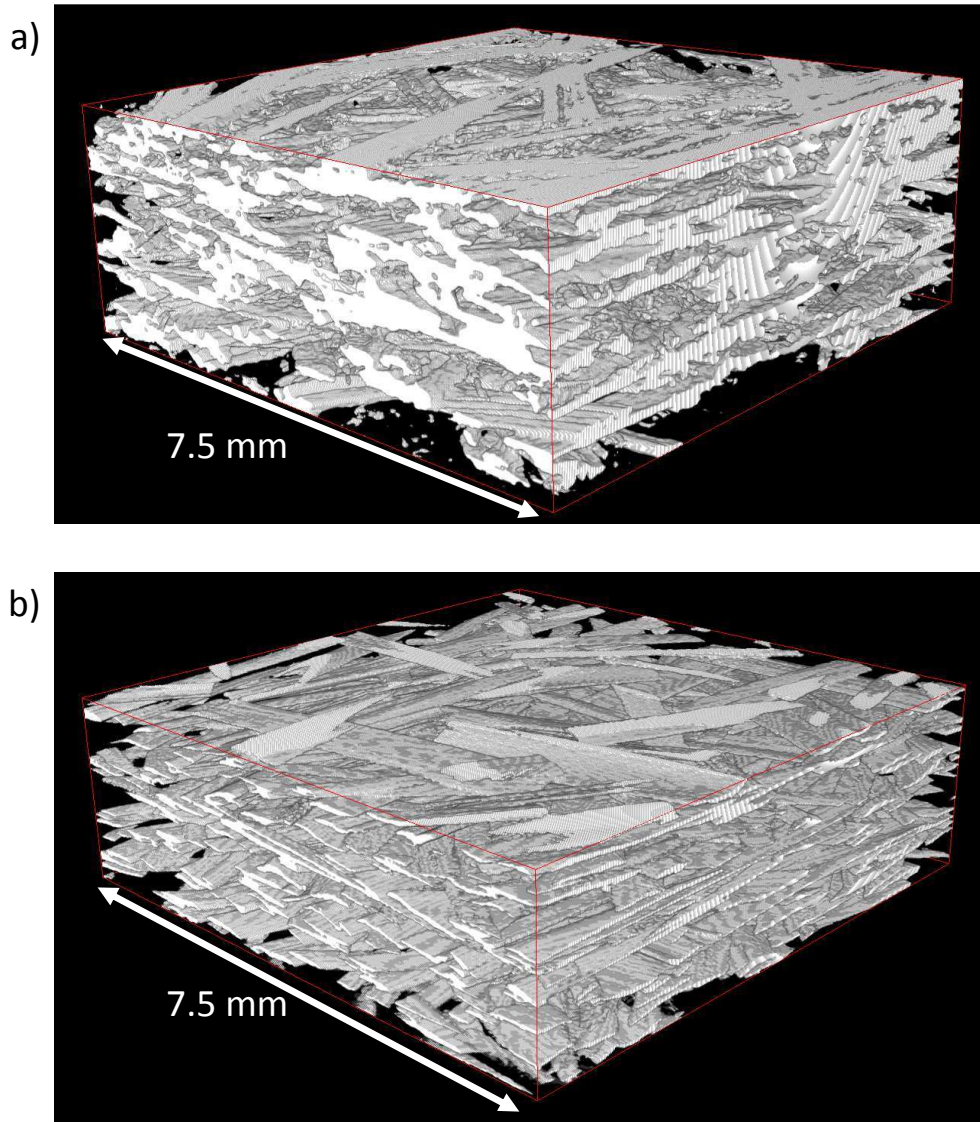


FIGURE 4.11: Comparaison de l'architecture fibreuse d'un SMC LP610 de référence ayant une fraction volumique de mèches de 18.8 % (a) et d'une suspension modèle ayant une fraction volumique de mèches d'environ 13 % (b). Images obtenues par microtomographies à rayons X (ESRF, ligne ID19)

Outils rhéométriques

Les rhéomètres utilisés dans ce travail pour analyser la rhéologie des SMC ou autres BMC aux échelles microscopique et macroscopique sont présentés dans ce chapitre.

Sommaire

5.1	Introduction	73
5.2	Rhéomètre de compression simple	74
5.3	Rhéomètre de compression en déformation plane ou rhéomètre de compression en canal	76
5.4	Dispositif d'extraction de mèches de fibres de verre	79

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le principe des dispositifs d'essais de compression simple, de compression en déformation plane et de compression en canal avec obstacles dans le plan utilisés pour développer les méthodologies de contrôle et réaliser des essais de caractérisation rhéologique des compounds industriels et des suspensions modèles décrits précédemment. Ces dispositifs sont de grandes dimensions par rapport à la longueur des mèches formant le renfort fibreux de ces matériaux permettant la réalisation d'essais sur des échantillons ayant également des grandes dimensions, ce qui apparaît comme une condition nécessaire pour obtenir des données rhéologiques fiables [Dumont *et al.*, 2003b]. Moyennant une lubrification efficace des surfaces des moules en contact avec les échantillons, les essais réalisés avec ces dispositifs soumettent les matériaux à des cinématiques élongationnelles et cisailantes dans le plan principal d'orientation du renfort fibreux. Ces sollicitations sont supposées être représentatives des écoulements à cœur de la matière au cours du remplissage d'un moule industriel (*cf.* chapitre 2), ce qui justifie entièrement leur emploi.

L'analyse des micromécanismes de déformation lors de l'écoulement de ces matériaux fibreux (*cf.* chapitre 11) a également nécessité le développement et l'utilisation d'un petit

dispositif qui permet d'extraire des mèches continues au travers des suspensions modèles. Son principe est également décrit dans ce chapitre.

5.2 Rhéomètre de compression simple

Le rhéomètre de compression simple est un dispositif qui a été développé au sein du laboratoire 3SR pour étudier la rhéologie des SMC [Le Corre, 2001; Le Corre et al., 2002; Dumont, 2003; Dumont et al., 2003b]. Le dispositif est formé de deux plateaux parallèles en aluminium poli d'un diamètre de 400 mm (figure 5.1). Des emplacements pour des cartouches chauffantes électriques sont prévus dans les plateaux supérieur et inférieur et permettent, à l'aide d'un système de régulation thermique, la réalisation d'essais en température jusqu'à 200°C. Ces emplacements ne sont pas représentés sur le schéma simplifié de la figure 5.1.

Ce dispositif peut être monté sur les deux presses électromécaniques disponibles au laboratoire. La première est une presse de marque MTS possédant une cellule de force de 20 kN et une vitesse de traverse maximale de 1000 mm.min⁻¹, la deuxième est une presse également de marque MTS d'une capacité de 100 kN et disposant d'une vitesse maximale de traverse de 500 mm.min⁻¹. Les deux presses utilisées permettent, par l'intermédiaire de

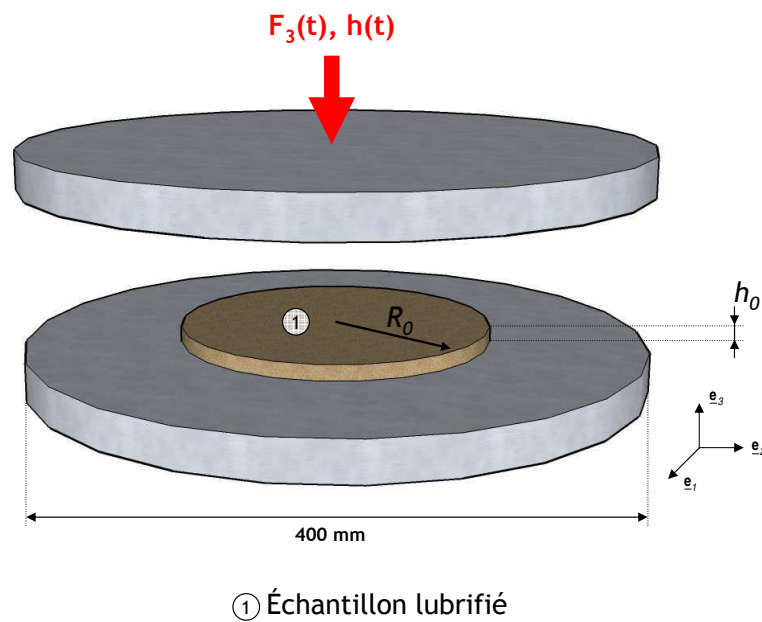


FIGURE 5.1: Schéma de principe du rhéomètre de compression simple

leur logiciel de pilotage, un asservissement des essais en vitesse de déformation moyenne de compression notée \bar{D}_{33} . En supposant l'évolution spatiale de la vitesse, linéaire dans l'épaisseur de l'échantillon, la compression des échantillons est réalisée à vitesse de déformation \bar{D}_{33} constante, c'est-à-dire telle que $\bar{D}_{33}(t) = \dot{h}/h = c^{ste}$ avec \dot{h} égale à la vitesse de la traverse et h égale à la hauteur courante de l'échantillon. Le déplacement de la traverse

est alors dicté par l'équation suivante :

$$h(t) = h_0 \exp(-\bar{D}_{33}t). \quad (5.1)$$

L'essai de compression simple est généralement effectué sur un échantillon cylindrique. Cet échantillon a une épaisseur initiale notée h_0 et un rayon initial notée R_0 .

Durant les expériences, la force axiale F_3 ainsi que la hauteur courante de l'échantillon h sont enregistrées. Les surfaces de contact entre les plateaux du rhéomètre et l'échantillon sont lubrifiées, afin d'obtenir une déformation homogène de l'échantillon testé. Le lubrifiant doit être adapté au matériau compressé et à sa viscosité. La graisse Molydal silicone AL-SI 3653l a été choisie comme une bonne candidate pour lubrifier efficacement les matériaux industriels SMC, AMC et BMC. Elle a été choisie pour sa viscosité élevée lui permettant de ne pas être éjectée lors de la compression et pour sa résistance au styrène. Un mélange de graisse silicone et d'huile silicone Julabo Thermal H5S a été d'autre part utilisé pour lubrifier les essais de compression simple sur les suspensions de fibres modèles présentées au chapitre précédent. L'ajout d'huile silicone permet d'abaisser la viscosité de la couche lubrificatrice et donc de l'adapter à la viscosité des suspensions de fibres modèles.

L'homogénéité de la déformation d'échantillons dont les dimensions sont grandes par rapport à la longueur caractéristique du renfort fibreux au cours d'essais de compression simple a été mise en évidence sur les SMC dans [Le Corre et al., 2002; Dumont et al., 2003b], sur les composites modèles de type SMC dans [Vassal, 2007] et sur les BMC dans [Orgéas et al., 2008]. Elle permet d'exprimer les tenseurs de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ et de taux de déformation \mathbf{D} selon :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{33}(\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 - \frac{1}{2}\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 - \frac{1}{2}\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2), \quad (5.2)$$

$$\mathbf{D} = \bar{D}_{33}(\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 - \frac{1}{2}\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 - \frac{1}{2}\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2). \quad (5.3)$$

Les essais sont généralement réalisés dans des conditions isothermes, mais rien n'empêche de travailler dans des conditions anisothermes proches de celles rencontrées au cours de la mise en forme des SMC (*cf.* chapitre 10).

La caractérisation du comportement rhéologique de ces matières peut être effectuée directement à partir de ces essais. Des hypothèses doivent cependant être faites sur la cinématique du matériau et, éventuellement, sur le comportement rhéologique des couches lubrificatrices.

- La première hypothèse généralement admise pour dépouiller les essais de compression simple concerne l'incompressibilité des compounds. La conservation du volume des échantillons permet, en effet, de calculer la déformation axiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{33} = \ln(h/h_0)$ et la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33} = F_3 h / (\pi R_0^2 h_0)$ ainsi que leur évolution au cours des essais. Cette hypothèse est majoritairement admise dans les travaux de la littérature qui étudient le comportement rhéologique des compounds^a. Quand bien même l'écoulement du compound est incompressible, la contrainte axiale

a. Comme indiqué précédemment, nous reviendrons sur cette hypothèse très discutable au chapitre 10.

moyenne ne correspond cependant pas toujours à la réponse intrinsèque du matériau testé, c'est-à-dire à la contrainte axiale de Cauchy σ_{33} . En effet, les couches lubrifiantes entre les plateaux et l'échantillon peuvent induire des frottements perturbant les mesures^b. Ces frottements n'ont pas été observés sur les SMC en conditions isothermes et sous une lubrification adéquate [Le Corre et al., 2002; Dumont et al., 2003b] ou sur les suspensions modèles [Vassal, 2007], mais ont été clairement identifiés sur les BMC [Orgéas et al., 2008] ou bien encore sur les enduits de façade frais et fibreux [Chalencon et al., 2010].

- La deuxième hypothèse concerne donc le choix d'un modèle d'écoulement et d'une loi de frottement par l'intermédiaire desquels le comportement rhéologique des matières testées peut être caractérisé. En réalisant des essais sur des échantillons ayant des dimensions initiales différentes et en supposant un comportement newtonien des couches lubrifiantes, avec un coefficient de frottement hydrodynamique λ , il est possible [Orgéas et al., 2008] de calculer le tenseur des contraintes de Cauchy :

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{33} \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 \quad (5.4)$$

avec

$$\sigma_{33} = \bar{\sigma}_{33} - \frac{\lambda h_0 R_0^2}{4 h^3} \dot{h}. \quad (5.5)$$

Pour deux essais réalisés dans les mêmes conditions de vitesse de déformation axiale moyenne \bar{D}_{33} , température et lubrification, mais avec des échantillons ayant des dimensions initiales différentes, R_0 et/ou h_0 , il est possible d'identifier le coefficient de frottement hydrodynamique λ par l'égalité sur les deux essais de la réponse intrinsèque du matériau σ_{33} .

Enfin, il est important de noter que ce dispositif a servi de modèle pour la conception d'un nouveau dispositif instrumenté permettant l'obtention de données plus riches sur les frottements entre le moule et la matière compressée, une analyse accrue de la compressibilité éventuelle des compounds testés, voire de leur cinétique de réticulation. Le principe de ce nouveau rhéomètre instrumenté sera présenté au chapitre 10.

5.3 Rhéomètre de compression en déformation plane ou rhéomètre de compression en canal

Le rhéomètre de compression en déformation plane a été utilisé dans le cadre de l'étude du comportement rhéologique du BMC prélevé en sortie de buse d'injection (*cf.* chapitre 9). Le choix de son utilisation a été guidé par la richesse de ses données d'essais, comparées à celles pouvant être obtenues sur le rhéomètre de compression simple. Il est par exemple possible d'obtenir grâce aux mesures réalisées avec ce dispositif des informations (in)directes sur l'évolution de la microstructure du renfort fibreux du matériau au cours de la compression ou bien encore de suivre *in situ* la cinématique de l'écoulement. Le schéma de la figure 5.2 (a) ainsi que les photographies de la figure 5.3 exposent le dispositif de

b. Nous reviendrons sur l'analyse des frottements moule-matière également au chapitre 10.

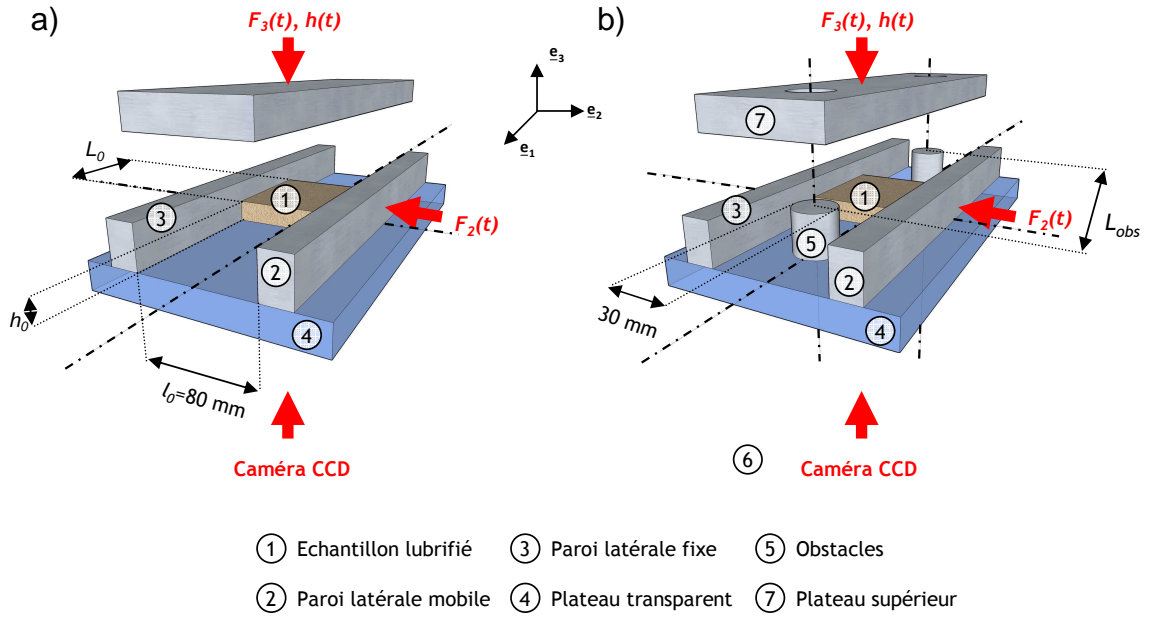


FIGURE 5.2: Schéma de principe du rhéomètre de compression en déformation plane et du canal de compression avec obstacles utilisés

compression en déformation plane développé par Vassal au cours de sa thèse [Vassal, 2007]. Sa conception a été réalisée sur les bases d'un premier rhéomètre à cinématique identique développé par Dumont *et al.* [2003b] pour caractériser le comportement rhéologique des SMC. Il permet de compresser dans la direction \mathbf{e}_3 des échantillons parallélépipédiques dont les surfaces de contact avec les plateaux du rhéomètre ont été préalablement lubrifiées (1). Les dimensions initiales de ces échantillons sont les suivantes :

- L_0 dans la direction \mathbf{e}_1 (des longueurs de 80 mm et 160 mm ont été testées),
- l_0 dans la direction \mathbf{e}_2 (cette dimension correspond à la largeur du canal de compression, elle est fixe et égale à 80 mm),
- h_0 dans la direction \mathbf{e}_3 (cette dimension correspond à l'épaisseur initiale des échantillons testés, elle est égale à environ 20 mm).

Le plateau inférieur (4) de ce rhéomètre est constitué d'une plaque en verre trempé de 20 mm d'épaisseur permettant à l'aide d'une caméra CCD (JAI 1024×1024 pixel, 25 Hz), (6) positionnée sous ce dernier, l'observation de l'écoulement au cours des essais (voir figure 5.2 et 5.3). Lorsque les échantillons testés sont des composites modèles transparents (*cf.* chapitre précédent), il est possible de suivre l'évolution de la direction de l'orientation des mèches de fibres de verre au cours de la compression [Vassal, 2007]. Dans les autres cas, il est également possible de mesurer, à chaque instant, la surface dans le plan des échantillons compressés et donc de calculer l'évolution du volume de l'échantillon au cours des essais (ce qui est particulièrement utile lorsque le matériau testé est compressible) ou plus simplement de suivre la position du front d'écoulement. C'est par exemple cette dernière possibilité qui a été utilisée au chapitre 9 pour des essais réalisés sur des BMC prélevés en sortie de buse de vis d'injection. Durant les essais, la hauteur instantanée de l'échantillon h , la force axiale F_3 ainsi que la force latérale F_2 sont enregistrées et

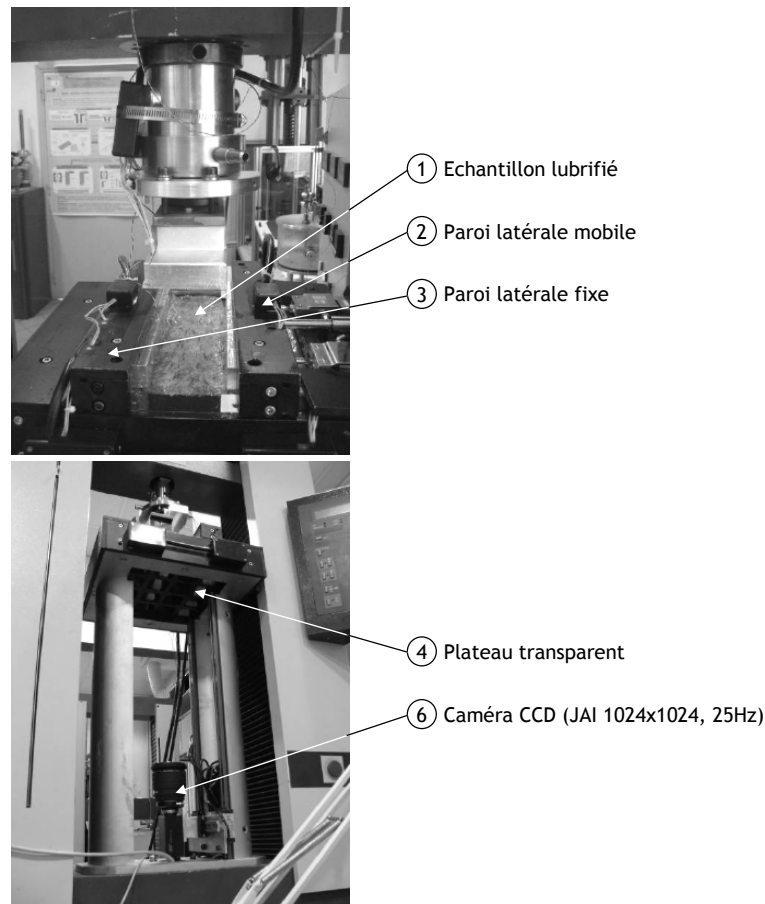


FIGURE 5.3: Photographies du rhéomètre de compression uniaxiale en déformation plane (Vassal, 2007)

permettent de calculer la déformation logarithmique axiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{33} = \ln(h/h_0)$ et, avec l'information sur la surface d'écoulement $S = Ll_0$ (où L est la longueur courante de la suspension dans le plan $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$), la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33} = F_3/S$ et la contrainte latérale moyenne $\bar{\sigma}_{22} = F_2/(Lh)$. Il est aussi possible de suivre l'évolution de l'anisotropie de ces matériaux induite par l'essai de compression en déformation plane en calculant le rapport $\bar{\sigma}_{33}/\bar{\sigma}_{22}$ [Dumont *et al.*, 2003b] : voir aussi le chapitre 9.

Les essais de compression sont réalisées à une vitesse moyenne de déformation axiale $\bar{D}_{33} = \dot{h}/h$ constante. Une bonne lubrification des surfaces de contact entre l'échantillon et le moule permet d'obtenir une cinématique d'écoulement homogène du matériau [Dumont *et al.*, 2003b; Vassal, 2007]. Les tenseurs de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ et de taux de déformation \mathbf{D} peuvent ainsi être considérés comme uniformes dans l'échantillon. Ils peuvent donc être exprimés de la façon suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{33}(\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1), \quad (5.6)$$

$$\mathbf{D} = \bar{D}_{33}(\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1). \quad (5.7)$$

La même démarche que celle présentée pour les essais de compression simple peut être adoptée pour cet essai. Il est donc possible de montrer, par exemple pour un matériau incompressible et des frottements moule-matière hydrodynamiques, que le tenseur des contraintes de Cauchy peut être estimé par

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{33} \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 + \sigma_{22} \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2 \quad (5.8)$$

avec

$$\sigma_{33} = \bar{\sigma}_{33} - \frac{\lambda L_0^2 h_0^2}{6 h^4} \dot{h} \quad (5.9)$$

et

$$\sigma_{22} = \bar{\sigma}_{22} - \frac{\lambda L_0^2 h_0^2}{6 h^4} \dot{h}. \quad (5.10)$$

La réalisation d'au moins deux essais sur des échantillons ayant des dimensions initiales différentes, L_0 ou l_0 et/ou h_0 , permet donc d'identifier le coefficient de frottement hydrodynamique λ . Ce calcul est réalisé à partir de l'égalité de la réponse rhéologique intrinsèque, qui comporte deux composantes σ_{33} ou σ_{22} , d'une matière.

Enfin, comme nous le verrons dans l'étude sur le BMC prélevé en sortie de buse d'injection présentée au chapitre 9, et afin de valider les méthodes de dépouillement de cet essai, ce rhéomètre a été modifié pour étudier l'écoulement d'un BMC dans un moule complexe, c'est-à-dire un écoulement non-homogène de cette matière. Pour cela, deux obstacles cylindriques (5), d'un diamètre de 30 mm, y ont été ajoutés. Ces obstacles sont insérés dans le plateau supérieur (7) comme nous pouvons le voir sur la figure 5.2 (b). Ils sont placés à mi-largeur du canal d'écoulement et sont distants de $L_{obs} = 180$ mm.

5.4 Dispositif d'extraction de mèches de fibres de verre

Le dispositif d'extraction de mèches de fibres de verre a été conçu au cours de la thèse afin d'étudier les micromécanismes d'interaction s'opérant au niveau des contacts entre mèches lors de la mise en forme des composites (*cf.* chapitre 11).

Ce dispositif est représenté sur la figure 5.4. Il est composé d'un moule pouvant être chauffé de longueur L et de largeur l dans le plan $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$. Ses dimensions sont celles des suspensions modèles produites (*cf.* chapitre précédent). Un plateau supérieur permet d'appliquer une contrainte de compression $\sigma_n = F_n/(Ll)$ sur l'échantillon, maintenue constante au cours de l'essai.

Les essais consistent à extraire, à une vitesse d'extraction constante v_e , une des mèches continues, à enregistrer la force d'extraction F_e et à calculer la force d'extraction par unité de longueur $f_e = F_e/L$. Ceci permet de calculer un coefficient de résistance défini comme $\lambda_e = f_e/v_e$ qui est une fonction des conditions d'essais et des microstructures étudiées. Dans le cas de suspensions concentrées, cet essai permet notamment de solliciter les liaisons de la mèche continue avec les mèches de la suspension.

Le dispositif d'extraction de mèches permet de réaliser des essais macroscopiques dont les résultats peuvent être analysés à l'échelle microscopique, s'ils sont associés à des données concernant la microstructure des suspensions testées. Ces données microstructurales

peuvent être obtenues par la microtomographie à rayons X couplée à des procédures d'analyses d'images, ou par des modèles statistiques (*cf.* chapitre 2 et 11) permettant de décrire la géométrie de la microstructure des échantillons testés.

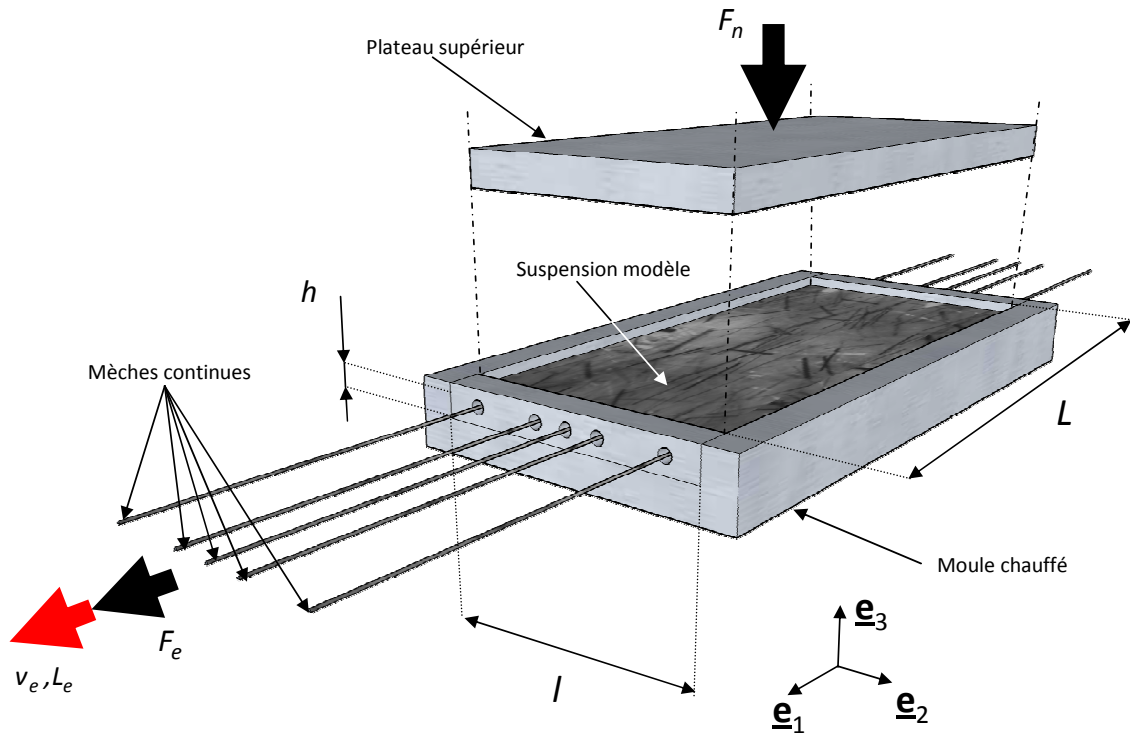


FIGURE 5.4: Schéma de principe du dispositif expérimental d'extraction

Troisième partie

**Utilisation et démonstration de la
capacité des outils existants pour
le contrôle et la caractérisation de
la rhéologie des compounds SMC
et BMC**

Mise au point des essais de compression simple

Sommaire

6.1	Introduction	83
6.2	SMC LP610 de référence	84
6.3	AMC	85
6.4	Conclusion	89

6.1 Introduction

Dans la littérature portant sur la rhéologie des compounds de type SMC ou BMC (*cf.* chapitre 2), il n'est pas rare d'observer des dispersions (ou des incertitudes) sur les résultats de mesure de l'ordre de 20 %, quand cette information est dispensée! Quantifier la dispersion des mesures rhéologiques est pourtant nécessaire afin de jauger par exemple si des différences observées entre le comportement d'échantillons provenant de lots différents issus d'une même référence matière peuvent être expliquées par la dispersion «naturelle» des mesures ou bien encore si elles sont liées à une mauvaise préparation des échantillons, à une mauvaise utilisation des dispositifs d'essai, à un essai mal réalisé, *etc.* ou à de faibles variations de composition entraînées par un problème éventuel en amont lors de l'élaboration des compounds, aux conséquences d'un mauvais stockage... Ces informations peuvent être cruciales d'un point de vue industriel et doivent être de préférence obtenues avant de lancer toute production. C'est l'objet de tâches de contrôle de la rhéologie dont la mise au point de la démarche constitue un des objectifs de ce travail.

À première vue, la dispersion «naturelle» des mesures effectuées lors d'essais rhéologiques sur les compounds SMC ou BMC peut être expliquée par les hétérogénéités des microstructures (variations d'épaisseur, de grammage, de porosité, *etc.*) de ces matériaux que nous avons pu mettre en évidence au chapitre 4 sur le SMC 7 ou qu'il est facile de présager sur des matériaux de la famille des BMC (voir les photographies de ces matériaux au chapitre 4 également).

Cependant, de fortes dispersions ne sont pas forcément uniquement dues à des «défauts» dans la structure de ces matériaux. En effet, afin d'obtenir des valeurs moyennes et des dispersions autour de celles-ci fiables pour des compounds SMC, il est connu que les dimensions des échantillons doivent être choisies en fonction de la longueur des fibres [*Le Corre et al.*, 2002; *Dumont et al.*, 2003b], cette longueur pouvant être considérée comme étant une dimension caractéristique de la microstructure qui va déterminer les dimensions du Volume Élémentaire Représentatif (VER) expérimental des échantillons. Expérimentalement, il est généralement admis qu'un échantillon doit au moins contenir dix fois la longueur caractéristique de l'hétérogénéité. Ceci induit finalement le problème de la taille des dispositifs expérimentaux, qui doivent, dans le cas des compounds que nous étudions, être de grandes dimensions (de l'ordre d'une dizaine de centimètres) et par conséquent montés sur des presses de grande capacité. Il est possible de réduire la taille des échantillons (de manière raisonnable toutefois!) comme l'ont montré *Le Corre et al.* [2002] et *Dumont et al.* [2003b] afin de pouvoir utiliser des dispositifs de dimensions réduites au prix, cependant, d'un accroissement non négligeable de la dispersion des mesures et du nombre d'essais devant être réalisé afin d'estimer une valeur moyenne correcte pour les propriétés mesurées.

Ici, nous avons cherché à identifier la dispersion «minimale» qu'il est possible d'atteindre lors d'essais de compression simple lubrifiée, dont le dispositif et la méthodologie sont décrits au chapitre précédent, réalisés sur des compounds SMC ou BMC, plus précisément le SMC de référence (*cf.* chapitre 4) et l'AMC décrit au chapitre 4. Dans ce but, nous avons essayé d'éliminer toutes les sources possibles pouvant provoquer une dispersion élevée des résultats de mesure telles que des prélèvements effectués dans des zones connues pour présenter de fortes hétérogénéités microstructurales, un stockage dans des conditions incertaines des matériaux, une préparation des échantillons pas suffisamment soignée, un protocole d'essai inadapté à la nature du renfort fibreux, une lubrification mal maîtrisée des plateaux de compression... Nous avons également choisi de tester les plus grands échantillons possibles afin de respecter au mieux possible les conditions exposées ci-dessus sur les dimensions des VER. Il a fallu toutefois conserver des tailles d'échantillons compatibles avec les capacités des presses disponibles sur lesquelles notre dispositif d'essais a été monté, ce qui a constitué une contrainte forte lors de la réalisation de ces essais. Notons enfin que nous avons choisi l'essai de compression simple lubrifiée, parce qu'il peut être facilement transposable dans un contexte industriel.

6.2 SMC LP610 de référence

Le protocole d'élaboration des échantillons de SMC LP610 de référence est basé sur les méthodes d'élaboration des préformes du procédé utilisées industriellement (voir chapitre 2). Il est composé des étapes suivantes.

- Des échantillons cylindriques ayant un diamètre généralement égal à 200 mm sont découpés dans les flans de SMC à l'aide d'un cutter et d'un gabarit. Cette découpe des flans est réalisée soigneusement dans la zone utile définie au chapitre 4. Remarquons qu'au cours du procédé industriel d'élaboration des préformes, cette précaution n'est pas prise.

- Trois cylindres découpés dans les flans de SMC sont alors empilés soigneusement. Il est apparu que l’homogénéité de la déformation des échantillons, au cours des essais, était optimale pour ce nombre de flans empilés.

Quinze essais de compression simple lubrifiée ont été réalisés dans des conditions isothermes à température ambiante sur le rhéomètre de compression simple présenté au chapitre 5. La vitesse de déformation axiale moyenne \bar{D}_{33} est maintenue constante au cours des essais. Sa valeur est 0.1 s^{-1} . Une pré-compression des échantillons de 0.5 mm a été effectuée avant de réaliser les essais pour d’une part aplanir les surfaces de contact entre le moule et la matière (présence des vaguelettes à la surface des flans), d’autre part pour fermer (partiellement) les pores et ainsi évacuer l’air ou les autres produits gazeux présents dans l’échantillon. Cette porosité se trouve à l’intérieur des flans, où elle a été incorporée au cours du procédé d’élaboration (*cf.* chapitre 1), et à l’interface entre flans en raison de leur mauvaise imbrication liée à leur rugosité. La hauteur initiale des échantillons h_0 est définie après la phase de pré-compression.

La figure 6.1 expose l’évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33} = 4F_3h/h_0\pi D_0^2$, calculée en supposant le matériau incompressible, en fonction de la déformation logarithmique axiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{33} = \ln(h/h_0)$ des quinze essais.

Les barres d’erreur autour de la courbe moyenne sur le graphique mettent en évidence une dispersion modérée de $\pm 10 \%$ des données expérimentales. Cette dispersion limitée démontre l’efficacité des précautions opératoires prises pour réaliser les essais de compression simple lubrifiée. Elle démontre également que la dispersion des mesures rhéologiques pratiquées sur des SMC produits en grande quantité industriellement peut être étonnamment faible, même si pour obtenir une telle valeur nous avons dû prélever nos échantillons dans des zones bien circonscrites des rouleaux de SMC. Notons enfin que la réponse du SMC de référence, en l’état où il a été caractérisé sur la figure 6.1, c’est à dire après une période d’épaississement longue d’environ 2 mois, présente une chute de contrainte marquée après un pic d’écoulement. Cette chute peut être attribuée aux modifications des propriétés intrinsèques du SMC (de sa pâte) au cours de l’écoulement (thixotropie). Ce type de réponse peut avoir des conséquences non négligeables sur la mise en forme des compounds et engendrent des phénomènes de localisation de la déformation dans les zones de chargement hétérogène.

6.3 AMC

Réaliser des essais de compression simple lubrifiée sur des AMC paraît difficile parce que leur architecture fibreuse est très désordonnée, au contraire de celle des SMC où le renfort fibreux présente tout de même une orientation plane.

Dans un premier temps, nous avons suivi le protocole développé par *Orgéas et al.* [2008] sur des BMC prélevés en sortie de buse d’injection pour préparer les échantillons d’AMC testés en compression simple. Ce protocole consiste à prélever exactement la quantité de matière nécessaire à la confection d’un échantillon qui a la forme d’une galette d’un diamètre d’environ de 200 mm et d’une hauteur de 20 mm (géométrie identique à celle des échantillons de SMC précédents). La géométrie de la galette est obtenue manuellement. Cette galette préformée est ensuite pré-comprimée légèrement afin de l’aplanir.

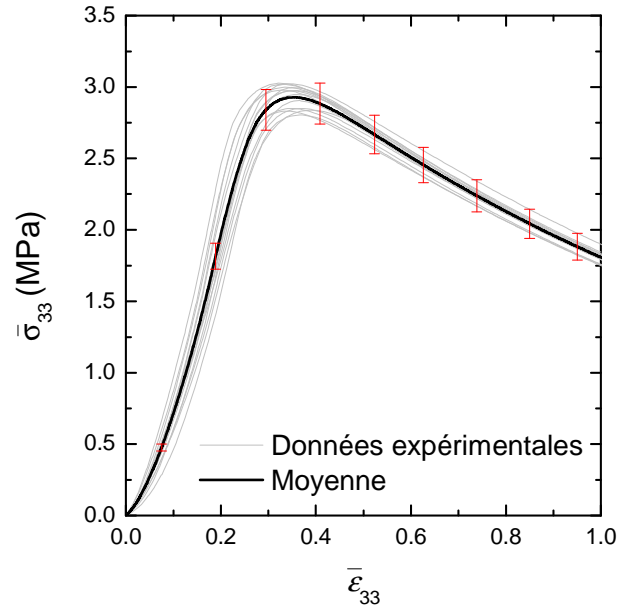


FIGURE 6.1: Mise en évidence de la dispersion des résultats d'essais de compression simple sur un SMC LP610 de référence : évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale $\bar{\epsilon}_{33}$ (vitesse de déformation axiale $\bar{D}_{33} = 0.1 \text{ s}^{-1}$)

Les essais réalisés sur les échantillons d'AMC confectionnés en suivant ce protocole de préparation ont révélé malheureusement une dispersion de $\pm 60 \%$ des mesures. Cette dispersion est bien sûr trop large pour prétendre réaliser en suivant ce protocole des essais de contrôle ou de caractérisation rhéologiques fiables sur ce type de compounds.

Nous avons supposé que cette dispersion était causée par l'architecture désordonnée des échantillons d'AMC fabriqués en suivant cette méthode, associée à la longueur de 25 mm des mèches plus importante que la hauteur initiale des échantillons qui est d'environ 20 mm. De plus, il a été observé que ce type de préparation des échantillons induit un fort foisonnement et une mauvaise cohésion des échantillons. Ceci n'est pas le cas pour les BMC prélevés en sortie de buse d'injection, car la longueur des mèches est fortement réduite par le passage de la matière dans la vis d'injection (voir chapitre 4). Comme dans [Chalencon et al., 2010], dans le cas d'un mortier frais renforcé par des fibres, la solution que nous avons donc choisie pour contourner ce problème est d'élaborer des échantillons d'AMC dont la microstructure fibreuse a une orientation comprise dans leur plan principal. Ce type de microstructure mime celle des SMC pour lesquels nous venons de voir que la dispersion des mesures rhéologiques est modérée.

Une méthode d'élaboration des échantillons d'AMC a donc été développée. Son principe consiste à soumettre l'AMC prélevé pour fabriquer l'échantillon à un écoulement dans un moule fermé qui va permettre d'orienter les mèches du renfort fibreux dans le plan des échantillons selon le principe décrit par la figure 6.2. Le détail du protocole d'élaboration est le suivant :

- 300 g d'AMC sont prélevés. Cette masse dépend de la taille du moule et de l'épaisseur des échantillons souhaitée. Dans notre cas, le moule fermé (figure 6.3(a)) permet de

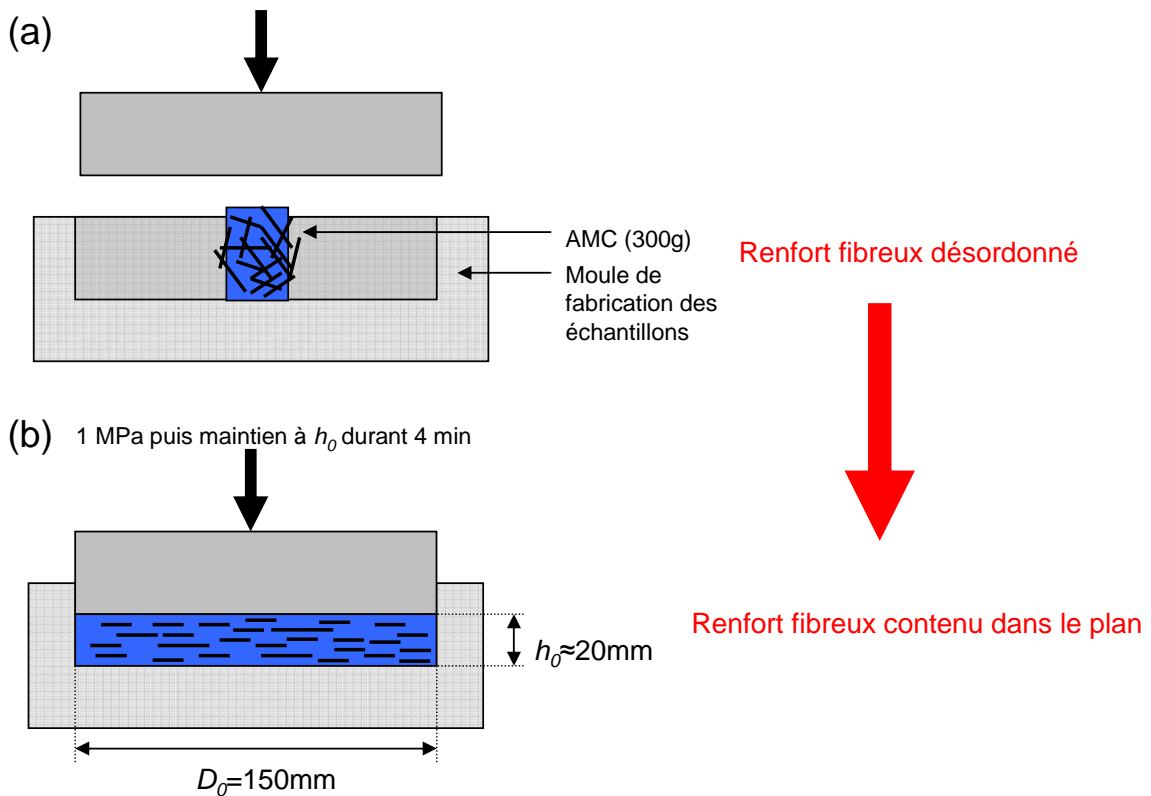


FIGURE 6.2: Schéma de principe du protocole d'élaboration des échantillons d'AMC

confectionner des échantillons cylindriques ayant un diamètre de 150 mm (figure 6.3(b)). 300 g de matière permettent d'obtenir des échantillons ayant une épaisseur d'environ 20 mm.

- Ces 300 g d'AMC sont alors malaxés pour confectionner un cylindre qui doit être très élancé, ceci afin de permettre à la matière de s'écouler sur la plus grande distance possible lorsque le moule d'élaboration est fermé. Cette écoulement permet d'orienter les mèches dans le plan principal des échantillons. Cette étape du processus d'élaboration, qui peut être qualifiée d'artisanale, est cependant primordiale et doit être réalisée avec le plus grand soin.
- Le moule est ensuite fermé à l'aide d'une presse manuelle. Cette fermeture est réalisée jusqu'à l'application d'une contrainte de 1 MPa sur l'échantillon. La vitesse de fermeture du moule n'est pas contrôlée au cours de cette phase.
- La hauteur de l'échantillon est alors maintenue durant 4 min. Cette étape engendre une relaxation des contraintes au sein de l'échantillon. Cette relaxation, au cours de laquelle des réarrangements entre les mèches s'opèrent, limite le foisonnement trop important de ces dernières lors du démoulage.
- Le moule fermé est doté de parois latérales amovibles (figure 6.3(a)). Ces parois sont ôtées préalablement au démoulage total de l'échantillon qui est finalement effectué juste avant la réalisation de l'essai pour éviter le foisonnement du renfort fibreux.

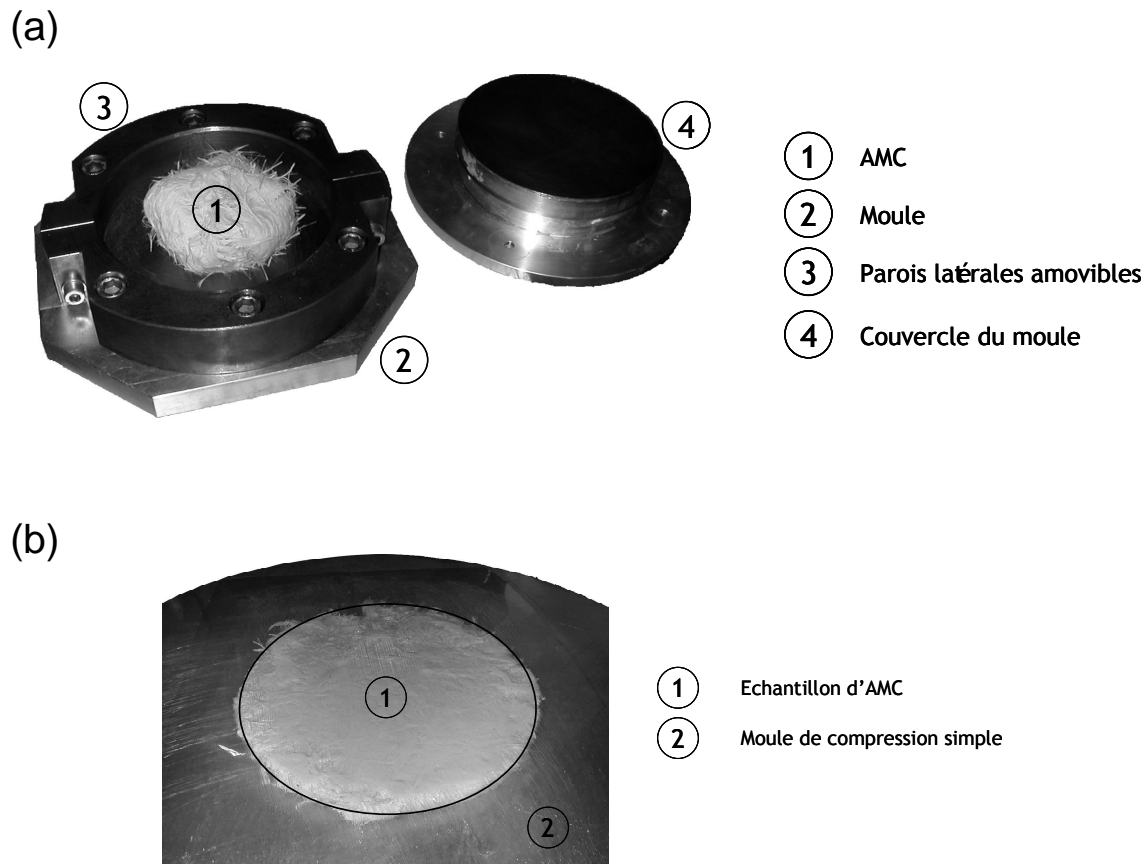


FIGURE 6.3: (a) Moule fermé de fabrication des échantillons d'AMC (conçu par Vassal et Dumont). (b) Exemple d'un échantillon d'AMC avant compression.

Une vingtaine d'essais de compression simple lubrifiée ont été réalisés dans des conditions isothermes à température ambiante sur des échantillons d'AMC élaborés de la sorte, à une vitesse de déformation axiale moyenne $\bar{D}_{33} = 0.1 \text{ s}^{-1}$. La figure 6.4 montre l'évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33} = 4F_3h/h_0\pi D_0^2$, calculée en supposant le matériau incompressible, en fonction de la déformation logarithmique axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33} = \ln(h/h_0)$ de tous ces essais. Les barres d'erreur autour de la courbe moyenne sur le graphique mettent en évidence une dispersion de $\pm 15 \%$ des mesures. Compte tenu de la procédure de fabrication des échantillons d'AMC adoptée, cette dispersion apparaît comme étant acceptable si nous la comparons à celle obtenue ci-dessus pour les SMC. Ceci nous permet de valider l'utilisation de ce protocole spécifique d'élaboration et de réalisation d'essais rhéologiques sur AMC.

Remarquons que la longueur initiale des fibres dans ces échantillons d'AMC n'a certainement pas été modifiée par cette méthode de préparation, contrairement à ce qui peut se produire lorsque ces matériaux passent dans des vis d'injection ou sont acheminés au travers d'un système de tubes et de piston comme dans le procédé Inorok. Les résultats d'essais rhéologiques utilisant ce type d'échantillons délivrent donc des données amont effectivement caractéristiques du comportement rhéologique des compounds (qui

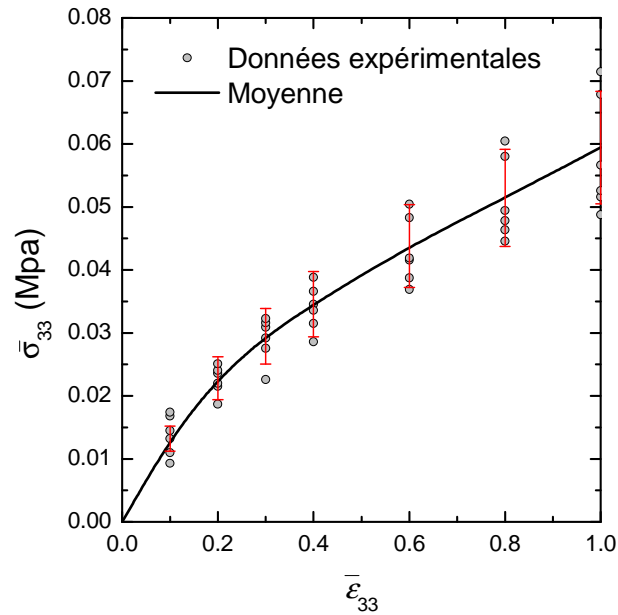


FIGURE 6.4: Mise en évidence de la dispersion des résultats d’essais de compression simple sur un AMC : évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale $\bar{\epsilon}_{33}$.

sont employables pour accomplir des tâches de contrôle rhéologique), mais qui devraient être évaluées à nouveau dans des états proches de ce qu’ils sont avant de remplir leur moule pour construire des modèles d’écoulement dans les moules. C’est ce qui a été fait au chapitre 10 dans le cas d’un BMC.

6.4 Conclusion

À l’issue de cette étude, nous disposons de méthodes pour effectuer des essais rhéologiques fiables sur des SMC et des AMC. Dans les deux chapitres qui suivent, nous allons utiliser les méthodes développées ici pour illustrer, dans un premier cas, une étude de contrôle rhéologique du SMC LP610 et, dans un deuxième cas, une étude de caractérisation rhéologique du SMC LP610.

Utilité 1 : contrôle rhéologique du SMC LP610

Sommaire

7.1	Introduction	91
7.2	Protocole d'essai	92
7.3	Variations de formulation visant à modifier les propriétés rhéologiques du SMC de référence	92
7.4	Variations de formulation visant à modifier les propriétés de réticulation du SMC de référence	93
7.5	Conclusion	95

7.1 Introduction

Le contrôle rhéologique d'une matière consiste à détecter des différences de comportement rhéologique entre plusieurs lots d'un même compound. Ces différences sont susceptibles d'engendrer des défauts sur les pièces moulées industriellement. Cette opération de contrôle implique de connaître la réponse rhéologique d'une matière de référence avec laquelle la qualité des moulages est optimale.

Industriellement, des opérations de contrôle sont actuellement réalisées pour suivre en continu l'évolution des propriétés rhéologiques des pâtes. Ce type d'opérations ne peut pas être effectué sur les compounds, car les industriels fabriquant ces matériaux ne disposent pas des outils rhéométriques adéquats.

L'objectif principal de cette campagne d'essais est de tester la capacité du rhéomètre de compression simple et des méthodologies d'essais présentées au chapitre précédent à détecter l'influence de faibles variations autour des valeurs d'une formulation de référence sur la rhéologie de lots de SMC.

7.2 Protocole d'essai

Le SMC de référence et les SMC 2 à 6 présentés au chapitre 4 ont été utilisés dans cette campagne d'essais. Celle-ci s'est déroulée en étroite collaboration avec les partenaires industriels du projet MOC, sur trois semaines avec une livraison de deux lots de matière par semaine. Les conditions de fabrication, de stockage et d'acheminement ont été contrôlées pour ne pas générer de variabilités susceptibles d'être détectées par le rhéomètre et n'ayant pas pour origine les variations choisies de formulation.

Toutes ces matières ont été testées sur le rhéomètre de compression simple où elles ont été déformées à une vitesse de déformation axiale moyenne $\bar{D}_{33} = 0.001 \text{ s}^{-1}$ constante au cours des essais. Le protocole utilisé pour la fabrication des échantillons est celui qui a été présenté dans le chapitre précédent : les échantillons cylindriques sont formés de l'empilement soigneux de 3 flans de SMC. Ici, le diamètre initial D_0 des échantillons est égal à 150 mm. Pour les essais, les surfaces de contact moule-matière ont été lubrifiées à l'aide de la graisse silicone Molydal AL-SI 3653 comme indiqué au chapitre 5. Les essais sont réalisés dans des conditions isothermes à température ambiante. Le dépouillement des essais a été effectué de manière identique au chapitre précédent.

Les données présentées dans la suite de ce chapitre sont des données moyennes obtenues à partir d'au moins cinq essais réalisés dans les mêmes conditions.

7.3 Variations de formulation visant à modifier les propriétés rhéologiques du SMC de référence

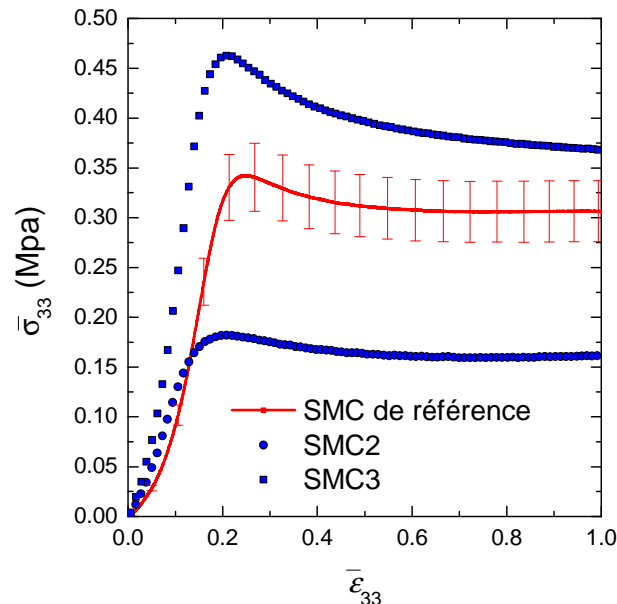


FIGURE 7.1: Évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour les SMC de référence, SMC 2 et SMC 3

La première série d'essais a consisté à comparer les SMC de référence avec les SMC

2 et 3, dont les formulations respectives visent à favoriser ou non l'écoulement de la matière dans le moule. Les variations de formulation ont affecté très légèrement les quantités de mèches de fibre verre, de charges et d'agents de mûrissement comme il est décrit au chapitre 4. La figure 7.1 montre les évolutions des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation logarithmique axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour ces deux formulations ainsi que pour le SMC de référence. Les trois courbes de cette figure peuvent être aisément discriminées entre elles. Elles montrent que ces trois formulations de SMC ont des comportements rhéologiques différents. Leur allure générale est cependant comparable. Elles affichent une croissance rapide de la contrainte jusqu'à ce qu'un seuil correspondant à une contrainte d'écoulement notée $\bar{\sigma}_{33e}$ soit atteint et maintenu jusqu'à la fin de l'essai. Une légère différence de forme entre les courbes semble néanmoins apparaître lorsque la quantité de charges dans les compounds augmentent : un pic de contrainte apparaît avant le seuil. Il est possible de calculer, pour une formulation donnée, le paramètre Z^{SMC_i} qui quantifie «l'écart rhéologique» de la formulation (i) avec la formulation de référence :

$$Z^{SMC_i} = \frac{\bar{\sigma}_{33e}^{SMC_i}}{\bar{\sigma}_{33e}^{REF}}.$$

Les valeurs de ce paramètre rhéologique de contrôle Z^{SMC_i} sont respectivement égaux pour ces deux formulations à :

$$Z^{SMC2} \approx 0.5$$

et

$$Z^{SMC3} \approx 1.34.$$

Les petites variations de formulations étudiées ici ont donc des conséquences importantes sur le comportement rhéologique de ces matières, en particulier sur les efforts de presse nécessaires pour les mettre en forme industriellement. La contrainte d'écoulement du SMC 3 est en effet deux fois plus faible que la contrainte du SMC de référence. Le remplissage d'un moule industriel avec le SMC 3 nécessiterait une presse ayant une capacité environ deux fois moins importante qu'avec le SMC de référence. Il est important de noter que les mêmes valeurs du paramètre de contrôle rhéologique ont été obtenues pour des essais réalisés à des vitesses de déformations axiales moyennes $\bar{D}_{33} = 0.1$ et 0.01 s^{-1} .

Une analyse plus fine des données rhéologiques obtenues sur ces deux formulations n'est malheureusement guère possible, car plusieurs paramètres matériau varient en même temps dans ces formulations dont le choix a été fait par les industriels du projet MOC.

7.4 Variations de formulation visant à modifier les propriétés de réticulation du SMC de référence

Dans la deuxième série d'essais, l'essai de compression simple lubrifiée a été utilisé pour évaluer le comportement rhéologique des SMC 4 et 5 dont les formulations ont été modifiées par rapport à celle de référence pour modifier sa cinétique de réticulation. Il est cependant possible que les variations imposées puissent modifier le comportement rhéologique du SMC de référence (*cf.* chapitre 2). Les variations imposées ont affecté les quantités de résine, d'amorceur, d'inhibiteur et de charges minérales comme indiqué au chapitre 4.

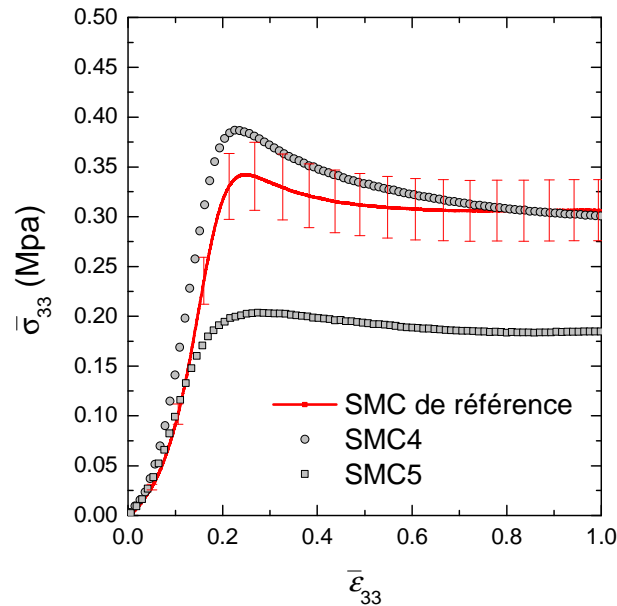


FIGURE 7.2: Évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour les SMC de référence, SMC 4 et SMC 5

La figure 7.2 montre les évolutions des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ de ces deux formulations ainsi que de la formulation de référence. Nous pouvons voir sur cette figure qu'il est possible de différencier le comportement du SMC 5 de celui du SMC de référence. En effet, le paramètre de contrôle rhéologique $Z^{SMC5} \approx 0.57$. Par contre, il est très difficile de discriminer les comportements rhéologiques du SMC de référence et du SMC 4 car, en prenant en compte de la barre d'erreur de $\pm 10\%$, les deux formulations ont des comportements rhéologiques quasiment identiques, en tout cas du point de vue de cet essai.

Deux matériaux ayant des cinétiques de réticulation différentes peuvent ainsi avoir des comportements rhéologiques comparables, au moins au niveau de leur contrainte d'écoulement mesurée par un essai de compression simple lubrifiée. De légères différences peuvent néanmoins être observées sur la forme des courbes de contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33}$ entre le SMC de référence et le SMC 4. Celui-ci, qui comporte un taux de charges supérieur à celui du SMC de référence, voit sa contrainte axiale moyenne chuter plus fortement après l'initiation de l'écoulement de la matière, c'est-à-dire le passage du pic de contrainte. Les formulations moins chargées, comme le SMC de référence et le SMC 5, voient au contraire leur contrainte d'écoulement être stable très rapidement sur une large plage de déformations. La tendance observée pour le SMC 4 se retrouve de manière assez similaire pour le SMC 3 (figure 7.1), qui est également un matériau très chargé. Cette différence de comportement est peut être ainsi liée aux variations de taux de charges minérales dans la pâte de ces SMC. Variations qui peuvent elle même induire des variations de propriétés rhéologiques [Coussot, 2005] et qui peuvent aussi induire des cinétiques d'épaississement différentes, qui induisent à leur tour des modifications du comportement rhéologique. Des études complémentaires traitant de ce point sont nécessaires.

7.5 Conclusion

Le rhéomètre de compression simple est un outil permettant le contrôle rhéologique d'un compound SMC. Pour cela, un protocole expérimental rigoureux doit être suivi, du transport de la matière à la réalisation des essais de compression simple en passant par la fabrication des échantillons. Lorsque tous ces critères sont réunis, il est possible de détecter l'influence sur la rhéologie de faibles variations des quantités d'un ou plusieurs des constituants du SMC.

La rhéologie des compounds SMC n'est pas le seul critère déterminant la réussite des moulages et la fabrication de pièces de bonne qualité. Les comportements du SMC 5 et du SMC de référence montrent en effet que des formulations ayant des cinétiques de réticulation différentes peuvent avoir des comportements rhéologiques similaires. Elles ont donc une même aptitude à remplir le moule pour des qualités finales de pièces *a priori* différentes.

Industriellement, la démarche de contrôle rhéologique, que nous avons présentée ici pour des SMC, a prouvé son efficacité. Des partenaires du projet MOC ont mené une campagne de contrôle rhéologique sur un CIC utilisé industriellement. En suivant le protocole que nous avons mis au point, de faibles variations dans la formulation de ce CIC ainsi qu'un lot défectueux, générateur de défauts sur les pièces moulées, ont pu être détectés.

Utilité 2 : caractérisation rhéologique

Sommaire

8.1	Introduction	97
8.2	Vérification de l'absence de frottements rhéomètre-matière	98
8.3	Influence de la vitesse de déformation	99
8.4	Influence de la température	100
8.5	Influence de la fraction volumique de mèches de fibres de verre	101
8.6	Influence de la granulométrie des charges de CaCO_3	102
8.7	Conclusion	103

8.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons utiliser le rhéomètre de compression simple et les protocoles expérimentaux mis au point et montrer leur utilité pour caractériser le comportement rhéologique du SMC LP610. Les résultats expérimentaux obtenus seront comparés aux tendances trouvées dans la littérature et pourront éventuellement les compléter.

L'influence de deux paramètres matériau ont été testés : la fraction volumique de mèches de fibres de verre, notée ϕ , et la granulométrie des charges de carbonate de calcium. À notre connaissance, l'influence de la granulométrie des charges sur le comportement rhéologique des SMC n'a pas de précédent dans la littérature. Elle a cependant été étudiée pour les BMC [Orgéas *et al.*, 2008].

L'influence de paramètres procédé tels que la vitesse de déformation axiale, la température des essais ou encore la déformation a été étudiée. Les vitesses de déformation axiale, la déformation axiale et les températures testées ont été choisies pour être représentatives des sollicitations (thermiques ou mécaniques) subies par le SMC au cours du procédé industriel (*cf.* chapitre 2).

L'ensemble des courbes présentées dans cette étude sont des courbes moyennes obtenues sur un minimum de 5 essais réalisés sur le SMC de référence, le SMC 6 et le SMC 7 en veillant à conserver des conditions d'essais identiques.

8.2 Vérification de l'absence de frottements rhéomètre-matière

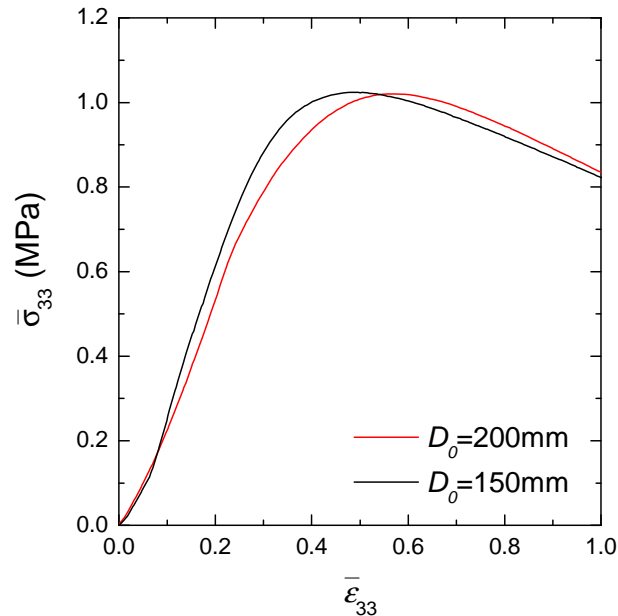


FIGURE 8.1: Évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour deux échantillons cylindriques de SMC 7 déformés à 0.1 s^{-1} ayant des diamètres initiaux différents, $D_0 = 150$ et 200 mm

Pour caractériser le comportement rhéologique d'une matière sur le rhéomètre de compression simple, la première étape consiste à s'assurer que les données d'essais correspondent à la réponse intrinsèque du matériau et non à la somme des réponses du matériau et de possible frottements entre la matière et les parois du rhéomètre (*cf.* chapitre 10). Pour cela, la démarche déjà utilisée précédemment [Dumont *et al.*, 2003b; Orgéas *et al.*, 2008; Vassal, 2007] consistant à réaliser des essais sur des échantillons ayant des dimensions initiales différentes a été adoptée. Le protocole d'élaboration présenté au chapitre 6 a été utilisé. Il a permis la fabrication d'échantillons cylindriques de diamètres initiaux égaux à $D_0 = 150$ ou 200 mm , prélevés dans un rouleau de SMC 7. Les essais de compression simple lubrifiée ont été réalisés à une vitesse de déformation axiale moyenne constante au cours des essais $\bar{D}_{33} = 0.1 \text{ s}^{-1}$. Ces essais ont été effectués dans des conditions isothermes à température ambiante. La figure 8.1 montre les évolutions des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33} = 4F_3 h / \pi h_0 D_0^2$, calculées en supposant le matériau incompressible, en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33} = \ln(h/h_0)$.

Nous pouvons voir sur les courbes de la figure 8.1 que les réponses rhéologiques des deux échantillons sont identiques. Ceci nous permet donc de dire que l'essai de compression simple lubrifiée permet d'obtenir directement le comportement rhéologique intrinsèque du matériau et vérifie par la même occasion l'absence de frottements. Ce constat nous permet de supposer, pour la suite de l'étude, l'absence de frottements lors de la compression lubrifiée des échantillons du SMC de référence et du SMC 6.

8.3 Influence de la vitesse de déformation

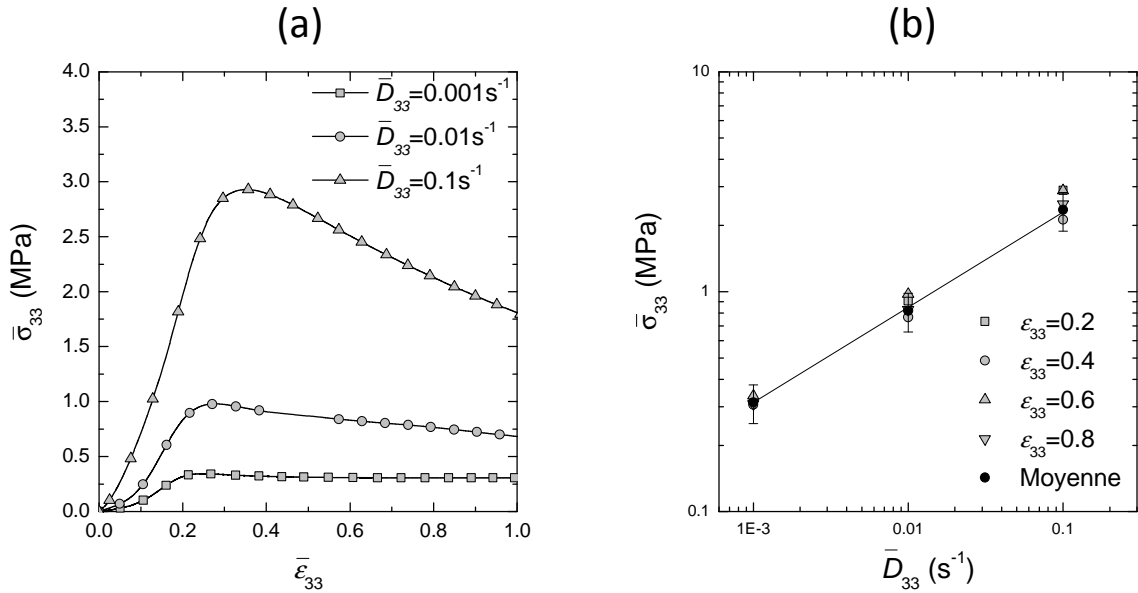


FIGURE 8.2: (a) Évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour trois vitesses de déformations axiales moyennes différentes, $\bar{D}_{33} = 0.001, 0.01$ et 0.1 s^{-1} . (b) Évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la vitesse de déformation axiale moyenne \bar{D}_{33} pour des déformations axiales moyennes différentes, $\bar{\epsilon}_{33} = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8

Les essais de compression simple lubrifiée ont été réalisés sur le SMC LP610 de référence dans des conditions isothermes à température ambiante, notée T_r . Cette température de référence correspond à une température de 20°C , soit 293 K . La forte influence de la vitesse de déformation sur la réponse rhéologique du SMC LP610 de référence est mise en évidence sur la figure 8.2 (a) où nous pouvons voir l'évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour des vitesses de déformations axiales moyennes \bar{D}_{33} égales à $0.001, 0.01$ et 0.1 s^{-1} . Afin de souligner et de quantifier cette influence de la vitesse de déformation axiale, nous avons tracé l'évolution de la contrainte axiale moyenne en fonction de \bar{D}_{33} pour quatre déformations axiales moyennes $\bar{\epsilon}_{33} = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8 . Ces courbes sont visibles sur la figure 8.2 (b). Dans tous les cas, la contrainte axiale moyenne suit une fonction puissance de la vitesse de déformation axiale moyenne de la forme :

$$\bar{\sigma}_{33} = \eta_{33}(\phi, T) \bar{D}_{33}$$

avec $\eta_{33}(\phi, T) = \eta_{33}^\phi(\phi, T) \bar{D}_{33}^{(n(\phi, T)-1)}$. Dans cette dernière expression, $\eta_{33}^\phi(\phi, T)$ est $n(\phi, T)$ sont respectivement la viscosité et la sensibilité à la vitesse de déformation. Les barres d'erreurs de $\pm 10 \%$ représentées sur la figure 8.2 (b) caractérisent la dispersion des données d'essais. Elles montrent qu'il est possible de négliger en première approximation l'influence de la déformation sur les paramètres $\eta_{33}^\phi(0.188, T_r)$ et $n(0.188, T_r)$. Ces paramètres sont respectivement égaux à $6.35 \text{ MPa} \cdot \text{s}^{n(0.188, T_r)}$ et 0.44 .

Ces résultats mettent en évidence le caractère rhéofluidifiant des SMC dans la gamme

de vitesses de déformation testées. Cette caractéristique des SMC est classiquement retrouvée dans la littérature [Lee et al., 1981; Kim et al., 1992, 1997; Le Corre et al., 2002; Dumont et al., 2003b]. De plus, sur la base des résultats expérimentaux montrés dans Le Corre et al. [2002] et Dumont et al. [2003b], pour la suite de cette étude, nous supposons que la sensibilité à la vitesse de déformation n ne dépend pas de la fraction volumique de fibres. Ainsi, nous écrirons $n(0.188, T) = n(0.108, T) = 0.44$. Enfin, on notera d'une part que la sensibilité à la vitesse de déformation n est identique à celle trouvée précédemment sur une formulation LP606 [Le Corre et al., 2002; Dumont et al., 2005]. On remarquera d'autre part que la consistance est également proche de celle trouvée pour la formulation LP606 à un taux de fibre identique ($\phi = 0.188$).

8.4 Influence de la température

Pour quantifier l'influence de la température sur la rhéologie des SMC LP610, plusieurs essais lubrifiés ont été réalisés dans des conditions isothermes à des températures de 40, 60 et 80°C sur le SMC de référence. Nous avons vérifié au préalable (vérification faite par MCR) par calorimétrie différentielle que les temps de chauffe de 15 minutes environ, utiles pour porter les échantillons à la température d'essai, n'affectaient pas la réaction de réticulation de la pâte. Ces essais viennent s'ajouter aux essais réalisés à température ambiante présentés au paragraphe précédent. Ils ont été réalisés pour deux vitesses de déformation moyennes $\bar{D}_{33}=0.1$ et 0.01 s^{-1} .

La figure 8.3 (a) met en évidence la forte chute du niveau de contrainte lorsque la température d'essai augmente. Cette chute est causée par la diminution de la viscosité de la pâte SMC. Elle a été de plus observée pour les deux vitesses de déformation testées. Il a été montré dans la littérature [Le Corre et al., 2002; Dumont et al., 2003b] que, quelle que soit la température testée, la contrainte axiale moyenne est une fonction puissance de la vitesse de déformation (figure 8.3 (b)). Il est donc possible d'identifier les paramètres $\eta_{33}^{\phi}(\phi, T)$ et $n(\phi, T)$ et de mesurer leur évolution lorsque la température augmente (figure 8.3 (c) et (d)). Nous pouvons voir sur la figure 8.3 (c) que la viscosité $\eta_{33}^{\phi}(\phi, T)$ suit une loi d'Arrhenius de la température :

$$\eta_{33}^{\phi}(\phi, T) = \tilde{\eta}_{33}^{\phi} e^{b\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)},$$

avec $\tilde{\eta}_{33}^{\phi}$, la viscosité du SMC à la température ambiante T_r et b identifié à partir de l'ensemble des expériences comme étant égal à 2600 K^{-1} . Ces résultats sont comparables aux résultats de la littérature [Boylan et al., 2003; Orgéas et al., 2001].

De la même façon, nous pouvons voir que la sensibilité à la vitesse de déformation augmente fortement lorsque la température augmente. Ceci tend à faire évoluer le régime du SMC vers un régime newtonien pour lequel $n = 1$. Enfin, la figure 8.3 (b) met en évidence le bon accord entre les données expérimentales et les tendances données par l'équation suivante, dont l'évolution des paramètres est donnée sur les figures 8.3 (c) et (d).

$$\bar{\sigma}_{33} = \eta_{33}^{\phi}(\phi, T) \bar{D}_{33}^{n(\phi, T)} \quad (8.1)$$

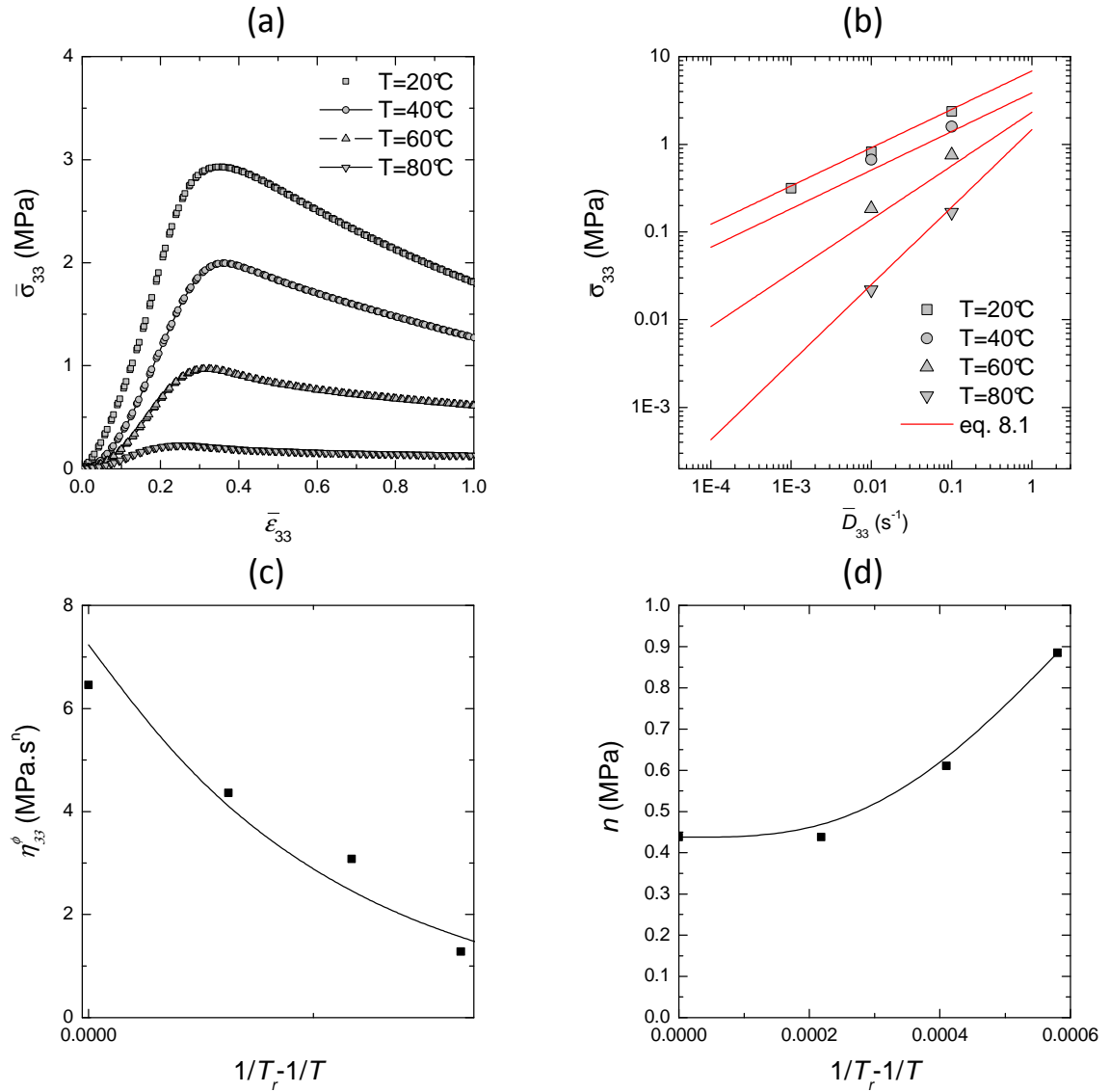


FIGURE 8.3: (a) Évolution des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour les quatre températures considérées ($T = 20, 40, 60$ et 80°C). (b) Évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la vitesse de déformation axiale moyenne \bar{D}_{33} pour les quatre températures considérées et comparaison au modèle de *Orgéas et al.* [2001]; *Le Corre et al.* [2001]; *Dumont* [2003]. Évolution de la viscosité η_{33}^ϕ (c) et de la sensibilité à la vitesse de déformation n (d) avec la température

8.5 Influence de la fraction volumique de mèches de fibres de verre

Deux fractions volumiques de mèches de fibres de verre ont été testées au cours de cette étude. Les graphiques de la figure 8.4 mettent en évidence la forte influence de ce paramètre matériau sur le comportement rhéologique des SMC et en particulier sur le niveau de contrainte nécessaire à l'écoulement de ces derniers. Nous pouvons voir sur la figure 8.4 (b), la comparaison des viscosités de compression $\eta_{33}^\phi = \bar{\sigma}_{33}/\bar{D}_{33}$ obtenues pour

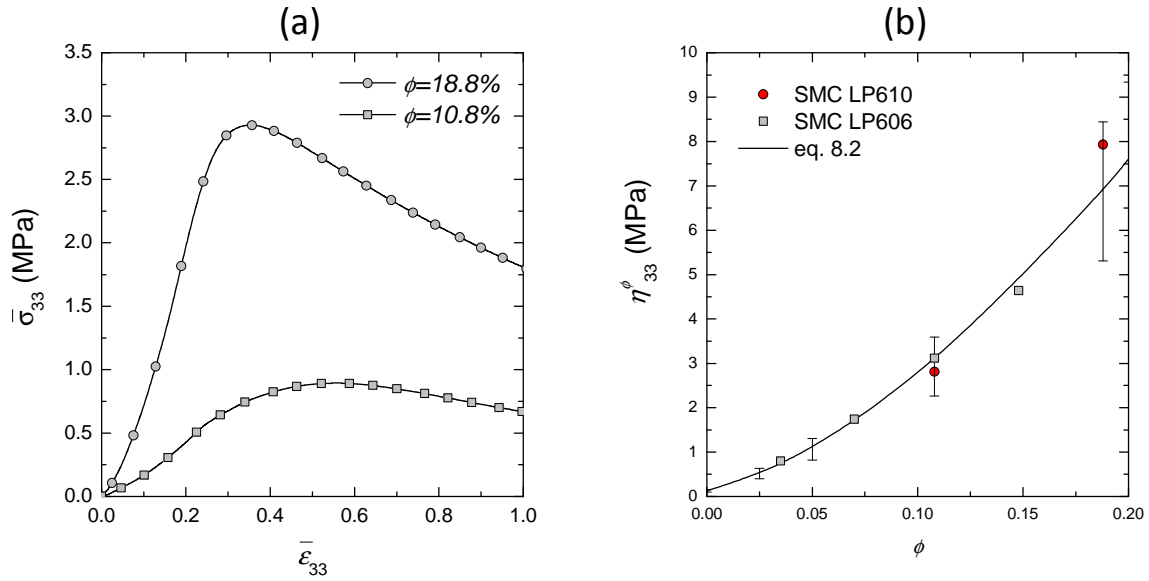


FIGURE 8.4: (a) Évolution des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{33}$ pour les deux fractions volumiques de mèches de fibres de verre $\phi=0.108$ et 0.188 et à une vitesse de déformation axiale moyenne $\bar{D}_{33} = 0.1 \text{ s}^{-1}$. (b) Comparaison de l'évolution de la viscosité η_{33}^ϕ au pic de contrainte en fonction de la fraction volumique de mèches de fibres de verre ϕ entre les données obtenues sur la LP610 (ce travail), la LP606 [Dumont *et al.*, 2003b] et la forme phénoménologique proposée dans [Dumont *et al.*, 2003b]

des formulations très proches, c'est-à-dire la LP606 [Dumont *et al.*, 2003b] et la LP610 (toutes deux issues du même fournisseur matière). On remarque que, quelle que soit la formulation testée, les données semblent suivre une évolution similaire à la forme polynomiale proposée dans [Dumont *et al.*, 2003b] pour quantifier l'effet du renfort fibreux sur la rhéologie du SMC LP606 :

$$\eta_{33}^\phi = (0.86 + 86\phi + 860\phi^2)\eta_{33}^0. \quad (8.2)$$

8.6 Influence de la granulométrie des charges de CaCO_3

Nous avons caractérisé la rhéologie du SMC 6, dont la formulation ne diffère de celle du SMC de référence que par la granulométrie de ses charges minérales (*cf.* chapitre 4). Pour cela, des essais de compression simple lubrifiée ont été réalisés à trois vitesses de déformation axiale moyenne $\bar{D}_{33} = 0.001, 0.01$ et 0.03 s^{-1} , dans des conditions isothermes à la température ambiante T_r , sur le SMC de référence et le SMC 6. La figure 8.5 (a) met en exergue la forte influence de la granulométrie des charges minérales (de type A pour le SMC de référence et de type B pour le SMC 6) sur le niveau de contraintes atteint au cours des essais de compression simple lubrifiée. La forme des courbes est toutefois comparable, avec une augmentation rapide de la contrainte axiale moyenne jusqu'à une contrainte d'écoulement, puis une stabilisation de cette dernière lorsque la déforma-

tion axiale moyenne augmente. Le graphique de la figure 8.5 (b) montre l'évolution de la contrainte axiale moyenne (au seuil) avec la vitesse de déformation axiale moyenne pour les deux SMC testés présentant des granulométries différentes. Nous remarquons que la contrainte axiale moyenne suit une fonction puissance de la vitesse de déformation, quelle que soit la granulométrie des charges considérée. Le comportement des deux SMC est rhéofluidifiant : les consistances et sensibilité à la vitesse de déformation sont respectivement égales à $6.35 \text{ MPa}\cdot\text{s}^n$ et 0.44 pour la formulation de référence (avec la granulométrie A), et de $6.29 \text{ MPa}\cdot\text{s}^n$ et 0.5 pour le SMC 6 (avec la granulométrie B).

Ces tendances rejoignent celles obtenues sur du BMC prélevé en sortie de buse [Orgéas *et al.*, 2008] et plus généralement les tendances enregistrées pour les pâtes et suspensions granulaires [Coussot, 2005] : il est plus aisé de déformer une suspension granulaire à la granulométrie étalée (granulométrie B) qu'une suspension équivalente, mais à la granulométrie plus reserrée (granulométrie A).

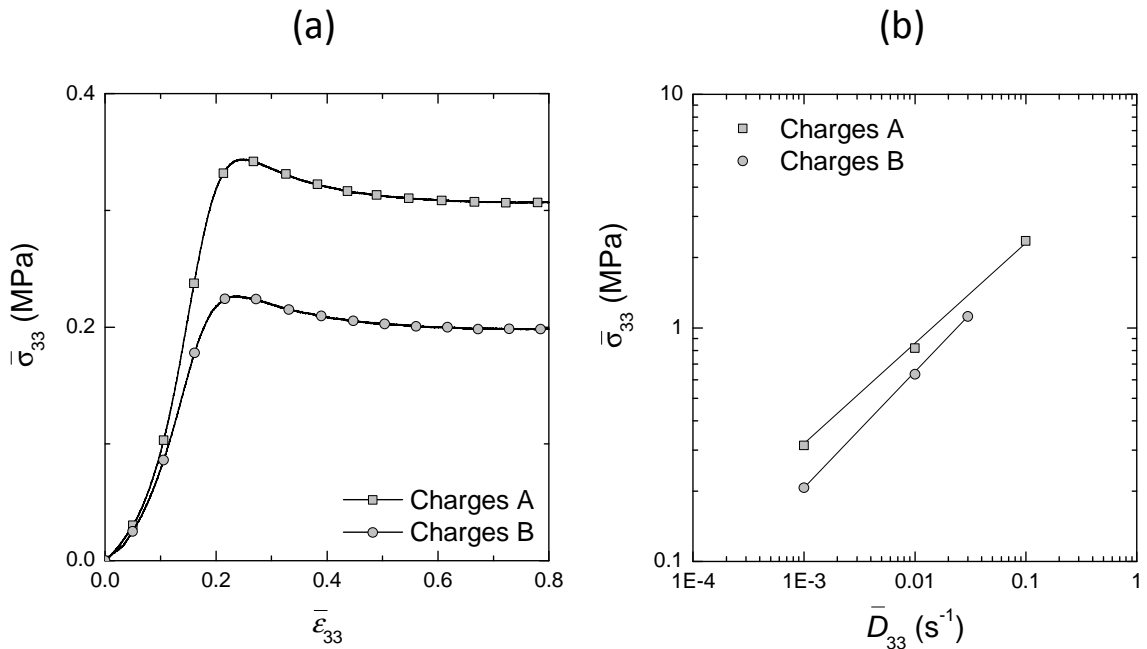


FIGURE 8.5: (a) Évolution des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour les deux granulométries A et B testées à une vitesse de déformation axiale moyenne $\bar{D}_{33} = 0.001 \text{ s}^{-1}$. (b) Évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la vitesse de déformation axiale moyenne \bar{D}_{33} pour les deux types de charges A (SMC de référence) et B (SMC 6)

8.7 Conclusion

La rhéologie du SMC LP610 a été caractérisée dans ce chapitre. L'influence de divers paramètres matériau (granulométrie de charges, taux de fibres) et procédé (vitesse de déformation, température) a pu être mise en évidence. Ces résultats expérimentaux ont été comparés aux tendances relevées dans la littérature sur une formulation proche, et ont

permis de mettre en évidence des tendances similaires. Nous avons pu également montrer la dépendance de la rhéologie de ces matériaux avec la granulométrie de leurs charges de carbonate de calcium.

Cette influence est non négligeable, peu étudiée dans la littérature, et mériterait des travaux plus poussés (rôle de la granulométrie, de la forme des charges, de leur affinité avec la matrice polymère, couplage avec les réactions d'épaississement...), qui dépassent les objectifs fixés dans cette thèse.

À l'issue de ces deux derniers chapitres, nous avons ainsi vu qu'il était possible, à partir d'essais rhéologiques de compression simple, de méthodes de préparation et de dépouillement d'essais appropriés, de contrôler, mais aussi de caractériser la rhéologie des SMC et BMC. Nous allons voir dans le chapitre suivant que ce type de caractérisation permet de simuler la mise en forme de ces matériaux.

Utilité 3 : caractérisation et modélisation de la rhéologie d'un BMC - vers la modélisation de sa mise en forme

Pour illustrer l'utilisation qui peut être faite des rhéomètres de compression simple et de compression en canal dans le cadre de la caractérisation de la rhéologie des compounds, une étude complète sur un BMC prélevé en sortie de buse d'injection est présentée ici. Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'un article dans la revue «International Journal of Materials Forming» en 2010 dont le résumé est donné ci-dessous en français.

“Towards the mould filling simulation of polymer composites reinforced with mineral fillers and short fibres”

O. Guiraud, P.J.J. Dumont, L. Orgéas, J.P. Vassal, T.H. Le and D. Favier

publié dans

“International Journal of Materials Forming, Vol. 3, p. 1313-1326 (2010)”

Les BMC sont des composites à renfort fibreux court qui, au cours de leur mise en forme, se comportent comme des suspensions concentrées de fibres dans lesquelles le fluide suspensif peut lui-même être vu comme une suspension granulaire constituée de polymères et de charges minérales. Dans cette étude, une méthode est proposée afin de modéliser leur écoulement dans les moules. La rhéologie d'un BMC industriel a ainsi été analysée en réalisant deux types d'essais rhéologiques : un essai de compression simple et un essai de compression en déformation plane (ou compression en canal). Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de mettre en évidence le rôle de la déformation, de la vitesse de déformation et du type de chargement mécanique sur la rhéologie des BMC. Sur la base de ces observations, un modèle tensoriel tridimensionnel pour le comportement viscoplastique et anisotrope des BMC est proposé. Ses paramètres sont identifiés à partir des résultats des essais précédents. Ce modèle a été implanté dans un code éléments finis spécifiquement développé pour la simulation du moulage par compression des compounds BMC et SMC. Le code développé permet de tester l'influence des paramètres rhéologiques et des frotte-

ments moule-matière sur la réponse du modèle. Les prévisions de la simulation ont été comparées aux résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'un écoulement complexe où le BMC remplit un moule canal muni d'obstacles. Elles s'accordent bien avec les observations expérimentales.

L'article a été inséré ci-dessous dans ce manuscrit dans sa version rédigée en anglais. Notons que les éléments présentés dans les paragraphes 9.2.1 et 9.2.2 ont déjà été détaillés dans certains chapitres précédents.

Sommaire

9.1	Introduction	106
9.2	Experimental Procedure	108
9.2.1	Material	108
9.2.2	Rheometers	109
9.2.3	Sample preparation and testing conditions	112
9.3	Experimental Results	113
9.4	Proposition of a 3D tensorial model	116
9.4.1	Model definition	116
9.4.2	Identification of constitutive parameters	118
9.5	Mould filling simulation	120
9.5.1	Finite Element code for compression moulding	120
9.5.2	Comparison experiments / simulations	120
9.6	Conclusion	123

9.1 Introduction

Bulk Moulding Compounds (BMC) are polymer composite materials. Their matrix is made up of $\approx 20\text{-}40$ wt% thermoset polymer (polyester) with a high content ($\approx 40\text{-}60$ wt%) of mineral fillers (CaCO_3 , Al_2O_3). The matrix is reinforced by $\approx 20\text{-}30$ wt% of short entangled glass fibres. BMC's are widely used by the electric industry to produce small components having good surface quality and complex shapes, as well as by the automotive industry to produce for example car panels. Their processing consists in (i) the compounding phase, i.e. mixing uncured polyester resin, mineral fillers, glass-fibre bundles and other additives, (ii) the injection or compression moulding phase (1 - 10 s) during which these compounds are forced to fill a hot mould (150°C), (iii) the resin cure within the hot mould (60 - 180 s). During their forming process (stage (ii)), BMC behave as concentrated fibre suspensions with a suspending fluid which is also a concentrated granular suspension made up of a liquid polymer filled with a high content of mineral fillers.

Many studies in the literature deal with the experimental characterisation of the rheology of "standard" polymer composites reinforced by short, long or continuous fibres or fibre bundles, by subjecting these semi-dilute or concentrated fibre suspensions to shear, elongational, lubricated compression or squeeze flows (e.g. [Ausias et al., 1992; Souloumiac and Vincent, 1998; Dweib and Brádaigh, 1999; Servais et al., 1999b, 2002; Thomasset et al., 2005; Sepehr et al., 2004; Djalili-Moghaddam and Toll, 2006; Caba et al., 2007; Dumont et al., 2007b; Férec et al., 2009]). These studies are the basis to establish or validate rheological models that can be used to simulate the forming processes of these composites (e.g.

[Lipscomb *et al.*, 1988; Shaqfeh and Fredrickson, 1990; Toll and Månson, 1994; Yamane *et al.*, 1995; Switzer and Klingenberg, 2003; Le Corre *et al.*, 2004, 2005; Djalili-Moghaddam and Toll, 2005; Ausias *et al.*, 2006]).

However, less is known on the rheology of fibre-reinforced polymer composites when the polymer is also filled with solid particles, i.e. when the suspending fluid is also a concentrated granular suspension [Coussot and Ancey, 1999]. For example, some studies were carried out to understand the rheology of Sheet Moulding Compounds (SMC), a fibre-bundle reinforced thermoset polymer composites with a matrix, which was similar to that of the BMC [Silva-Nieto and Fisher, 1981; Lee *et al.*, 1981; Lin *et al.*, 1997; Kotsikos and Gibson, 1998; Le Corre *et al.*, 2002; Abrams and Castro, 2003; Dumont *et al.*, 2003b; Comte *et al.*, 2006].

Surprisingly, even though BMC are widely used in the industry for two decades, very few studies concern their rheology during their forming process. Similarly, studies concerning the simulation of their forming are scarce. Blanc *et al.* [1992] were the first to show that during their forming process, BMC's follow a temperature-dependent shear-thinning behaviour. This was confirmed by Kenny and Opalicki [1996]. However, in these studies, BMC's were subjected to heterogenous deformation modes, so that it was not possible to propose suitable rheological models for these materials without *a priori* constitutive assumptions. More recently, Orgéas *et al.* [2008] proposed an extensive experimental study of the rheology of a BMC. For that purpose, BMC samples were deformed using lubricated simple compression experiments, similar to those initially proposed for SMC or other planar fibre or fibre-bundle reinforced polymer composites [Le Corre *et al.*, 2002; Dumont *et al.*, 2003b, 2007b]. Provided both a good lubrication and samples of large dimensions (with respect to the fibre length), these tests allow the rheology of compounds to be analysed with reduced variability and without any *a priori* constitutive assumptions. Doing so, the roles of the fibre content, the granulometry of the mineral filler, the current strain, the strain rate and the mechanical loading history on stress levels required to deform the studied BMC's were emphasised. In all cases, it was concluded that BMC's exhibited a pronounced and dominant non-linear viscous behaviour, with some elastic and strain hardening effects : a simple non-linear 1D viscoelastic model was proposed to capture such effects. However, the 1D model cannot be used in mould filling simulations.

Within that context, the aim of this paper is to pursue the work that has been initiated in Orgéas *et al.* [2008] to model mould filling with BMC. For that purpose, an industrial BMC was collected at the outlet of an industrial injection machine (section 9.2.1). BMC samples were then deformed by using lubricated simple and plane strain compression deformation modes (section 9.2.2). Experimental results underline the influence of the loading path, the current strain, as well as the imposed strain rate on recorded stress levels (section 9.3) : a simple 3D non-linear viscous tensorial model is then proposed to fit these trends (section 9.4). This model is implemented into a finite element code dedicated to the compression moulding of compounds. Simulations results are compared with compression experiments achieved with rather complex flow situations (section 9.5).

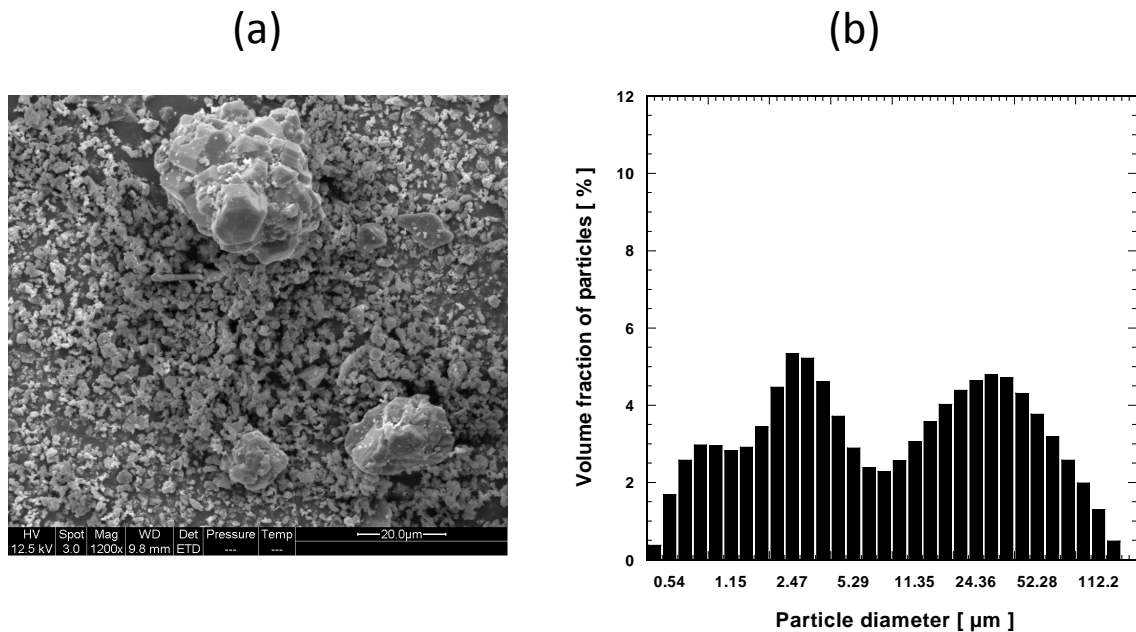


FIGURE 9.1: SEM micrograph (a) and particle size distribution (obtained from a particle sizer Malvern Master Sizer X) (b) of the Al_2O_3 filler.

9.2 Experimental Procedure

9.2.1 Material

The tested BMC is very close to that used in *Orgéas et al.* [2008]. It differs from the last formulation by its longer ageing time. It was prepared and mixed by Compositec (Le Bourget-du-Lac, France). Its matrix is made up of polyester resin (35.25 wt%), zinc stearate (2.65 wt%), moulding agents (8.8 wt%), and is filled with alumina (53.3 wt%) particles, the typical aspect and size distribution of which are given in figure 9.1 (a) and 9.1 (b), respectively. Hence, the matrix is a granular suspension with a high concentration of mineral fillers. It is then reinforced with glass-fibre bundles (initial length 6mm, 200 fibres with a $13.7 \mu\text{m}$ diameter) at a mass fraction of 20 wt%, which corresponds to a volume fraction of fibres of 15.4%. In order to account for the modifications entailed prior to mould filling on the fibrous microstructure of the BMC compounds (e.g. induced by the flow through an injection screw), the tested BMC was preliminary poured into an injection screw and taken at its exhaust. At this stage, fibre bundles were completely broken up, and the remaining fibres had a length comprised between 0.1 and 10 mm (see figure 9.2, mean value ≈ 0.5 mm). They form a complex intricate connected network where (i) no privileged orientation can be found [*Orgéas et al.*, 2008] and (ii) approximately 5 to 10 fibre-fibre contacts per fibre may occur [*Doi and Edwards*, 1978; *Ranganathan and Advani*, 1991; *Toll*, 1998; *Le Corre et al.*, 2005].

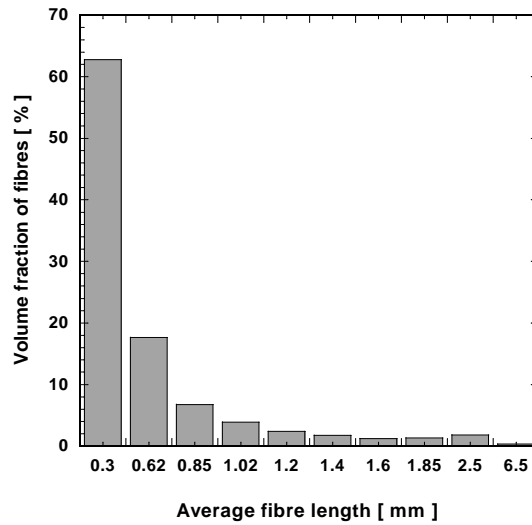


FIGURE 9.2: Distribution of the fibre length within the BMC at the exhaust of the injection press (obtained from the Morfi LB-01, TechPap).

9.2.2 Rheometers

In order to characterise the rheology of the studied fibre-reinforced granular suspension, two specifically designed rheometers were used. Compared with standard commercial rheometers, these rheometers allow samples with very large dimensions, *i.e.* higher than the size of the microstructure heterogeneities, to be deformed, thus reducing both the scattering of results and possible boundary effects. These two rheometers were mounted on a mechanical testing machine (MTS 4M, load cell 20 kN, maximum cross-head velocity 8 mm s⁻¹).

1. The first apparatus is the simple compression rheometer initially developed for the rheology of sheet moulding compounds [Le Corre *et al.*, 2002; Dumont *et al.*, 2003b; Orgéas *et al.*, 2008]. Tests consist in compressing lubricated cylindrical samples (initial radii $R_0 = 35$ mm and 50 mm, initial height $h_0 = 20$ mm) at constant axial average strain rates $\bar{D}_{33} = \dot{h}/h$ (compression direction given by the unit vector \mathbf{e}_3) between two horizontal platens parallel to the $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ plane : $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ being the usual orthogonal reference frame. During the test, the sample height h and the axial force F_3 are measured so that the average axial logarithmic strain $\bar{\varepsilon}_{33}$ and stress $\bar{\sigma}_{33}$ can be estimated by $\ln(h/h_0)$ and $F_3 h_0 / (\pi R_0^2 h)$ ^a, respectively (assuming the incompressibility of the studied suspensions). Provided a good lubrication of the samples (here using a silicone grease), a homogeneous deformation mode of the samples is observed [Dumont *et al.*, 2003b; Orgéas *et al.*, 2008]. Hence, the Hencky strain ε and strain rate \mathbf{D} tensors can be estimated for all material points of the tested specimens :

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon}_{33}(\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 - \frac{1}{2}\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 - \frac{1}{2}\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2), \quad (9.1)$$

a. In the following, compression forces, stresses, strains and strain rates will be plotted arbitrarily as positive values, by convention

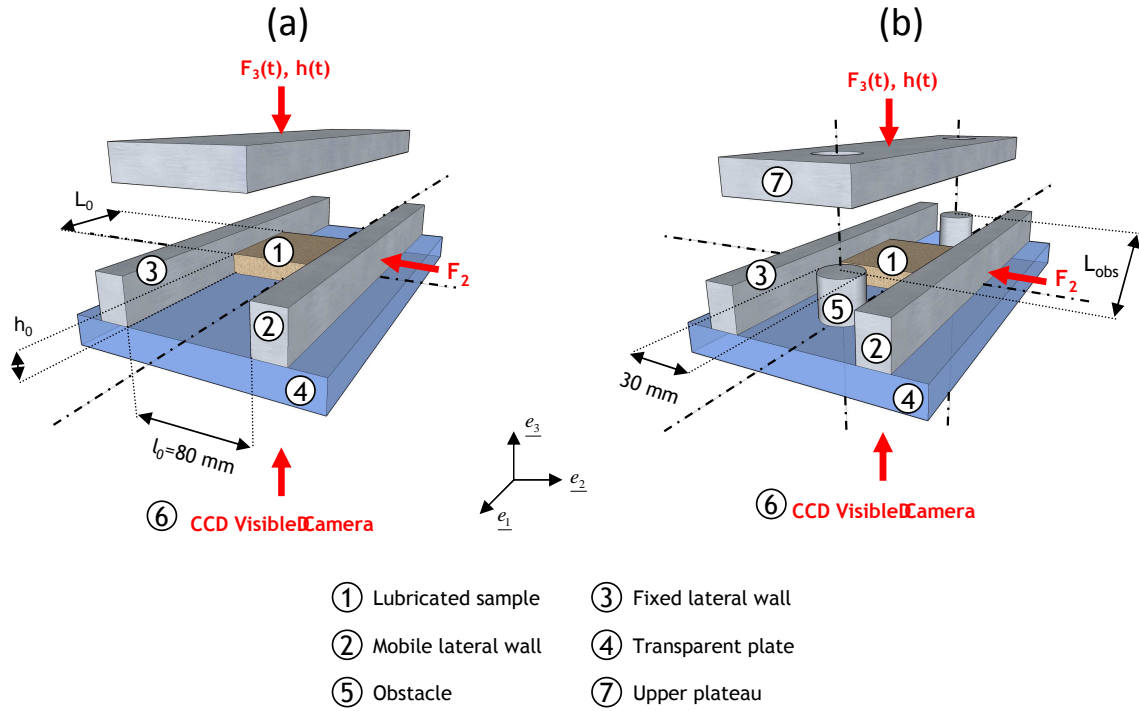


FIGURE 9.3: Oversimplified schemes of the plane strain compression rheometer without (a) and with (b) cylindrical obstacles.

$$\mathbf{D} = \bar{D}_{33}(\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 - \frac{1}{2}\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 - \frac{1}{2}\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2). \quad (9.2)$$

The lubrication layers between the platens and the specimen ensure the homogeneity of the flow, but they may induce friction forces that may disturb results. This was not observed for SMC [Le Corre *et al.*, 2002; Dumont *et al.*, 2003b], but was clearly established for BMC [Orgéas *et al.*, 2008]. In such a case, (i) by performing two tests using two different initial radii R_0 and (ii) by assuming the lubrication layers act as Newtonian boundary layers (with a hydrodynamic friction coefficient λ), it is then possible [Orgéas *et al.*, 2008] to estimate the Cauchy stress tensor

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{33}\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 \quad (9.3)$$

with

$$\sigma_{33} = \bar{\sigma}_{33} - \frac{\lambda h_0 R_0^2}{4 h^3} \dot{h}. \quad (9.4)$$

The friction coefficient λ was found to be close to $1 \cdot 10^{-3} \text{ N s mm}^{-3}$ for the experiments performed using the simple compression rheometer. As shown in figure 9.5(a), accounting for the correction proposed by equation (9.4), stress-strain curves do not depend on the initial radii of the samples.

2. The second apparatus is a plane strain compression rheometer, which was recently designed [Vassal, 2007] based on that previously developed for SMC [Dumont *et al.*, 2003b]. As shown in the oversimplified scheme given in figure 9.3(a) and the photographs displayed in figure 9.4, lubricated rectangular samples (1) (initial length

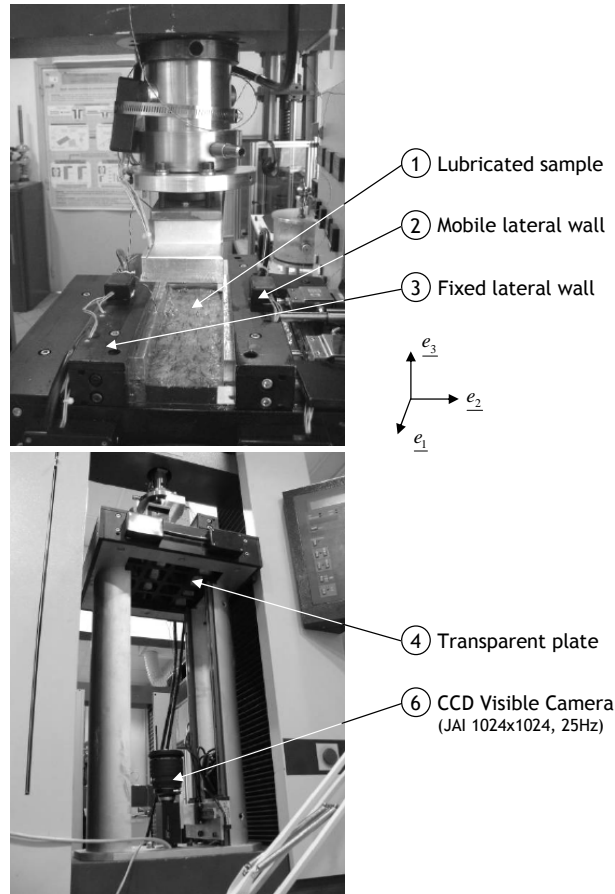


FIGURE 9.4: Photographs of the plane strain compression rheometer.

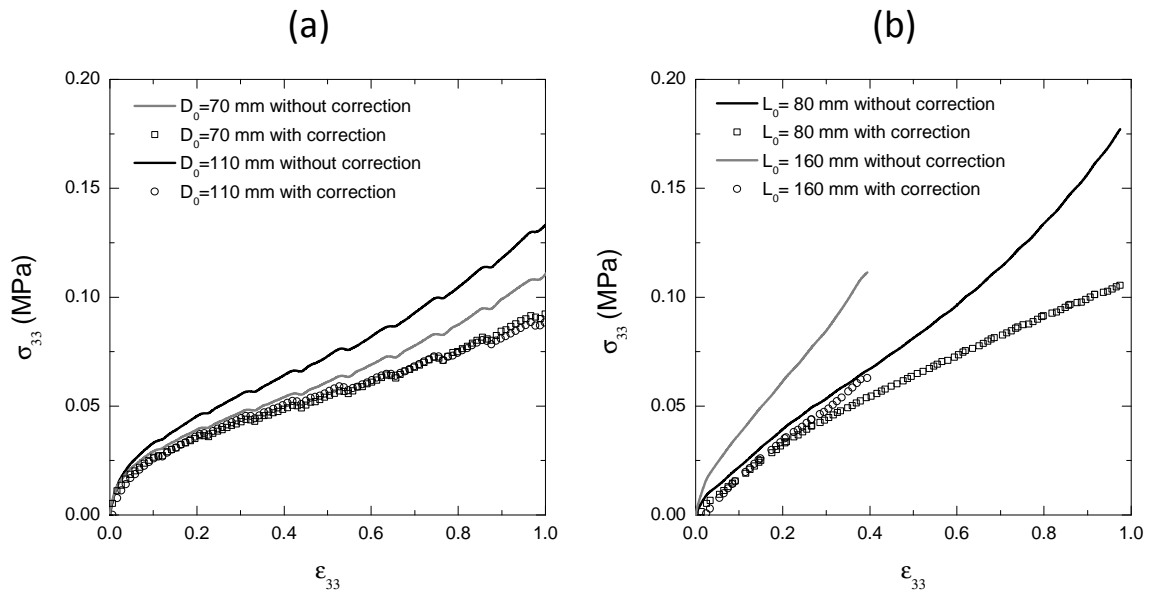


FIGURE 9.5: Correction of simple (a) and plane strain (b) compression stress-strain curves obtained for various samples dimensions.

along the \mathbf{e}_1 -direction $L_0 = 80$ mm or 160 mm, initial length along the \mathbf{e}_2 -direction $l_0 = 80$ mm, initial height along the \mathbf{e}_3 -direction $h_0 = 20$ mm) are compressed in the \mathbf{e}_3 -direction at constant axial average strain rates $\bar{D}_{33} = \dot{h}/h$ and forced to flow in the \mathbf{e}_1 -direction. During the test, the sample height h , the axial force F_3 but also the lateral force F_2 are measured, so that the average axial logarithmic strain $\bar{\varepsilon}_{33}$ and stresses $\bar{\sigma}_{33}$ and $\bar{\sigma}_{22}$ can be estimated by $\ln(h/h_0)$, $F_3 h_0 / (L_0 l_0 h)$ and $F_2 / (L_0 h_0)$, respectively. Notice that the lower platen (4) of this new rheometer is a 20 mm thick quenched glass plate, which permits to observe, using a CCD camera (6) positioned below it (JAI 1024×1024 pixel, 25 Hz), the flow of samples during the experiments (see figures 9.3 and 9.4). Once again, a good lubrication of samples allows a homogeneous sample flow [Dumont *et al.*, 2003b; Vassal, 2007] to be obtained, so that ε and \mathbf{D} can be considered as uniform in the sample :

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon}_{33}(\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1), \quad (9.5)$$

$$\mathbf{D} = \bar{D}_{33}(\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1). \quad (9.6)$$

By adopting a similar approach to that followed for the analysis of simple compression tests [Orgéas *et al.*, 2008], it can be shown that the Cauchy stress tensor within flowing samples can be estimated by

$$\sigma = \sigma_{33}\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 + \sigma_{22}\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2 \quad (9.7)$$

with

$$\sigma_{33} = \bar{\sigma}_{33} - \frac{\lambda L_0^2 h_0^2}{6 h^4} \dot{h} \quad \text{and} \quad \sigma_{22} = \bar{\sigma}_{22} - \frac{\lambda L_0^2 h_0^2}{6 h^4} \dot{h}. \quad (9.8)$$

As shown from figure 9.5(b), fairly good corrections of plane strain compression curves were obtained with $\lambda = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ N s mm}^{-3}$. This value is lower than the one found for the simple compression rheometer, because the surface roughness is lower for the plane strain compression rheometer than for the simple compression one.

Likewise, in order to check the validity of the method proposed in this work (see section 9.5), notice that this second rheometer was also modified to analyse the BMC flow in a more complex mould. This one allows the compression through a channel with two vertical cylindrical obstacles (5) (diameter = 30 mm) which can slide inside the upper platen (7), as depicted in figure 9.3(b). The cylinders are positioned in the middle of the width of the channel at a distance $L_{obs} = 180$ mm.

9.2.3 Sample preparation and testing conditions

To produce simple and plane strain compression samples, the following method was strictly repeated in order to assume that all tested samples have nearly the same initial fibrous microstructure :

- a prescribed amount of BMC was extracted from bags and hand-mixed in order to induce fibrous microstructures with random fibre orientation and to pre-shape cylindrical (for simple compression) or rectangular samples (for plane strain compression) close to their final dimensions.

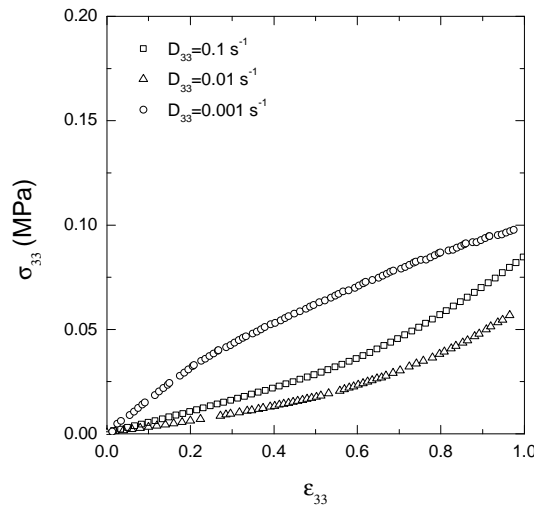


FIGURE 9.6: Evolution of the axial stress σ_{33} with the axial strain ϵ_{33} during plane strain compressions performed at different strain rates D_{33} .

- pre-shaped samples were then put into cylindrical or rectangular moulds and compressed at a closing force of 20 kN in order to adjust the final sample dimensions. During such a nearly oedometric compaction, the flow of the BMC was limited, so that its microstructure was likely to evolve weakly.

Thus, the fibrous microstructures of produced samples initially exhibit transverse isotropy, the symmetry axis of which is parallel to the compression axis \mathbf{e}_3 . Therefrom, samples were placed into the rheometers and deformed at room temperature (25°C) and at constant average axial strain rate \bar{D}_{33} ranging from 10^{-3} to 10^{-1} s^{-1} .

9.3 Experimental Results

Typical stress-strain curves obtained during simple or plane strain compression experiments are plotted in figures 9.5 and 9.6.

- As evident from these figures, whatever the mechanical loading and whatever the considered strain rate, the stress-strain curves exhibit a noteworthy strain hardening. The first stress increase, i.e. when $\epsilon_{33} < 0.25$, can be due to viscoelastic effects [Orgéas *et al.*, 2008]. Above, the stress increase is approximately 300% to 1000% when the strain goes from 0.25 to 1. Such a hardening may be induced (i) by the rearrangement of the mineral particles and the polymer within the matrix and (ii) by the alignment of the glass fibres along the flow direction. In order to gauge the importance of these two possible mechanisms, two graphs have been plotted in figure 9.7 :
- Graph (a) is built from the simple compression experiments performed in [Orgéas *et al.*, 2008]. For this type of flow, the initial nearly planar random fibrous microstructure should not evolve drastically [Dumont *et al.*, 2007b; Chalencon *et al.*, 2010]. The graph represents the evolution of the normalised stress σ^* as a function of the axial strain ϵ_{33} , during the simple compression at $D_{33} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ of two

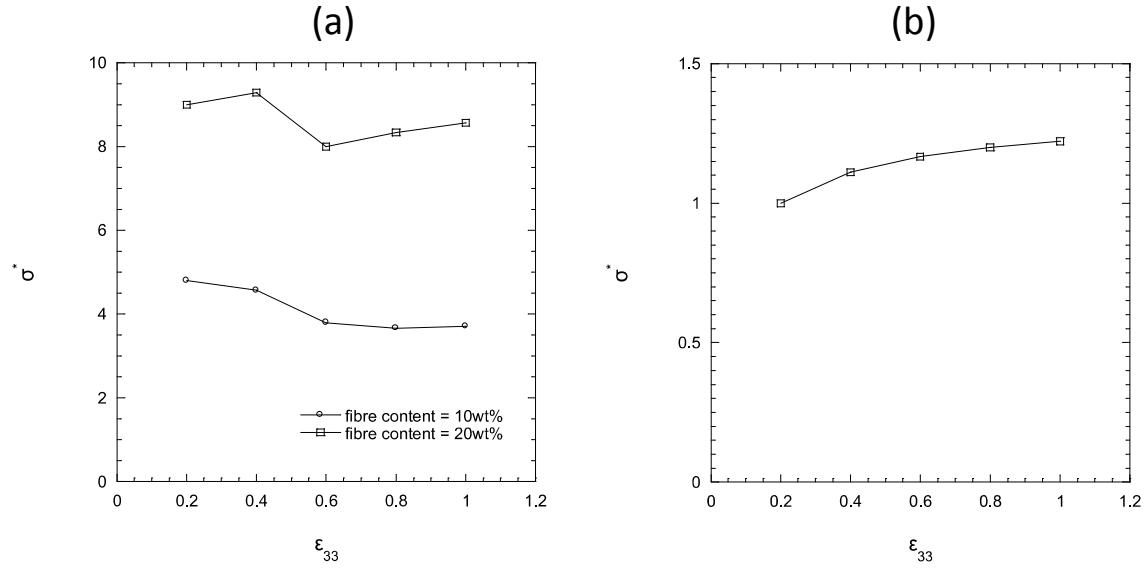


FIGURE 9.7: Evolution of the dimensionless stress σ^* with the axial strain $\bar{\epsilon}_{33}$ when $\bar{D}_{33} = 0.1 \text{ s}^{-1}$. σ^* is estimated from simple compression experiments performed in *Orgéas et al.* [2008] (a) and compressions (simple and plane) performed in this work (b)

BMC's exhibiting a fibre content of 10 wt% and 20 wt%. The dimensionless axial stress σ^* corresponds to the axial stress σ_{33} recorded for those BMC divided by the axial stress σ_{33} recorded for the BMC without fibre (fibre content = 0 wt%). As shown from this graph, whatever the investigated fibre content, the dimensionless stress σ^* is more or less constant. An identical trend was also noticed during the flow of fibre reinforced mortars, that displayed a microstructure and a rheology rather close to the BMC ones [*Chalencón et al.*, 2010]. Hence, the strain hardening observed in simple compression is mainly due to the pasty matrix, *e.g.* to a rearrangement of the mineral particles and the polymer during flow.

- Graph (b) is built from the simple and plane strain compression experiments shown in figure 9.5, *i.e.* with the same material. In this case, σ^* corresponds to the axial stress σ_{33} recorded during the plane strain compression divided by the axial stress σ_{33} recorded during the simple compression. As seen in this graph, a slight increase, about 20%, of σ^* is observed. Such a trend follows that observed during the elongation of standard polymer suspensions reinforced with fibres (*e.g.* *Férec et al.* [2009]), it is due to the evolution of the fibre orientation along the flow direction \mathbf{e}_1 during the plane strain compression [*Dumont et al.*, 2007b]. It is also of the same order of magnitude as that predicted by the micro-macro model developed in *Le Corre et al.* [2005] for SMC, *i.e.* quite similar concentrated fibre suspensions. Anyway, the strain hardening that fibre orientation evolution can induce is much smaller than the one which is induced by the local deformation of the pasty matrix, at least for the investigated testing conditions.
- The imposed axial strain rate D_{33} also plays a significant influence, as shown from figure 9.6, which emphasises the strong viscous behaviour of the tested BMC. To better underline this, figure 9.8 reports the evolution of the axial plane strain stress

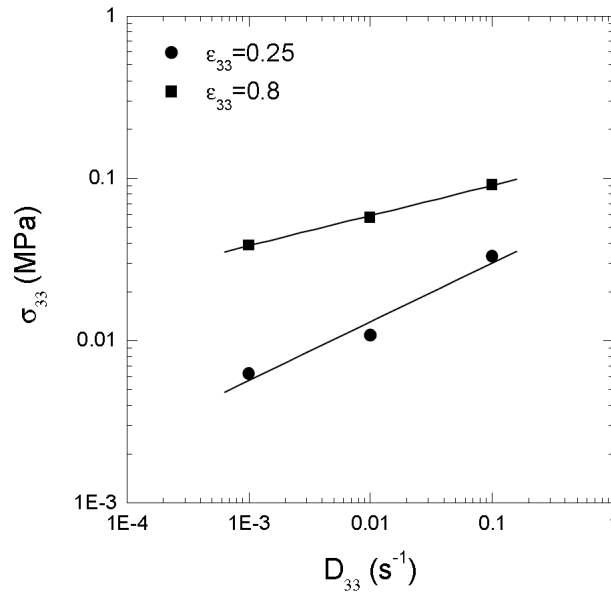


FIGURE 9.8: Plane strain compression results. Evolution of the axial stresses σ_{33} recorded at two axial strains ($\bar{\epsilon}=0.25$ and 0.8) with respect to the axial strain rate \bar{D}_{33} (continuous lines are the power-laws used to fit the data)

σ_{33} recorded at two axial strains ϵ_{33} , *i.e.* 0.25 and 0.8. In both cases, the viscosity is a power-law function of the strain rate D_{33} , *i.e.* $\eta_{33} = \eta_{33}^0 D_{33}^{n-1}$. The consistency η_{33}^0 and the strain rate sensitivity n are respectively equal to 0.09 MPa s ^{n} and 0.22 MPa s ^{n} and to 0.34 and 0.22, when $\epsilon_{33} = 0.25$ and 0.8, respectively. A very similar trend has been reported previously [Orgéas *et al.*, 2008], even for the BMC without fibre. Thus, both the decrease of n with ϵ_{33} and the strain hardening (which implicitly induces an increase of the consistency η_{33}^0) are mainly due to a rearrangement of the mineral fillers and the polymer during flow. For instance, as the compression is increased, the Newtonian polymer which is between contacting particles and which acts as a lubricant may be progressively expelled from contacting zones, so that associate lubrication forces would be lowered with respect to Coulombic friction forces [Coussot and Ancey, 1999] : this would be a possible scenario occurring at the microscale.

- For plane strain compression tests, the stress ratio σ_{33}/σ_{22} is a decreasing function of the axial strain ϵ_{33} , as evident from figure 9.9. This evolution is also related to the evolution of the BMC microstructure (*i.e.* polymer matrix and fibres) during the flow. Nonetheless, it is important to notice from the same figure that the stress ratio does not depend on the imposed strain rate D_{33} since the curves are nearly superimposed.

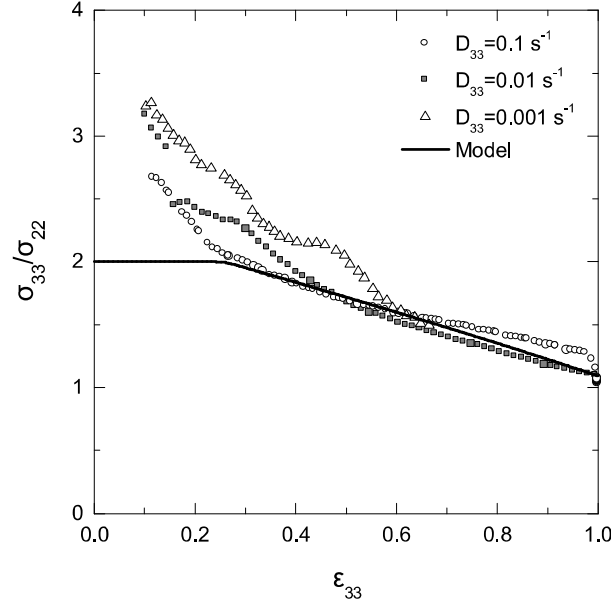


FIGURE 9.9: Evolution of the stress ratio σ_{33}/σ_{22} during the plain strain compressions plotted in figure 9.6. The continuous line represents the prediction of the proposed model.

9.4 Proposition of a 3D tensorial model

9.4.1 Model definition

On the basis of the previous experimental results, a 3D tensorial model is proposed to model the rheology of BMC. For the sake of simplicity, we neglect viscoelastic effects associated with the rheology of BMC [Orgéas *et al.*, 2008]. In particular, such effects are mainly responsible for the stress increase observed during the monotonic loadings for axial strain below a characteristic value $\varepsilon_c \approx 0.25$. Instead, we assume here that the considered BMC can be seen as a one-phase viscous and incompressible continuum. Its corresponding stress tensor σ is therefore written as

$$\sigma = -p\delta + \sigma^v, \quad (9.9)$$

where p , δ and σ^v are the incompressibility pressure, the identity tensor and the viscous stress tensor, respectively. As already proposed previously for SMC [Dumont *et al.*, 2003b], σ^v is assumed to be the partial derivative of a volumetric viscous dissipation potential Ω with respect to the strain rate tensor \mathbf{D} . Ω is supposed to be a convex and positive function of \mathbf{D} and it is equal to zero when $\mathbf{D} = \mathbf{0}$. We further assume that Ω can be written as a function of a positive scalar equivalent strain $D_{eq}(\mathbf{D})$. Thus,

$$\sigma^v = \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{D}} = \frac{\partial \Omega}{\partial D_{eq}} \frac{\partial D_{eq}}{\partial \mathbf{D}} = \sigma_{eq} \frac{\partial D_{eq}}{\partial \mathbf{D}}, \quad (9.10)$$

where the equivalent stress σ_{eq} is associated with the equivalent strain rate D_{eq} by the following expression :

$$P_{dis} = \sigma^v : \mathbf{D} = \sigma_{eq} D_{eq}, \quad (9.11)$$

P_{dis} being the volumetric mechanical dissipation. The experimental results shown in the previous section lead to propose the following constitutive equation, in order to account for the observed strain hardening and non-linear viscous effects :

$$\sigma_{eq} = \eta_0 e^{k\varepsilon_{eq}} D_{eq}^n, \quad (9.12)$$

where the consistency η_0 , the strain hardening coefficient k and the power-law exponent n are constitutive parameters and where the equivalent strain ε_{eq} is defined as

$$\varepsilon_{eq} = \int_0^t D_{eq} dt \quad \text{or} \quad \frac{d\varepsilon_{eq}}{dt} = D_{eq}. \quad (9.13)$$

where the symbol d/dt represents the material time derivative. The choice of the equivalent strain rate D_{eq} is open. In the next section, the compression moulding of thin BMC plates is addressed, with an initial fibrous microstructure, which is mainly aligned along the midplane ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$) of the plates. Results gained in the previous section showed that the mechanical behaviour of the BMC was not strongly affected by the fibre orientation evolution (see figure 9.9), at least compared with the impact of the strain hardening of the pasty matrix on the BMC rheology. Thus, it seems reasonable to assume, as a first approximation, that the mechanical behaviour of the considered BMC under the considered flow conditions does not depend on the fibre orientation evolution and exhibits transverse isotropy, the privileged direction \mathbf{e}_3 of which is the normal to the midplane of the plate. In this situation, a possible form of D_{eq} is [Meyssonier et al., 2001; Dumont et al., 2003b] :

$$D_{eq}^2 = \alpha_0 \left(\mathbf{D} : \mathbf{D} + \alpha_1 (\mathbf{M} : \mathbf{D})^2 + \alpha_2 (\mathbf{D} \cdot \mathbf{M}) : \mathbf{D} \right) \quad (9.14)$$

with

$$\begin{cases} \alpha_0 &= \frac{2}{1+2H} \\ \alpha_1 &= 1 + H - 2\frac{1+2H}{3L} \\ \alpha_2 &= 2 \left(\frac{1+2H}{3L} - 1 \right) \end{cases} \quad (9.15)$$

and where $\mathbf{M} = \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3$ is the microstructure tensor characterising the transverse isotropy of the material [Boelher, 1987]. $H > -0.5$ and $L > 0$ are two additional constitutive parameters. Their physical meaning can be expressed as follows : for the same given mechanical dissipation P_{dis} , the BMC flow occurs when $\sigma_{eq} = \sigma_{33}$, $\sigma_{eq} = \sqrt{(1+H)/2}$ and $\sigma_{eq} = \sqrt{3L}\sigma_{31}$ when the BMC is subjected to a simple compression along \mathbf{e}_3 , a simple compression along \mathbf{e}_1 , and a shear in the $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_3)$ plane, respectively. Please also notice that the above expression of D_{eq} is such that its associated dual variable, *i.e.* the equivalent stress σ_{eq} , equals the well-known Hill yield criterion [Hill, 1950] established for elastic-plastic materials exhibiting a transverse isotropy along the \mathbf{e} direction. Hence, the combination of the previous expressions leads finally to the following form of the viscous stress tensor :

$$\begin{aligned} \sigma^v &= \alpha_0 \eta_0 e^{k\varepsilon_{eq}} D_{eq}^{n-1} (\mathbf{D} + \alpha_1 (\mathbf{M} : \mathbf{D}) \mathbf{M} \\ &+ \frac{\alpha_2}{2} (\mathbf{D} \cdot \mathbf{M} + \mathbf{M} \cdot \mathbf{D})) \end{aligned} \quad (9.16)$$

The influence of the fibre orientation evolution was neglected (as a first approximation) in the above constitutive equations, compared with the strong influence of the pasty matrix on the rheological behaviour (see above). However, fibre orientation may play a role on the

final mechanical and physical properties of produced composites parts (*e.g.* *Osswald and Tseng* [1994]). Hence, in order to estimate the flow-induced fibre orientation, the above set of constitutive equations is completed with a standard modified Jeffery's equation [*Jeffery*, 1922; *Folgar and Tucker*, 1984]. This equation is here expressed (i) by assuming that fibres are very slender with a planar orientation along $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ (ii) by assuming that the BMC follows a plug flow along the midplane $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ of the considered plates during its forming (see below), and (iii) by using the in-plane second order $\tilde{\mathbf{A}}$ and fourth order $\tilde{\mathbf{A}}$ fibre orientation tensors [*Advani and Tucker*, 1987] :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{\mathbf{A}} &= \tilde{\boldsymbol{\Omega}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} - \tilde{\mathbf{A}} \cdot \tilde{\boldsymbol{\Omega}} + \tilde{\mathbf{A}} \cdot \tilde{\mathbf{D}} + \tilde{\mathbf{D}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \\ &+ \tilde{\mathbf{A}} : \tilde{\mathbf{D}} + 2C_I \tilde{\gamma} (\tilde{\delta} - 2\tilde{\mathbf{A}}) \end{aligned} \quad (9.17)$$

where $\tilde{\boldsymbol{\Omega}}$ and $\tilde{\gamma}$ are respectively the in-plane vorticity tensor and equivalent shear strain rate, and where C_I is a constitutive parameter that accounts for fibre-fibre interactions [*Folgar and Tucker*, 1984]. The fourth order fibre orientation tensor involved in the last equation is expressed as a function of the second order fibre orientation tensor, by using the 2D natural closure approximation [*Dupret and Verleye*, 1999]. Hence, in $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$, this yields to $(i, j, k, l = 1, 2)$:

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{ijkl} &= \frac{1}{3} (\tilde{A}_{ij} \tilde{A}_{kl} + \tilde{A}_{ik} \tilde{A}_{lj} + \tilde{A}_{il} \tilde{A}_{jk}) \\ &+ \frac{1}{6} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{lj} + \delta_{il} \delta_{jk}) \det \tilde{\mathbf{A}} \end{aligned} \quad (9.18)$$

Please note that the microstructure tensor \mathbf{M} is not equivalent to the second order fibre orientation tensor $\tilde{\mathbf{A}}$. For the considered BMC's, fibrous microstructures are mainly aligned in the principal plane of the samples. The normal to this plane is a preferred direction and the microstructure tensor accounts for it in the rheological model. For the flow situations considered in this work, the principal plane of the samples is invariant, so that there is no need to update the microstructure tensor.

9.4.2 Identification of constitutive parameters

With the help of the simple and plane strain compression tests performed in the previous section, for which $\mathbf{e} = \mathbf{e}_3$, it is possible to determine five of the six constitutive parameters of the model, *i.e.* η_0 , k , n , H and C_I . For the flow kinematics that will be considered in the next section, *i.e.* plug flows, notice that it is not necessary to determine the last constitutive parameter L , which could have been determined from shear tests in the $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_3)$ plane [*Le Corre et al.*, 2002; *Dumont et al.*, 2003b].

- The interaction coefficient C_I was set to 0.005. This value corresponds to the averaged value of those used in the literature for fibre suspensions displaying similar fibre content and aspect ratio [*Bay and Tucker III*, 1992; *Phan-Thien et al.*, 2002; *Sepehr et al.*, 2004].
- From the plane strain compression experiments, H can be directly deduced from the stress ratio σ_{33}/σ_{22} since

$$\frac{\sigma_{33}}{\sigma_{22}} = 1 + H \quad (9.19)$$

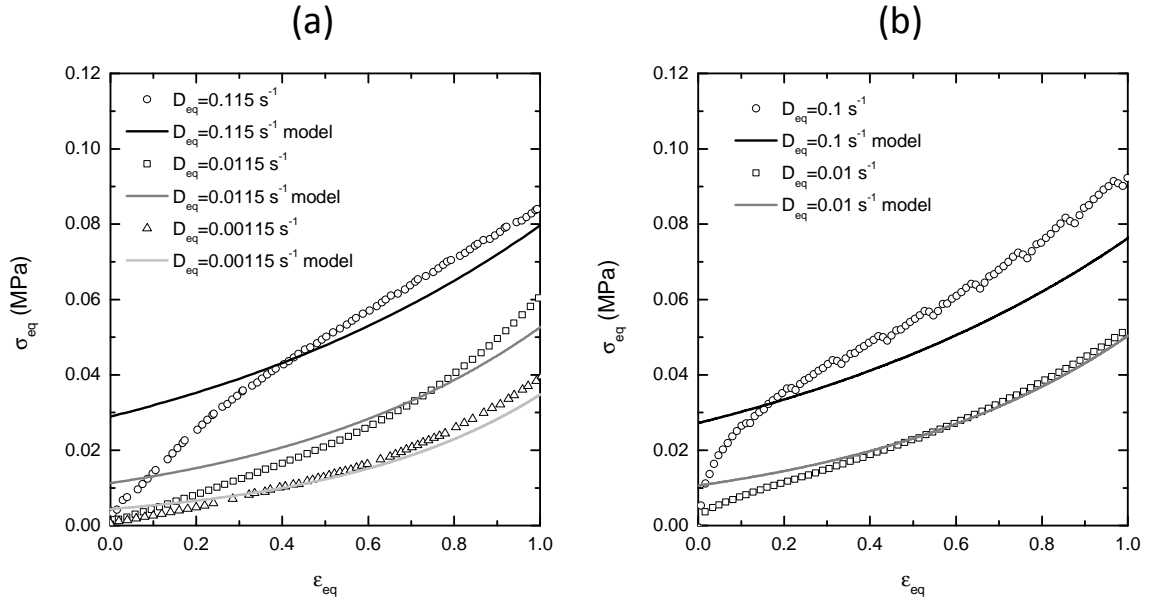


FIGURE 9.10: Stress-strain curves showing a comparison between the model prediction (continuous lines) and the experiments (marks) during simple compression (a) and plane strain compression (b).

Results reported in figure 9.9 show that H should depend on the strain. To take this into account, H was taken as a function of the equivalent strain ε_{eq} :

$$H = 1 - \frac{\mu}{2} \left(\varepsilon_{eq} + \sqrt{(\varepsilon_{eq} - \varepsilon_c)^2 - \alpha^2} - \sqrt{\varepsilon_c^2 - \alpha^2} \right) \quad (9.20)$$

where the characteristic strain ε_c , the slope μ and the curvature α were set to 0.25, 1 and 0.01, respectively. As shown in the graph of figure 9.9, such an expression allows a reasonable fit of experimental data for strain above 0.25. Below this value, viscoelastic effects occur and are not accounted for in the present model : in this strain domain, H was arbitrarily fixed to the value obtained near $\varepsilon_{eq} = 0.25$. Likewise, above the equivalent strain equal to 1, H was also fixed arbitrarily to $H(\varepsilon_{eq} = 1)$, in the absence of experimental data.

- From the axial stresses recorded during the compression experiments performed at various axial strain rates, η_0 , k and n can be estimated. For example, the axial stress σ_{33} for simple compression is

$$\sigma_{33} = \eta_0 e^{k\varepsilon_{33}} D_{33}^n. \quad (9.21)$$

Doing so, within the investigated strain and strain rate ranges, the following values were determined :

$$\eta_0 = 0.06 \text{ MPa s}^n, k = 0.8, n = -0.23\varepsilon_{eq} + 0.41. \quad (9.22)$$

Once again, in the absence of experimental data above $\varepsilon_{eq} > 1$, n was fixed arbitrarily to $n(\varepsilon_{eq} = 1)$.

Stress-strain curves plotted in figure 9.10 show the comparison between the predictions given by the proposed model and the experimental data collected during various simple and plane strain compressions. Together with the stress ratios shown in 9.9, these graphs indicate that the model permits a fairly good fit of experimental results, whatever the considered mechanical loading. Of course, experimental and model curves differ in their early stages, *i.e.* when $\varepsilon_{eq} < 0.25$, because the very simple proposed model does not account for viscoelastic effects observed experimentally [Orgéas *et al.*, 2008].

9.5 Mould filling simulation

9.5.1 Finite Element code for compression moulding

The previous rheological model is then implemented into a Finite Element (FE) code able to simulate the compression moulding of thin SMC or BMC charges. Mechanical and numerical aspects related to this code are extensively described in *Dumont et al.* [2007a]. Briefly, the flow of the compound during the compression is supposed to be equivalent to an incompressible and one-phase plug flow [Barone and Caulk, 1986; Abrams and Castro, 2003], so that the velocity of the suspension along the thickness of the BMC is uniform. Hydrodynamic friction forces having the same effects than those used to correct stress measurements during homogeneous compression experiments (*cf.* section 9.2) can also be taken into account. Hence, only the mid-plane of the mould cavity is considered, and by following an Eulerian description, the whole mould is meshed (see figure 9.11). The flow problem (mass balance and quasi-static momentum balance equations + constitutive equations (9.9-9.16)) is then treated using a mixed pressure-velocity formulation (modified Uzawa algorithm + Newton Raphson linearisation, P2+/P1 FE elements). The evolution of the flow front during the compression is solved using a level set function, which is advected by using a characteristic based method and P2 FE elements. In order to compute the equivalent strain ε_{eq} and the fibre orientation $\tilde{\mathbf{A}}$ at each material points during the flow, a similar resolution scheme is implemented for the weak form of equations (9.13b) and (9.17), respectively.

9.5.2 Comparison experiments / simulations

To test the capability of the FE code to simulate complex flow situations, the compression experiments in the channel with the obstacles are now considered. During the tests, the CCD camera is used in order to capture the BMC flow front. The samples used in this case are rectangular samples of dimensions $L_0 \times l_0 \times h_0 = 80 \times 80 \times 20 \text{ mm}^3$. They are initially lubricated and placed in the centre of the channel. They are then compressed at constant axial strain rate and three initial cross-head velocities equal to 0.2, 2 and 6 mm s^{-1} . Tests are performed at room temperature. It must be pointed out that such testing conditions, despite their simplicity, are not so far from the industrially encountered ones. Indeed, during the short duration of the compression mouldings, it is fair to assume [Barone and Caulk, 1979] that the temperature of the compounds (i) is sufficiently low to avoid curing of the polymer and (ii) is approximately constant except near the lower and upper parts of the mould, where the heated polymer matrix acts as a lubricant [Barone

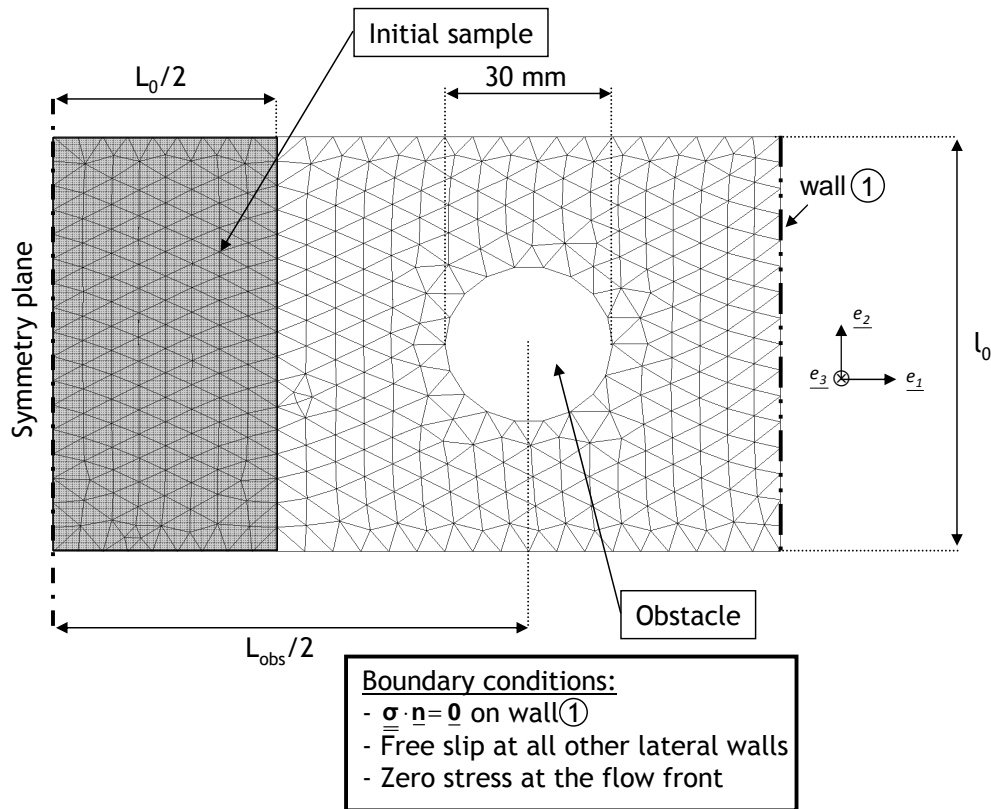


FIGURE 9.11: Geometry, mesh, position of the initial BMC charge and boundary conditions used to run the simulation.

and Caulk, 1985; Boylan et al., 2003; Odenberger et al., 2004; Rabinovich et al., 2008; Le et al., 2008].

In parallel, the same compression experiments are simulated with the FE code together with the rheological model developed in this work. The geometry, the mesh, the initial and boundary conditions are given in figure 9.11. The comparison between the experiments and the simulation is presented in figure 9.10. This figure brings up the following comments :

- The pictures taken with the CCD camera at various times during the compression at the initial cross-head velocity of 2 mm s^{-1} (see figure 9.12(c)) together with the snapshots extracted from the corresponding simulation at the same times also prove that the simulated flow fronts rather well fit the experimental ones.
- When the simulation is performed both with the rheological model, which has been proposed in the previous section, and with the hydrodynamic friction coefficient λ , which has been determined for the plane strain compression rheometer (*cf.* subsection 9.2), the experimental force-height curves are correctly reproduced, whatever the initial cross-head velocity, as shown in the graph of figure 9.12(a). The best correspondence is obtained whenever the equivalent strain ε_{eq} remains below 1 and becomes deteriorated when $\varepsilon_{eq} \geq 1$. This constitutes a limitation of the presented model as the identification of its parameters has not been performed when $\varepsilon_{eq} \geq 1$, as previously explained. This point should be further improved. In the particular

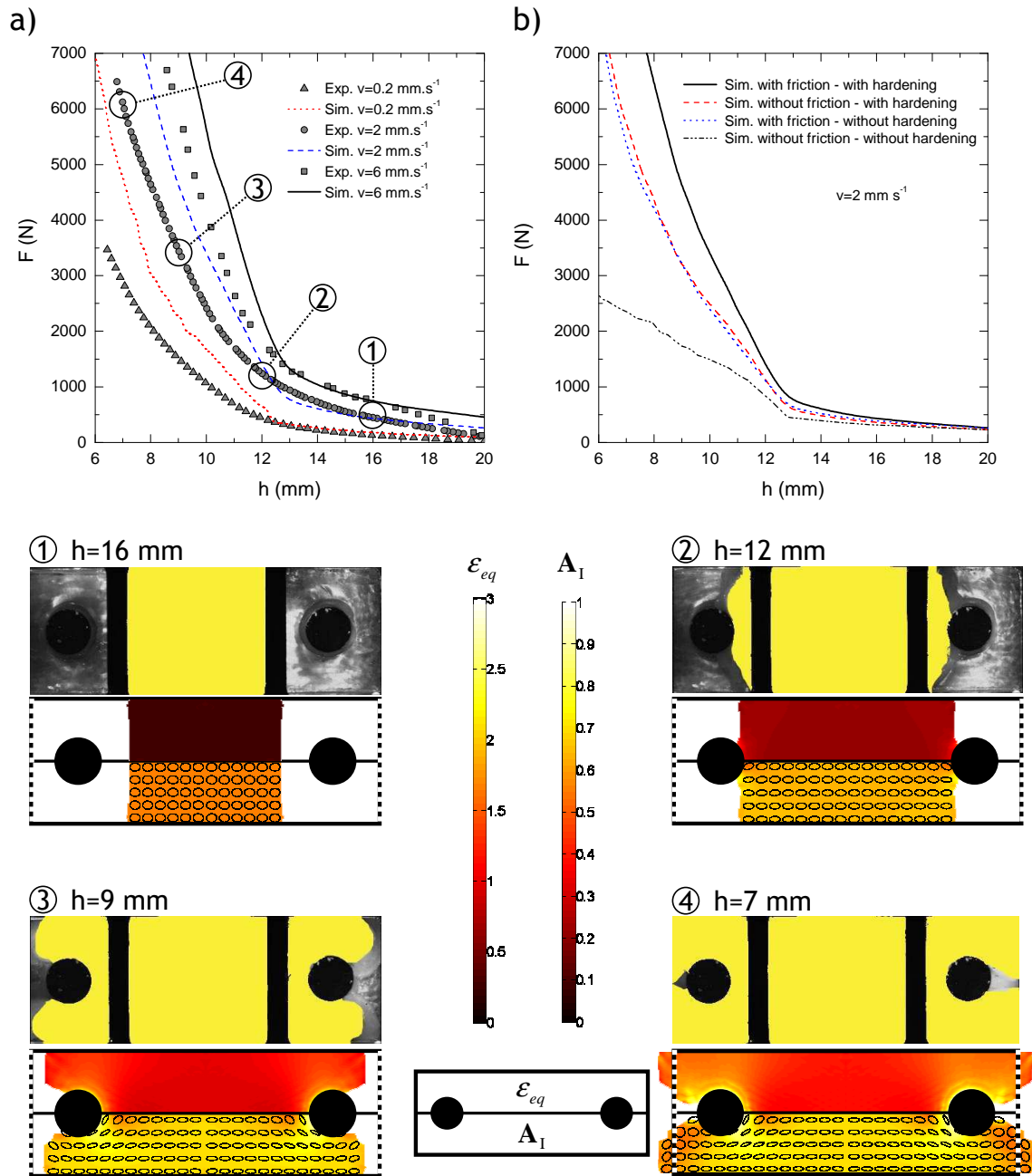


FIGURE 9.12: Compression in the channel with cylindrical obstacles : comparison between experiments and simulations when the initial compression velocity equals $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) and when it equals $0.2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ and $6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (b). Graphs (a) represent the mould closure force F as a function of the height h of the mould cavity. Marks represent the experimental data and lines predictions given by the simulations. Graph (b) represents the influence of constitutive parameters on the mould closing force (initial compression velocity equals $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Photographs (experiment on top, simulation on bottom) shown in (c) represent the bottom view of the mould. They were taken at various times (1,2,3,4) during the compression at $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Colormaps shown in the numerical pictures represent the equivalent strain ε_{eq} and the first principal component A_I of the orientation tensor, from zero (red) to the maximal value (white).

studied flow, a state of equivalent strain $\varepsilon_{eq} \geq 1$ is reached quite rapidly around the cylindrical obstacles, as it is illustrated in figure 9.12(c) in the case of an initial cross-head velocity of 2 mm s^{-1} .

- In order to gauge the effect of constitutive parameters on the simulation, different runs have also been achieved in the case of the compression at the initial cross-head velocity of 2 mm s^{-1} , see figure 9.12(b). As evident and shown from the simulation tests achieved without friction, neglecting the strain hardening ($k = 0$) leads to the lowest mould closure force F . Adding both the effects of the friction and the strain hardening leads to the highest closure force. It is 1.5 times higher than the previous value at half the compression and triples near the end of the compression. Considering the individual effects of the friction or the strain hardening leads to closure force values comprised between the two previous cases and of close magnitudes, showing both the importance of the bulk rheological behaviour of the BMC and of its interaction with the mould surfaces.
- At least, the evolution of the first principal value A_I of the fibre orientation tensor and the corresponding orientation ellipses (they are aligned with the principal 2D reference frame and their major and minor axes are respectively equal to A_I and $A_{II} = 1 - A_I$) are given in figure 9.12(c) in the case of an initial cross-head velocity of 2 mm s^{-1} . This graph shows an overall alignment of the fibres along the channel axis, with a complex orientation when the BMC flows around the cylindrical obstacles. An interesting analysis, which would have to be performed, would consist in determining experimentally the orientation state of fibres around these obstacles and to compare it with these numerical results. Nevertheless, this work cannot be easily performed with BMC materials. It would require special observation techniques developed in [Teyssier et al., 2003a] or [Le et al., 2008], for instance.

9.6 Conclusion

- The analysis, which was initiated in [Orgéas et al., 2008] in order to understand the rheology of Bulk Moulding Compounds, was pursued. Once again, results have shown that these polymer composites behave as highly concentrated fibre-reinforced non-Newtonian suspensions during their forming phase, exhibiting a complex rheology. In particular, the role of mechanical loading on the suspension rheology was here emphasised, by performing both simple and plane strain compression experiments on large size rheometers. This database could be completed by shear tests such as those achieved in [Le Corre et al., 2002], since shear is another important deformation mode arising during processing of BMC's. In order to better understand the BMC rheology, an important work should also be carried out concerning the analysis of their microstructures, which are induced during flow [Teyssier et al., 2003b; Comte et al., 2006; Le et al., 2008].
- As a quick answer towards the modelling of mould filling, a mesoscopic phenomenological tensorial rheological model was proposed. Such a model requires few constitutive parameters, and captures the main features of the BMC rheology. However, it is not able to link finely the BMC's rheology with their microstructure. Based

on an experimental analysis of flow-induced microstructures, such a model should be in future work replaced by more sophisticated rheological models dedicated to these types of fibre suspensions [Toll and Månson, 1994; Yamane *et al.*, 1995; Fan *et al.*, 1998; Mackaplow and Shaqfeh, 1996; Souloumiac and Vincent, 1998; Switzer and Klingenberg, 2003; Le Corre *et al.*, 2004, 2005; Ausias *et al.*, 2006].

- This phenomenological model was implemented into a FE code dedicated to the compression of compounds [Dumont *et al.*, 2007a]. Compared to heterogeneous compression moulding cases, rather good trends were obtained from the simulation. Future work should now focus on simulating more complex geometries and more complex situations combining thermal and mechanical loading.

Quatrième partie

Nouveaux développements des outils rhéométriques pour les compounds SMC et BMC

Vers une meilleure estimation de la rhéologie des compounds et des frottements rhéomètre-matériau

Dans ce chapitre, un nouveau rhéomètre et de nouvelles méthodes de dépouillement sont développés pour caractériser plus finement la rhéologie des SMC et BMC ainsi que les frottements de ces derniers avec les parois du rhéomètre qui les comprime.

Sommaire

10.1	Introduction	128
10.2	Constat expérimental	128
10.2.1	Écoulement bouchon et homogénéité de la déformation	130
10.2.2	Compressibilité du SMC	131
10.2.3	Mise en évidence des frottements moule-matière	131
10.3	Conception d'un nouveau rhéomètre instrumenté	131
10.4	Modélisation de l'essai	135
10.4.1	Cinématique de l'essai	135
10.4.2	Comportement mécanique	136
10.5	Validation de la méthode sur plasticine	139
10.5.1	Incompressibilité de la plasticine	139
10.5.2	Mise en évidence des frottements moule-matière	139
10.5.3	Obtention du comportement rhéologique de la plasticine	141
10.5.4	Analyse des frottements	142
10.6	Cas des SMC modèles	144
10.7	Cas d'un SMC industriel	147
10.7.1	Compressibilité	147
10.7.2	Rhéologie et frottements à l'ambiante, avec lubrification	147
10.7.3	Rhéologie et frottements à l'ambiante, sans lubrification	147
10.7.4	Essais non lubrifiés anisothermes à 150°C	152
10.8	Conclusion	153

10.1 Introduction

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le rhéomètre de compression simple lubrifiée apparaissait comme un outil pertinent pour contrôler la rhéologie des compounds, moyennant une procédure expérimentale rigoureuse. Nous avons également montré que ce rhéomètre pouvait, dans certaines conditions, être capable de caractériser la rhéologie des compounds. Parmi ces conditions, deux d'entre elles peuvent être levées :

- **condition de lubrification parfaite** - Cette dernière est requise pour pouvoir déduire facilement le comportement intrinsèque des compounds : les forces de frottement induites par le cisaillement des couches de lubrifiant doivent être négligeables devant les efforts produits par le compound qui s'écoule. Dans le cas contraire, nous avons vu au chapitre 2 qu'il existait des méthodes de dépouillement capables de tenir compte des frottements en supposant des formes arbitraires et discutables pour ces dernières : est-il possible de faire autrement et d'estimer directement et sans a priori les frottements, tout en étant capable de caractériser la rhéologie des compounds ?
- **hypothèse d'incompressibilité des compounds** - Bien que très souvent postulée lors du dépouillement de campagnes rhéologiques ou bien encore lors des simulations numériques du remplissage de moules (*cf.* chapitre 2), cette hypothèse est rarement remise en question, même si la présence non négligeable de pores dans les compounds est, quant à elle, admise : est-il possible de mesurer simplement la compressibilité des compounds lorsqu'ils s'écoulent ? Si oui, quelles sont les conséquences d'une telle compressibilité sur les méthodes de dépouillement ?

Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est de tenter d'apporter des réponses aux questions posées ci-dessus. Ainsi, dans un premier temps, une série d'expériences est réalisée pour mettre en évidence à la fois les frottements rhéomètre-matière et la compressibilité des SMC (*cf.* paragraphe 10.2). Le constat issu de ces expériences nous a amené (i) à concevoir et mettre au point un nouveau rhéomètre de compression instrumenté (*cf.* paragraphe 10.3), (ii) à développer une méthode originale de dépouillement (*cf.* paragraphe 10.4) et (iii) à valider cette méthode sur des fluides modèles et sur des compounds (*cf.* paragraphes 10.5 à 10.7).

10.2 Constat expérimental

Plusieurs séries d'essais ont été effectuées pour tester la validité des hypothèses faites dans les différents modèles d'écoulement de la littérature [*Barone and Caulk*, 1986; *Abrams and Castro*, 2003; *Dumont et al.*, 2007a]. Ces hypothèses concernent l'homogénéité de la déformation des SMC au cours de leur compression simple ainsi que le respect d'un écoulement de type bouchon de la matière, l'incompressibilité des SMC et le type des frottements éventuels entre les plateaux de compression et la matière.

Pour cela, la matière utilisée au cours de cette étude est le SMC 7 (*cf.* chapitre 4). Tous les essais présentés dans ce paragraphe ont été réalisés à vitesse de déformation axiale $D_{33} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ constante et à température ambiante. Une précompression de 0.5 mm est appliquée aux échantillons afin d'aplanir les surfaces de contact entre le moule et la matière (vaguelettes en surface des SMC). La hauteur initiale de l'échantillon h_0 est

définie après l'application de la précompression. Les courbes présentées dans la suite de cette étude sont des courbes moyennes obtenues sur un minimum de 5 essais.

La figure 10.1 (a) montre l'évolution caractéristique de la contrainte axiale nominale moyenne $\hat{\Sigma}_{33} = F_3/S_0$ (moins riche que la contrainte de Cauchy utilisée jusqu'alors, mais qui ne nécessite aucune hypothèse sur la compressibilité des SMC) en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{33} = \ln(h/h_0)$ obtenue lors d'essais de compression simple non lubrifiée. Ces essais ont été réalisés sur des échantillons d'un diamètre initial $D_0 = 200$ mm. Cette figure montre aussi des photographies, en vue de dessus, d'un échantillon ayant été marqué sur sa face supérieure ainsi que sur son pourtour. Ces dernières ont été prises pour plusieurs états de déformation, $\bar{\varepsilon}_{33} = 0, 0.27$ et 0.66 , lors d'essais interrompus.

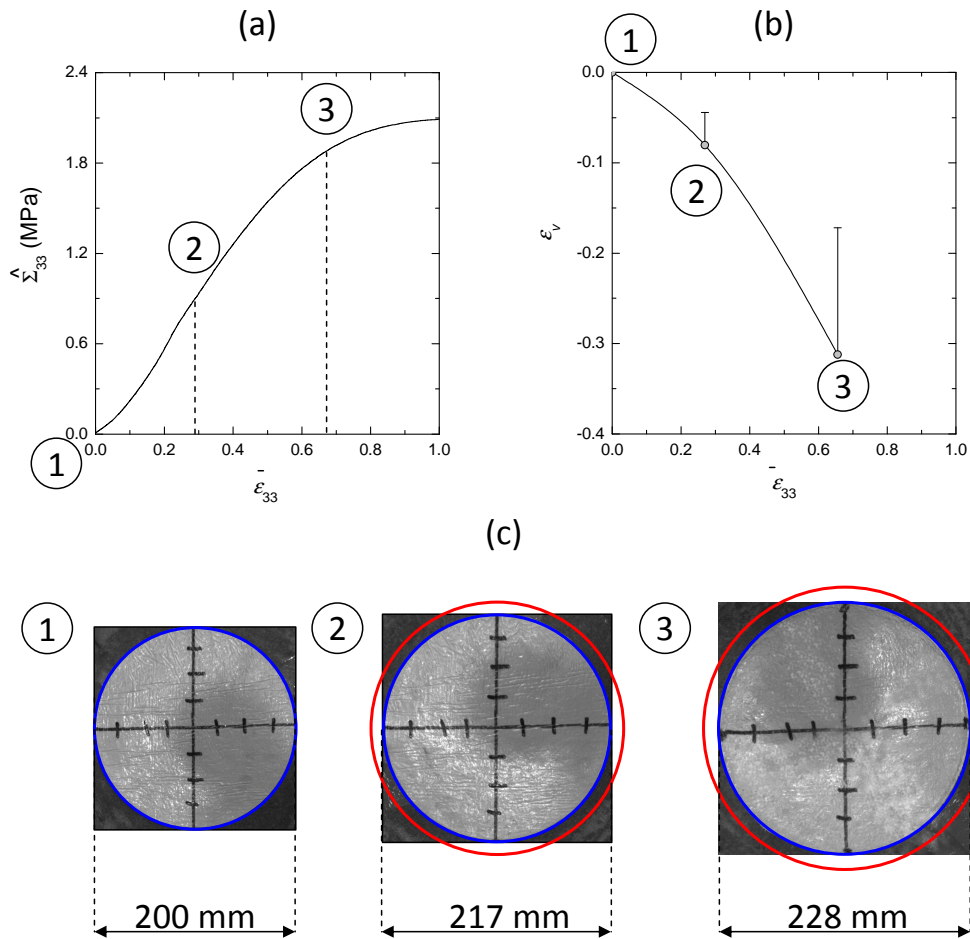


FIGURE 10.1: Compression simple d'un SMC 7. (a) Évolution de la contrainte axiale nominale en fonction de la déformation axiale moyenne. (b) Variation du volume de l'échantillon au cours de la déformation axiale moyenne. (c) Photographies d'un échantillon prises à différentes déformations axiales moyennes. Les cercles tracés en rouge sur les photos 2 et 3 correspondraient à la surface des échantillons s'ils étaient incompressibles.

10.2.1 Écoulement bouchon et homogénéité de la déformation

Grâce à une bonne lubrification, nous pouvons vérifier une nouvelle fois sur les photographies de la figure 10.1 (c) la validité de l'hypothèse de l'écoulement bouchon de la matière. En effet, le marquage réalisé sur le pourtour des flans reste sur le pourtour jusqu'à une déformation axiale $\bar{\varepsilon}_{33} = 0.66$.

De plus, l'homogénéité de la déformation a été examinée à partir du marquage dessiné sur les surfaces des échantillons, comme déjà réalisé par *Dumont et al.* [2003b]. Ce marquage permet de calculer la déformation logarithmique radiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{rr} = \ln(l_f/l_i)$. Dans cette formule, l_f et l_i représentent respectivement les longueurs des segments avant et après compression. Ainsi, pour évaluer $\bar{\varepsilon}_{rr}$, les segments de différentes longueurs et choisis en différents endroits ont été utilisés, et leur longueur finale mesurée. La figure 10.2 (a) donne l'évolution de la déformation radiale $\bar{\varepsilon}_{rr}$ résultante en fonction de la longueur initiale des segments l_i . Elle met en évidence (i) les hétérogénéités locales fortes de la cinématique de l'essai, c'est-à-dire pour $l_i < 100$ mm, causées par les réarrangements s'opérant au sein du renfort fibreux au cours de la déformation des échantillons et (ii) l'homogénéité de la déformation des segments d'une taille supérieure ou égale à 100 mm. Ces résultats sont confortés par des résultats identiques de la littérature [*Dumont et al.*, 2003b]. Cette figure montre également que pour cet état de déformation axiale $\bar{\varepsilon}_{33} = 0.66$, la déformation radiale moyenne est plutôt homogène dans l'échantillon. Elle est environ égale à $\bar{\varepsilon}_{rr} \approx 0.135$.

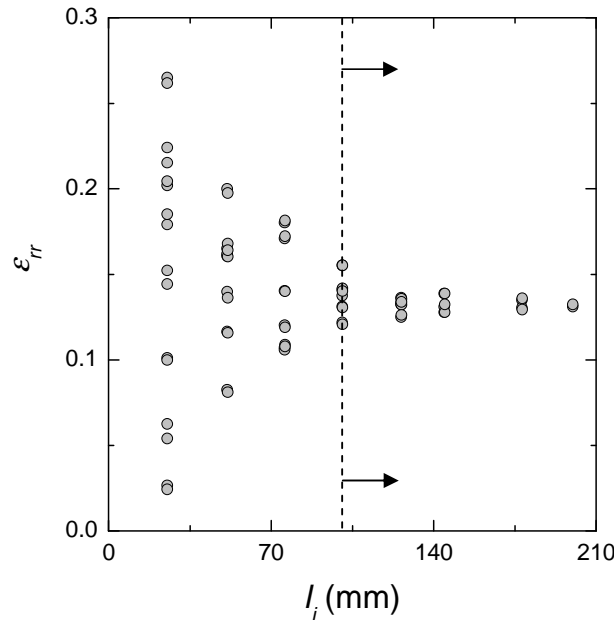


FIGURE 10.2: Évolution de la déformation radiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{rr}$ avec la longueur initiale du segment l_i pour les différents marquages de l'échantillon de la figure 10.1.

10.2.2 Compressibilité du SMC

La hauteur de l'échantillon est obtenue à partir des données de la presse. La surface dans le plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$ nous permet de calculer, à tout instant photographié, le volume de l'échantillon testé et donc d'étudier la compressibilité du SMC. Les cercles bleus des photographies de la figure 10.1 (c) mettent en évidence les circonférences réelles, mesurées par analyse d'images, des échantillons de SMC alors que les cercles rouges représentent l'évolution que l'on devrait observer pour les échantillons, si leur écoulement était incompressible. Le graphique de la figure 10.1 (b) quantifie la variation logarithmique de volume $\varepsilon_v = \ln(V/V_0)$ s'opérant au cours de l'essai et montre la forte compressibilité de l'échantillon testé de SMC 7. Il est toutefois important de noter que les essais interrompus génèrent des erreurs de mesures sur la hauteur et la surface des échantillons pouvant correspondre au retour élastique de l'échantillon déchargé (avant de prendre les photographies). Pour cela, des barres d'erreurs ont été tracées sur le graphique de la figure 10.1 (b). Elles représentent l'erreur pouvant être faite sur la mesure de la hauteur (≈ 0.5 mm, estimée en rechargeant l'échantillon) et son impact sur la variation de volume au cours de la déformation. En prenant en compte cette erreur de mesure, on observe cependant la non conservation du volume et sa diminution de 20 à 30 % attribuée essentiellement à l'expulsion de l'air ou des gaz contenus entre ou dans les feuilles de SMC.

10.2.3 Mise en évidence des frottements moule-matière

Comme nous avons pu le voir au chapitre 6, des essais de compression simple lubrifiée sur des échantillons ayant des dimensions initiales différentes mettent en évidence l'absence de frottements rhéomètre-matière. Des essais sur des échantillons ayant des dimensions initiales différentes ont ici été réalisés sans lubrification sur des échantillons cylindriques d'un diamètre $D_0 = 150$ et 200 mm. La figure 10.3 montre les évolutions des contraintes axiales nominales moyennes en fonction de la déformation axiale moyenne pour ces deux dimensions d'échantillons. On peut voir que la contrainte est bien moins importante pour l'échantillon cylindrique ayant un diamètre initial plus petit. Ceci caractérise la présence de frottements.

10.3 Conception d'un nouveau rhéomètre instrumenté

Les exemples simples présentés dans le paragraphe précédent ont montré que d'une manière générale, vouloir caractériser proprement la rhéologie des compounds de type SMC et BMC par un essai de compression simple non lubrifiée requiert le développement d'un nouveau rhéomètre capable de mesurer avec un minimum d'a priori d'une part les frottements se produisant au cours d'un essai entre le matériau et les parois du rhéomètre, et d'autre part la compressibilité non négligeable des compounds.

- Pour s'attaquer à la mesure des frottements, qui induisent des gradients de la contrainte axiale le long des échantillons, nous nous sommes inspirés du rhéomètre de «squeeze flow» utilisé par *Gibson and Toll* [1999] : ce rhéomètre est équipé de capteurs de contraintes normales locaux, capables de mesurer le profil de contrainte axiale locale au cours de ces essais de «squeeze flow», où les matériaux testés sont

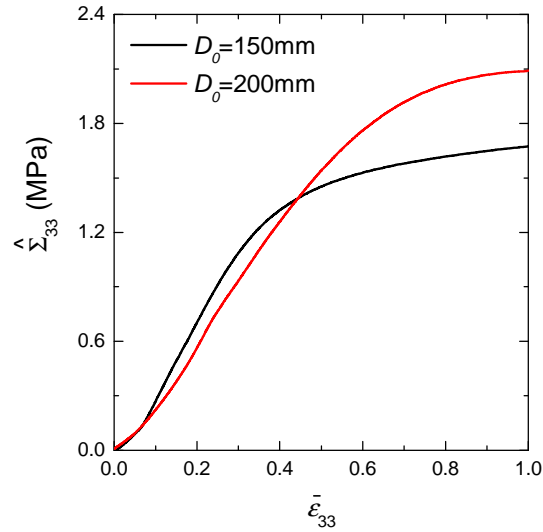


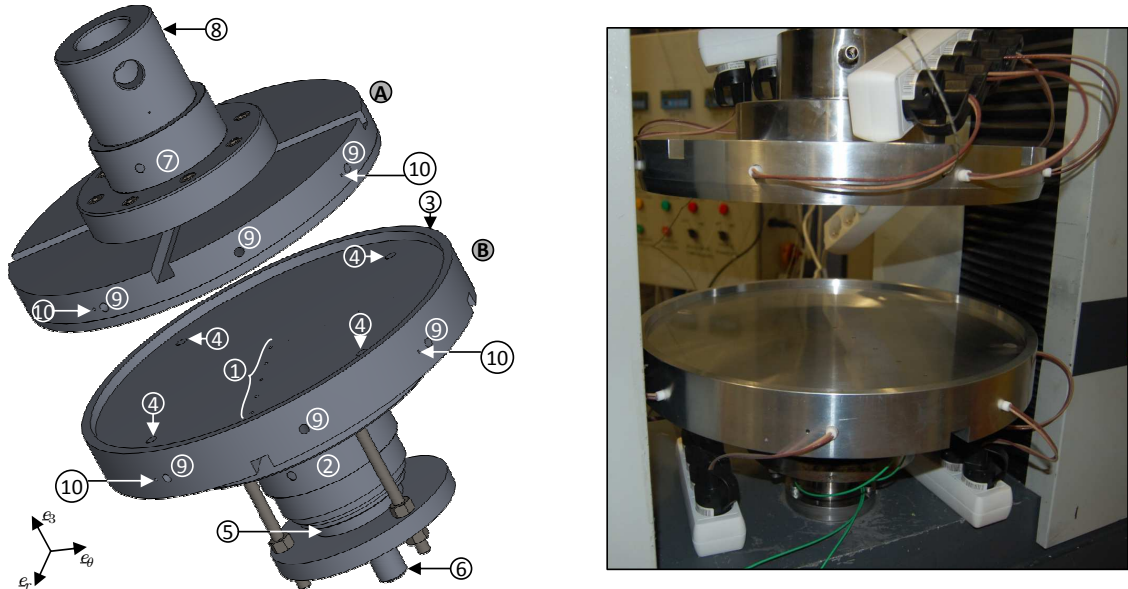
FIGURE 10.3: Évolution des contraintes axiales nominales moyennes en fonction des déformations axiales moyennes d'échantillons ayant des dimensions initiales différentes lors d'essais de compression simple non lubrifiée. Mise en évidence de la présence de frottements moule matière.

cisaillés et collent aux parois. Dans le cas de l'essai de compression non lubrifiée, il faudra accompagner une telle instrumentation par une méthode d'analyse d'essais dédiée (cf. paragraphe 10.4).

- Pour effectuer la mesure de compressibilité, plusieurs solutions sont envisageables. Combinée à la mesure de hauteur de l'échantillon, il est par exemple possible de mesurer *in situ* la surface de l'échantillon par des systèmes optiques latéraux [Odenberger et al., 2004] (valable quand le rhéomètre est «ouvert») ou positionnés sous un plateau de compression inférieur et transparent, où repose l'échantillon [Vassal, 2007] (Voir aussi chapitre 9). Ce type de système permettrait une bonne mesure; dans le même temps, il requerrait de l'instrumentation supplémentaire. Ainsi, pour limiter les coûts du rhéomètre, nous avons choisi de prendre avantage de l'instrumentation choisie pour la mesure des frottements : les capteurs de contrainte normale seront utilisés pour avoir des mesures instantanées et discrètes de l'avancée du front de matière s'écoulant dans le rhéomètre, et donc permettre une estimation de la surface de l'échantillon.

La figure 10.4 expose un schéma et une photographie du rhéomètre instrumenté ainsi conçu. Il est composé de deux plateaux cylindriques d'un rayon de 200 mm correspondant à la zone d'écoulement de la matière. Une empreinte fermée (3) d'une épaisseur de 10 mm ainsi que des emplacements pour des capteurs de flux thermiques ont été prévus afin de pouvoir respectivement remplir le moule (et étudier la rhéologie du compound testé) et suivre, à terme (non utilisé dans ce travail), l'avancement de la réaction de réticulation (concernant ce dernier point, les emplacements pour des capteurs de flux thermiques ont été disposés en vis-à-vis dans les plateaux inférieur et supérieur du rhéomètre). Pour faci-

litér le démoulage des pièces, lorsque ces dernières ont, le cas échéant, été réticulées, des éjecteurs (4) ont aussi été prévus. Des cartouches chauffantes (9) sont insérées dans les



- | | | | | | |
|---|---|---|---------------------------|---|--|
| Ⓐ | Plateau supérieur | ③ | Empreinte fermée | ⑦ | Dispositif de refroidissement supérieur |
| Ⓑ | Plateau inférieur | ④ | Ejecteurs | ⑧ | Liaison presse supérieure |
| ① | Emplacements de capteurs de pressions locales | ⑤ | Rotule | ⑨ | Emplacement de cartouches chauffantes |
| ② | Dispositif de refroidissement inférieur | ⑥ | Liaison presse inférieure | ⑩ | Emplacement de thermocouples pour l'asservissement thermique |

FIGURE 10.4: Schéma et photographie du rhéomètre instrumenté conçu

plateaux inférieur (B) et supérieur (A) du rhéomètre pour effectuer des essais en température. Les cartouches utilisées au cours de ces travaux ont une puissance individuelle de 400 Watts. Elles sont reliées à un dispositif permettant l'asservissement de la température des plateaux par l'intermédiaire de thermocouples placés au coeur du moule (10). De plus, deux dispositifs de refroidissement placés respectivement au-dessus (7) et au-dessous (2) des plateaux supérieur et inférieur du rhéomètre permettent d'une part de préserver l'intégrité du capteur de force de la presse sur laquelle est monté le rhéomètre lorsque les températures d'essais sont trop élevées, d'autre part de garantir la symétrie thermique du dispositif expérimental.

Cinq emplacements pour des capteurs de contraintes normales locales (1) d'un diamètre de 4 mm ont de plus été disposés le long d'un rayon du plateau cylindrique inférieur (B) (*cf.* figure 10.5). Les capteurs utilisés sont de marque Kistler et de type 6167A. Ils ont une gamme de mesure s'étalant de 0 à 20 MPa et ils permettent d'obtenir des informations (i) sur l'avancement du front de matière dans le moule, ce qui permet de calculer l'évolution du volume de l'échantillon au cours des essais et (ii) sur l'état de contraintes

axiales locales sur une des faces de l'échantillon. Ces informations permettent de tracer le profil, à chaque instant, de contraintes axiales locales le long d'un rayon de l'échantillon, c'est-à-dire dans la direction \mathbf{e}_r , et de faire une mesure directe et locale des frottements à l'interface matière-rhéomètre (cf. figure 10.6).

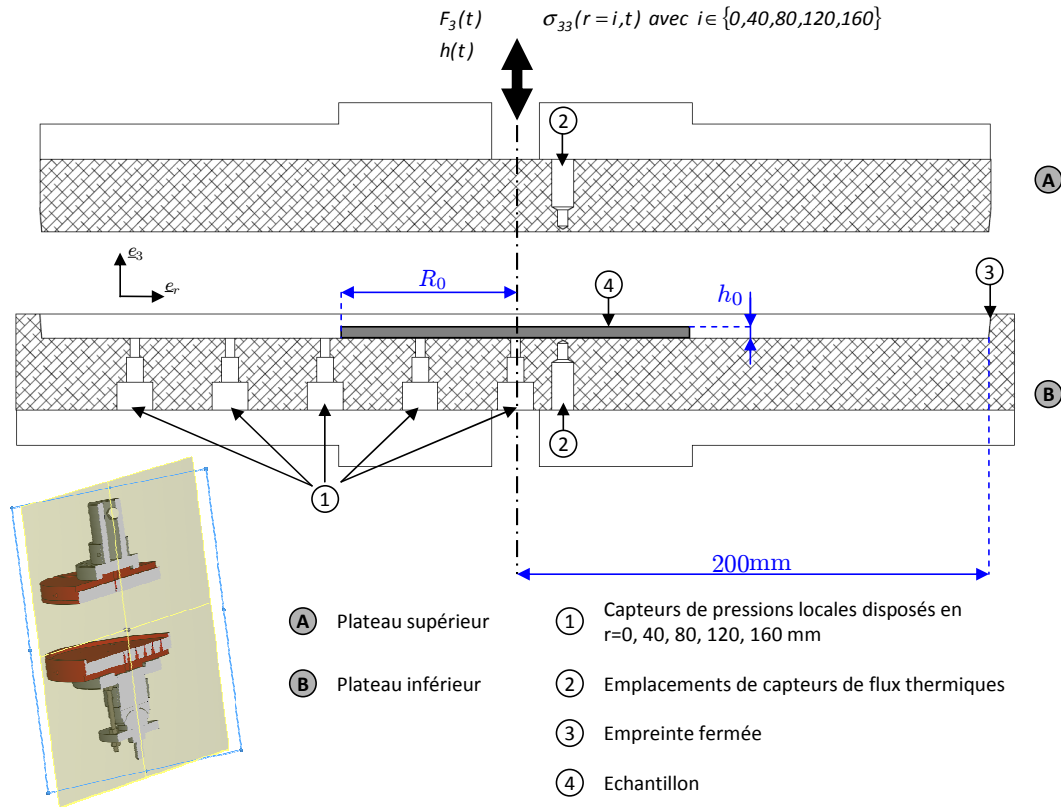


FIGURE 10.5: Schéma de principe des essais de compression simple sur le rhéomètre instrumenté

Comme on peut le voir sur la figure 10.5 exposant le schéma de principe du rhéomètre instrumenté, les essais consistent à comprimer des échantillons cylindriques d'un rayon initial R_0 et d'une hauteur initiale h_0 placés au centre du moule. Pour cela, le rhéomètre est installé sur presses MTS de 100/20 kN permettant une vitesse de traverse maximum de 500/1000 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ et pouvant être asservies en vitesse de déformation. La cinématique visée ici est celle de la compression simple des échantillons. La direction de compression est donnée par le vecteur \mathbf{e}_3 . Cette compression simple est réalisée à une vitesse de déformation axiale moyenne $\bar{D}_{33} = \dot{h}/h$ constante au cours des essais. L'effort axial F_3 , la hauteur de l'échantillon h ainsi que les contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ pour $r=0, 40, 80, 120$ et 160 mm sont enregistrés au cours des essais. Ces données nous permettent de calculer la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33} = \ln(h/h_0)$ ainsi que la contrainte axiale moyenne courante $\bar{\sigma}_{33} = F_3/\pi R^2$.

10.4 Modélisation de l'essai

Sur la base des données pouvant être obtenues avec le rhéomètre instrumenté présenté au paragraphe précédent, un modèle d'écoulement « bouchon » a été développé pour dépouiller l'essai de compression simple lubrifiée ou non. Ce modèle s'appuie sur les modèles développés pour les SMC ou les GMT au cours de moulages industriels [Barone and Caulk, 1986; Abrams and Castro, 2003; Dumont et al., 2007a]. Pour cela, le compound est supposé monophasique, homogène et isotrope transverse dans le plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$. On suppose de plus (cf. paragraphe 10.2) que le champ de vitesse de déformation \mathbf{D} est homogène dans l'ensemble de l'échantillon et que les frottements éventuels exercent des contraintes de cisaillement sur les plateaux haut et bas du rhéomètre. La compressibilité éventuelle du matériau est également prise en compte et aucune forme de frottements n'est présupposée : ceci constitue les deux originalités de la présente approche.

10.4.1 Cinématique de l'essai

En considérant une cinématique de compression simple et l'hypothèse d'un écoulement « bouchon », la vitesse d'un point matériel de l'échantillon comprimé peut s'écrire :

$$\mathbf{v} = v_r(r, \theta)\mathbf{e}_r + v_3(r, \theta, x_3)\mathbf{e}_3$$

avec x_3 , la hauteur par rapport au plan médian de l'échantillon cylindrique du point matériel considéré et r son rayon par rapport au centre de l'échantillon. L'équation de conservation de la masse s'écrit dans sa forme générale :

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \operatorname{div}(\mathbf{v}) = 0. \quad (10.1)$$

En remarquant l'homogénéité du matériau dans la direction \mathbf{e}_3 et en dérivant cette expression par rapport à x_3 , on obtient l'équation :

$$\frac{\partial^2 v_3}{\partial x_3^2} = 0,$$

soit avec comme conditions aux limites $v_3(r, \theta, -h/2) = 0$ et $v_3(r, \theta, h/2) = \dot{h}$, ce qui signifie que seul le plateau supérieur est en mouvement :

$$v_3 = \frac{\dot{h}}{h}x_3 = \bar{D}_{33}x_3.$$

De plus, l'hypothèse d'homogénéité de la déformation nous permet d'écrire le tenseur des taux de déformation \mathbf{D} selon :

$$\mathbf{D} = \left(\begin{array}{ccc} v_{r,r} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{v_r}{r} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\dot{h}}{h} \end{array} \right)_{(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_3)} = \tilde{\mathbf{D}} + \frac{\dot{h}}{h}\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3. \quad (10.2)$$

Le symbole “ \sim ” est introduit de façon à distinguer les champs et les opérateurs différentiels 2D du plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$, de ceux utilisés dans l'espace 3D. D'après l'équation 10.1, il est possible d'écrire la relation suivante :

$$\operatorname{div}(\mathbf{v}) = \frac{-\dot{\rho}}{\rho} = \Gamma = C^{te}(t) \forall \{r, \theta, x_3\} \quad (10.3)$$

où Γ est le taux de variation de volume supposé constant spatialement (pour un matériau incompressible $\Gamma = 0$). Il est aussi possible d'exprimer l'équation 10.3 de façon à caractériser la variation de surface dans le plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$ de l'échantillon :

$$\widetilde{\text{div}} \widetilde{\mathbf{v}} = \Gamma - \frac{\dot{h}}{h}. \quad (10.4)$$

Le matériau étant considéré comme isotrope transverse dans le plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$, il est possible de résoudre l'équation 10.4 et d'obtenir la vitesse d'un point matériel le long d'un rayon de l'échantillon $v_r(r)$:

$$v_r(r) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\dot{h}}{h} - \Gamma \right) r. \quad (10.5)$$

Pour calculer la vitesse du matériau le long d'un rayon r , il est nécessaire de calculer Γ , qui peut être obtenue par le rhéomètre instrumenté et ses possibilités de mesurer l'évolution du volume des compounds au cours du temps.

10.4.2 Comportement mécanique

D'après le bilan de quantité de mouvement, en supposant des conditions quasi-statiques et des efforts volumiques extérieurs nuls, on peut écrire :

$$\mathbf{div} \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0} \quad (10.6)$$

Afin de respecter la cinématique de compression simple, un multiplicateur de Lagrange T est introduit dans le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ pour contraindre les composantes cisailantes ($D_{\beta\beta}$ pour $\beta \in \{1, 2\}$) du tenseur \mathbf{D} à être nulles. De la même manière, on introduit une pression q (multiplicateur de Lagrange) dans le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ afin de contraindre le matériau à avoir une compressibilité homogène spatialement, c'est-à-dire à respecter l'équation 10.3. Le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\sigma} = -q\boldsymbol{\delta} + T(\mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_r) + \boldsymbol{\sigma}^e, \quad (10.7)$$

où $\boldsymbol{\delta}$ est le tenseur identité et $\boldsymbol{\sigma}^e$ est le tenseur des contraintes effectives associées au matériau testé. À partir des hypothèses faites précédemment, l'équation de conservation de la quantité de mouvement dans le plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$ moyennée dans l'épaisseur h de l'échantillon peut s'écrire, en supposant les frottements sur le plateau supérieur (en $x_3 = h/2$) et sur le plateau inférieur (en $x_3 = -h/2$) égaux :

$$-\widetilde{\text{grad}} Q + \frac{2}{h} \widetilde{\mathbf{T}} + \widetilde{\text{div}} \widetilde{\boldsymbol{\Sigma}}^e = \widetilde{\mathbf{0}}, \quad (10.8)$$

en ayant noté :

$$Q = \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{h/2} q dx_3, \quad \widetilde{\boldsymbol{\Sigma}}^e = \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{h/2} \boldsymbol{\sigma}^e dx_3 \quad (10.9)$$

et

$$(2\widetilde{\mathbf{T}}) \cdot \mathbf{e}_\beta = [T]_{-h/2}^{h/2}, \quad \text{avec } \beta \in \{1, 2\}. \quad (10.10)$$

Q et $\widetilde{\boldsymbol{\Sigma}}^e$ représentent respectivement la pression et les contraintes effectives dans le plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$ moyennées dans l'épaisseur des échantillons. $\widetilde{\mathbf{T}}$ représente le vecteur des

contraintes tangentielles exercées sur l'échantillon au niveau de ses surfaces de contacts avec le rhéomètre. Les hypothèses d'écoulement bouchon et l'invariance spatiale du tenseur des contraintes effectives ($\tilde{\Sigma}^e = \mathbf{C}^{te} \forall \mathbf{x}$) nous permettent d'écrire l'équation (10.8) sous la forme du système suivant

$$\begin{cases} -Q_{,r} + \frac{2T}{h} = 0 \\ -Q_{,\theta} = 0 \end{cases} \quad (10.11)$$

dont la solution $Q(r)$ peut être obtenue en intégrant la première équation du système (10.11) avec comme conditions aux limites en $r = R$: $\Sigma_{rr} = -Q(R) + \Sigma_{rr}^e = 0$. Ainsi, il vient

$$Q(r) = \Sigma_{rr}^e - \frac{2}{h} \int_0^r T(r) dr. \quad (10.12)$$

À partir de l'expression du tenseur des contraintes σ (équation 10.7) moyennée dans l'épaisseur h de l'échantillon le long de l'axe \mathbf{e}_3 , on a :

$$\Sigma_{33}(r) = -Q(r) + \Sigma_{33}^e, \quad (10.13)$$

si bien qu'à partir de l'équation 10.12 :

$$\Sigma_{33}(r) = \underbrace{\Sigma_{33}^e - \Sigma_{rr}^e}_{\sigma_{33}^{rheo}} + \underbrace{\frac{2}{h} \int_0^r T(r) dr}_{\Sigma_{33}^{fric}(r)}. \quad (10.14)$$

où σ_{33}^{rheo} représente le comportement intrinsèque du matériau testé et où $\Sigma_{33}^{fric}(r)$ est une contrainte axiale engendrée par les frottements (en $r = R$, $\Sigma_{33}^{fric}(R) = 0$). Ceci est mis en évidence sur la figure 10.6.

Jusqu'alors, outre le fait que l'analyse était conduite dans le cadre de l'incompressibilité ($\Gamma=0$), des formes analytiques simples étaient ensuite postulées pour les frottements T : frottements de Coulomb, hydrodynamiques linéaires ou non linéaire [Barone and Caulk, 1986; Dumont et al., 2003b]. Ceci permettait d'estimer rapidement la rhéologie des matériaux testés avec l'équation (10.14). Les estimations ainsi réalisées souffraient de la validité des lois de frottements choisies.

Or, à partir de la dérivée de l'équation (10.13) par rapport au rayon r et de la première équation du système (10.11), on peut remarquer que si le profil $\Sigma_{33}(r)$ est connu, ce qui est le cas avec le nouveau rhéomètre développé dans ce travail, il est possible d'obtenir expérimentalement la loi de frottement T , sans a priori. En effet :

$$\frac{\partial \Sigma_{33}(r)}{\partial r} = -Q_{,r}(r) = -\frac{2T}{h}, \quad (10.15)$$

si bien que

$$T = -\frac{h}{2} \frac{\partial \Sigma_{33}(r)}{\partial r}. \quad (10.16)$$

Si l'épaisseur h des échantillons est faible (ce qui est le cas dans ce travail), le gradient de σ_{33} peut être considéré comme faible à travers l'épaisseur de l'échantillon [Barone and Caulk, 1986], si bien que $\Sigma_{33} \approx \sigma_{33}$. La loi de frottement peut donc être obtenue en tout point et en tout temps à partir des profils des contraintes axiales locales mesurées $\sigma_{33}(r)$,

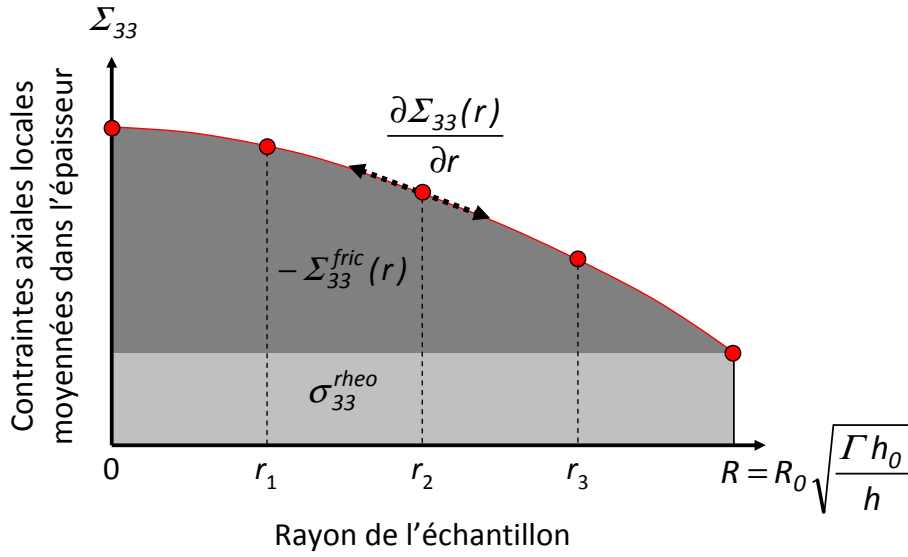


FIGURE 10.6: Schéma de principe simplifié exposant la décomposition et le profil de la contrainte axiale Σ_{33} au cours d'un essai de compression simple avec frottements

de leur dérivée par rapport au rayon r et de l'évolution de ces grandeurs au cours du temps. Il est de plus possible de calculer la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ dont l'expression est

$$\bar{\sigma}_{33} = \frac{F_3}{S} = \frac{2}{R^2} \int_0^R \sigma_{33} r dr = -\frac{2}{R^2} \int_0^R q(r, x_3) r dr + \sigma_{33}^e \forall x_3, \quad (10.17)$$

où F_3 est l'effort de compression axial et $S = \pi R^2 = \pi R_0^2 \Gamma h_0 / h$. Le rayon R de l'échantillon est obtenu par la méthode donnée dans la section précédente. Cette expression de la contrainte axiale moyenne est valable quelle que soit la position x_3 . Elle peut donc être écrite en $x_3 = h/2$, c'est-à-dire sur la surface supérieure de l'échantillon. On peut alors montrer [Dumont et al., 2007a] que

$$\int_0^R Q(r) r dr = \int_0^R q(r, x_3 = h/2) r dr. \quad (10.18)$$

La contrainte axiale moyenne peut donc aussi être vue comme la somme d'une contribution des frottements entre les plateaux de compression et la matière et d'une contribution rhéologique. Nous pouvons donc écrire, avec l'équation (10.12) :

$$\bar{\sigma}_{33} = \underbrace{\sigma_{33}^e - \sigma_{rr}^e}_{\sigma_{33}^{rheo}} + \underbrace{\frac{4}{hR^2} \int_0^R \left(\int_0^r T(r) dr \right) r dr}_{\bar{\sigma}_{33}^{fric}}. \quad (10.19)$$

Il est possible de remarquer que l'absence de frottements entre les plateaux de compression et la matière se traduit par l'égalité de toutes les contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r) \forall r \in [0, R]$ et de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$.

En résumé, les données d'essais de compression simple réalisés sur le rhéomètre présenté au paragraphe précédent sont donc

- Les contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ en $r = 0, 40, 80, 120$ et 160 mm qui permettent de réaliser des interpolations des profils de contraintes axiales locales au cours de la déformations de l'échantillon testé. Ces interpolations peuvent alors être extrapolées afin de calculer $\sigma_{33}(r = R)$. Elles permettent d'obtenir le comportement rhéologique du matériau testé. Cette méthode nécessite de connaître le rayon courant des échantillons R qui est obtenu par détection du passage du front d'écoulement sur les capteurs locaux. Les profils de contraintes peuvent ensuite être dérivés par la méthode présentée précédemment afin d'obtenir les frottements entre les plateaux de compression et la matière T .
- Les données du capteur d'effort de la presse qui permettent de calculer la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$.

En multipliant les essais et en faisant varier les paramètres procédé tels que la vitesse de déformation ou la température, il est donc possible d'obtenir directement une loi de frottement complète caractérisant un couple matière-rhéomètre.

10.5 Validation de la méthode sur plasticine

Cette étude a consisté à réaliser des essais de compression simple lubrifiée sur le rhéomètre instrumenté présenté au paragraphe 10.3 avec de la plasticine «Play Doh». Des essais ont été réalisés sur ce matériau à une seule vitesse de déformation axiale moyenne $\bar{D}_{33} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, sur des échantillons cylindriques d'un diamètre initial $D_0 = 150$ mm et d'une hauteur initiale h_0 d'environ 16 mm. La lubrification des surfaces de contact entre le moule et l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un mélange de graisse silicone (graisse Molydal silicone AL/SI 3653) et d'huile silicone (Julabo Thermal H5S) étalées au pinceau (1 passage pour la graisse, puis 1 passage pour l'huile) sur les deux plateaux du rhéomètre. Les données obtenues au cours des différents essais réalisés présentent une dispersion inférieure à ± 10 %. Les courbes présentées dans la suite de cette étude sont des courbes moyennes obtenues à partir des données d'au moins 5 essais.

10.5.1 Incompressibilité de la plasticine

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser la compressibilité éventuelle de la plasticine utilisée. Le passage de la matière sur les capteurs de contraintes axiales locales nous a permis en effet de tracer l'évolution du rayon des échantillons au cours de leur déformation et de la comparer à l'évolution du rayon d'un matériau incompressible. La figure 10.7 met ainsi en évidence l'incompressibilité de la plasticine utilisée au cours de cette étude.

10.5.2 Mise en évidence des frottements moule-matière

Afin de vérifier la présence de frottements, des essais de compressions simples ont été réalisés sur des échantillons ayant des dimensions initiales différentes, c'est-à-dire des diamètres initiaux D_0 de 70 et 150 mm. La figure 10.8 met en évidence l'évolution des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33} = 4F_3h/\pi h_0 D_0^2$ en fonction des déformations axiales moyennes $\bar{\epsilon}_{33}$ des deux diamètres testés. La contrainte axiale moyenne de l'échantillon

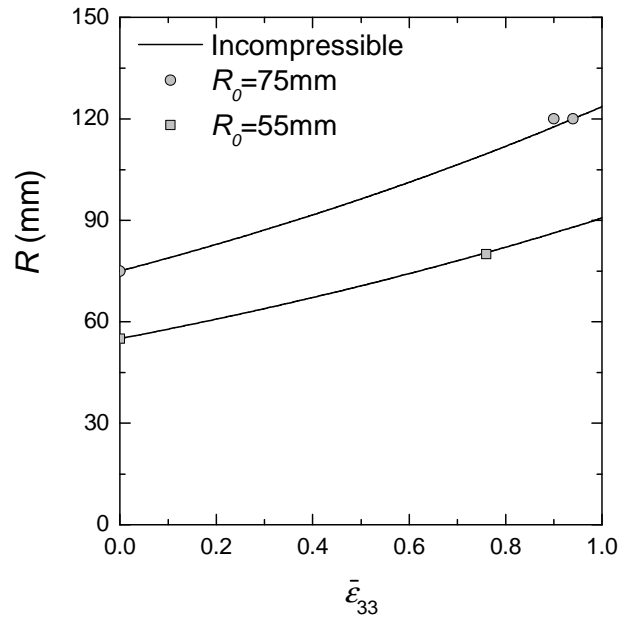


FIGURE 10.7: Mise en évidence de l'incompressibilité de la plasticine, les points représentent le passage du front de matière relevé avec les capteurs de contraintes axiales locaux.

d'un diamètre initial de 70 mm est bien plus faible que celle de l'échantillon ayant un diamètre de 150 mm. Ceci caractérise la présence non négligeable de frottements. La

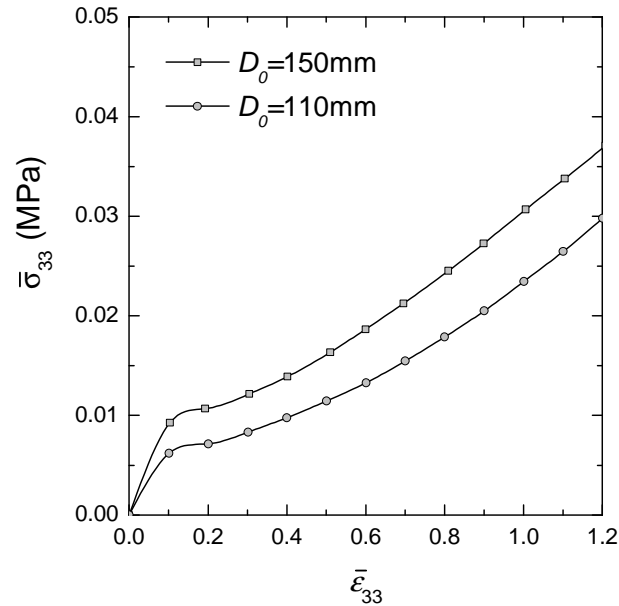


FIGURE 10.8: Évolution des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33} = 4F_3h/\pi h_0 D_0^2$ en fonction des déformations axiales moyennes $\bar{\epsilon}_{33}$ de deux diamètres d'échantillons comprimés

figure 10.9 montre les évolutions des contraintes axiales locales, $\sigma_{33}(0)$, $\sigma_{33}(40)$, $\sigma_{33}(80)$

et $\sigma_{33}(120)$ ainsi que de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{33} = \ln(h/h_0)$ des échantillons. Seulement trois capteurs de contrainte axiale locale étaient disponibles pour ces expériences. Afin d'obtenir les informations aux quatre rayons cités précédemment (0, 40, 80 et 120 mm), les mêmes essais ont été réalisés au moins 15 fois en changeant les capteurs de place. La figure 10.9 montre que lorsque l'on s'éloigne du centre du moule la contrainte axiale locale diminue. De plus, les contraintes axiales locales en $r = 0, 40$ et 80 mm sont plus importantes que la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ tout au long de la déformation.

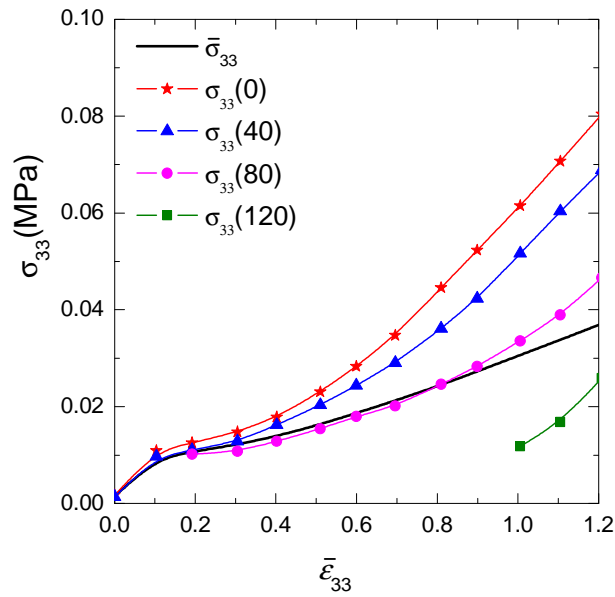


FIGURE 10.9: Évolutions des contraintes axiales locales, $\sigma_{33}(0)$, $\sigma_{33}(40)$, $\sigma_{33}(80)$ et $\sigma_{33}(120)$ ainsi que de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{33}$

10.5.3 Obtention du comportement rhéologique de la plasticine

Afin d'obtenir le comportement rhéologique de la plasticine, la méthode présentée au paragraphe 10.4 est maintenant mise en œuvre. La figure 10.10(a) montre les profils de contraintes axiales locales le long du rayon r du moule pour une plage de déformations axiales moyennes allant jusqu'à $\bar{\varepsilon}_{33} = 1.2$. L'interpolation des profils de contraintes axiales locales choisie est la suivante :

$$\sigma_{33}(r) = Ar^2 + Br + C.$$

Ces interpolations sont représentées sur le graphique de la figure 10.10(b). Elles ont été réalisées pour chacune des déformations axiales moyennes $\bar{\varepsilon}_{33}$ avec : $C \approx \sigma_{33}(0)$ qui est une donnée d'essais. De plus, la symétrie de l'étude implique :

$$B = \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial r}(0) = 0.$$

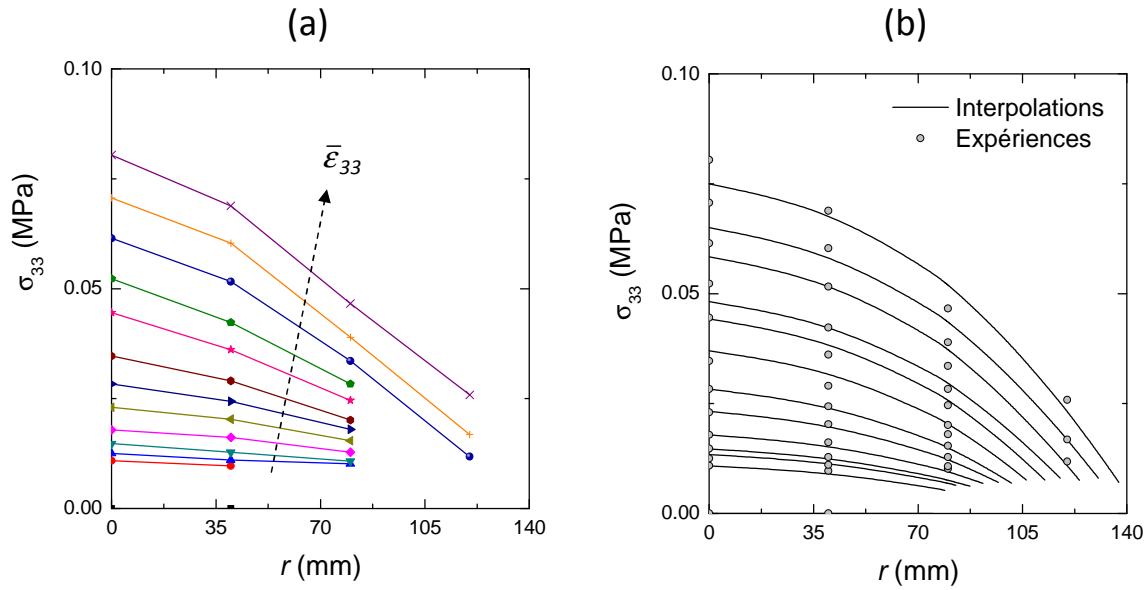


FIGURE 10.10: Points expérimentaux (a) et interpolations (b) des profils de contraintes axiales locales le long d'un rayon r du rhéomètre instrumenté de compression simple.

Ces interpolations ont enfin été contraintes en $r = R$ par la relation suivante :

$$\bar{\sigma}_{33} \approx \frac{2}{R^2} \int_0^R \sigma_{33}(r) r dr,$$

où $\bar{\sigma}_{33}$ est aussi une donnée d'essais et où $R = \sqrt{h_0/h}R_0$ est obtenu à partir des dimensions initiales des échantillons et l'incompressibilité de la pâte testée (figure 10.7). Avec les profils de contraintes axiales locales interpolés $\sigma_{33}(r)$, on peut donc calculer le comportement rhéologique du matériau testé $\sigma_{33(1)}^{rheo}$ en $r = R$:

$$\sigma_{33}(R) = \sigma_{33(1)}^{rheo} = AR^2 + C = AR_0^2 \frac{h_0}{h} + C.$$

La figure 10.11 montre l'évolution de la contrainte axiale moyenne mesurée $\bar{\sigma}_{33}$, de la contrainte rhéologique intrinsèque du matériau ainsi calculée $\sigma_{33(1)}^{rheo}$ et de l'intégrale de 0 à R pour toutes les déformations des profils de contraintes axiales locales mesurées $\sigma_{33}(r)$, en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$. Cette figure montre d'une part que les mesures locales interpolées et intégrées correspondent quasiment à la contrainte moyenne mesurée, ce qui valide l'approche. Elle montre d'autre part que la rhéologie de la pâte est bien différente des contraintes moyennes mesurées au cours des essais.

10.5.4 Analyse des frottements

Comme nous l'avons vu au paragraphe 10.4, les frottements T peuvent être obtenus à partir de la dérivée spatiale par rapport à r des profils de contraintes axiales locales. Si on suppose que les interpolations quadratiques réalisées sont satisfaisantes, on a alors

$$\frac{\partial \sigma_{33}(r)}{\partial r} = 2Ar$$

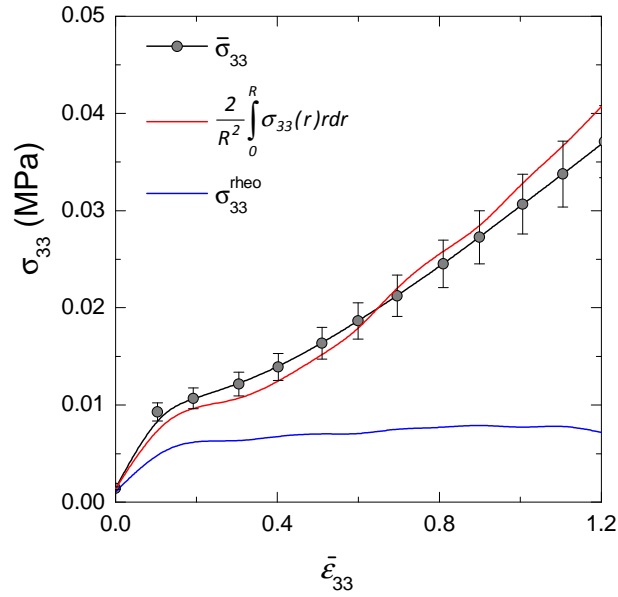


FIGURE 10.11: Évolution de la contrainte axiale moyenne mesurée $\bar{\sigma}_{33}$, de la contrainte rhéologique intrinsèque du matériau calculée $\sigma_{33(1)}^{rheo}$ et de l'intégrale de 0 à R pour toutes les déformations des profils de contraintes axiales locales mesurées $\sigma_{33}(r)$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{33}$

si bien que

$$T = -Arh.$$

Les figures 10.12(a) et (b) montrent respectivement l'évolution de T ainsi estimés avec la déformation axiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{33}$ et la contrainte axiale locale σ_{33} . On peut remarquer que jusqu'à une déformation axiale moyenne $\bar{\varepsilon}_{33}$ d'environ 0.6, soit une contrainte axiale locale σ_{33} d'environ 0.2 MPa, une légère augmentation de T est visible. Elle peut être causée par la couche de lubrification qui, en début d'essai, va être expulsée hors des surfaces de l'échantillon. Lors de la suite de l'essai, la stabilisation de T pourrait quant à elle être induite par la persistance d'une couche lubrificatrice d'une épaisseur uniforme entre les plateaux du rhéomètre et l'échantillon. Le capteur placé en $r=120$ mm ne voit pas la matière avant une déformation axiale moyenne d'environ 0.85. Ceci explique pourquoi l'augmentation de T en début d'essai n'est pas visible sur les données enregistrées par ce capteur.

La figure 10.12(c) expose l'évolution de T avec la vitesse $v_r = r\bar{D}_{33}/2$ du matériau montrant une dépendance linéaire de T avec v_r . On retrouve l'augmentation de T en début d'essai observée sur les graphes (a) et (b). Ceci se traduit ici par une légère augmentation de la pente des droites. D'autre part, à partir des expressions de la vitesse v_r du matériau dans le rhéomètre et de T , on peut écrire :

$$T = -Ahr = \frac{2Ah}{\bar{D}_{33}}v_r.$$

ce qui montre le caractère hydrodynamique marqué des frottements dans cet essai.

La figure 10.12(d) synthétise les graphes précédent et montre l'évolution de T en fonc-

tion de σ_{33} et v_r déterminé par la méthode. Ce graphe montre la complexité des frottements et permettrait de proposer a posteriori des modèles de frottement.

Par exemple, en considérant que le produit Ah dans l'équation précédente est constant au cours de l'essai, c'est-à-dire indépendant de la déformation, on peut supposer en première approximation que les frottements obtenus sont purement hydrodynamiques et linéaires. Un coefficient de frottement hydrodynamique moyen $\lambda \approx \frac{2\bar{A}h}{D_{33}} \approx 3.210^{-4}$ N.s.mm⁻³ peut être défini, où $\bar{A}h$ est la valeur moyenne de Ah lors de l'essai. La loi de frottement modèle peut donc être écrite de la façon suivante :

$$T^{mod} = \lambda v_r. \quad (10.20)$$

Les lignes en gras tracées sur les graphe (a-c) de la figure 10.12 donne les prévisions de ce modèle vis-à-vis des données expérimentales enregistrées pour T et permettent d'apprécier les approximations faites par ce modèle. Il est possible de vérifier la validité du modèle de frottement simple ainsi défini à partir des données de compression et de l'équation (10.19) qui donne l'expression de $\Sigma_{33}^{fric}(r)$:

$$\Sigma_{33}^{fric}(r) = \frac{2}{h} \int_0^R T(r) dr. \quad (10.21)$$

Connaissant l'expression de T^{mod} on peut calculer $\Sigma_{33}^{fric}(r)$:

$$\Sigma_{33}^{fric}(r) = \frac{\lambda \bar{D}_{33}}{2h} (r^2 - R^2) \quad (10.22)$$

et donc obtenir la réponse rhéologique :

$$\sigma_{33(2)}^{rheo} = \sigma_{33}(r) - \Sigma_{33}^{fric}(r) \text{ pour } r = 0, 40, 80, 120 \text{ mm.} \quad (10.23)$$

Finalement, il est possible de corriger les données enregistrées par les capteurs de contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ pour $r = 0, 40, 80$ et 120 mm en leur ôtant la contribution des frottements $\Sigma_{33}^{fric}(r)$. La figure 10.13 expose les corrections réalisées sur les courbes caractérisant l'évolution des contraintes axiales locales avec la déformation axiale $\bar{\epsilon}_{33}$.

Il apparaît que la réponse rhéologique calculée à partir du modèle de frottement (équation 10.20), $\sigma_{33(2)}^{rheo}$, est en assez bon accord avec la réponse rhéologique du matériau issue de l'interpolation des profils de contraintes axiales locales $\sigma_{33(1)}^{rheo}$, montrant ainsi que pour cet exemple, un modèle simple hydrodynamique pourrait suffire.

10.6 Cas des SMC modèles

Afin d'éprouver les méthodes exposées précédemment sur la plasticine, des essais de compressions simple lubrifiée (graisse et huile silicone) ont été réalisés à deux vitesses de déformations axiales moyennes $\bar{D}_{33}=0.1$ et 0.01 s⁻¹ constantes sur les SMC modèles présentés au chapitre 4, dans des conditions isothermes à 50°C. Les échantillons testés ont une fraction volumique de mèches égale à 0.13. Les dimensions initiales de ces échantillons sont égales à $l_0 \times l_0 \times h_0=80 \times 80 \times 6$ mm³. Pour réaliser le dépouillement des essais, les suspensions modèles sont supposées incompressibles. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée

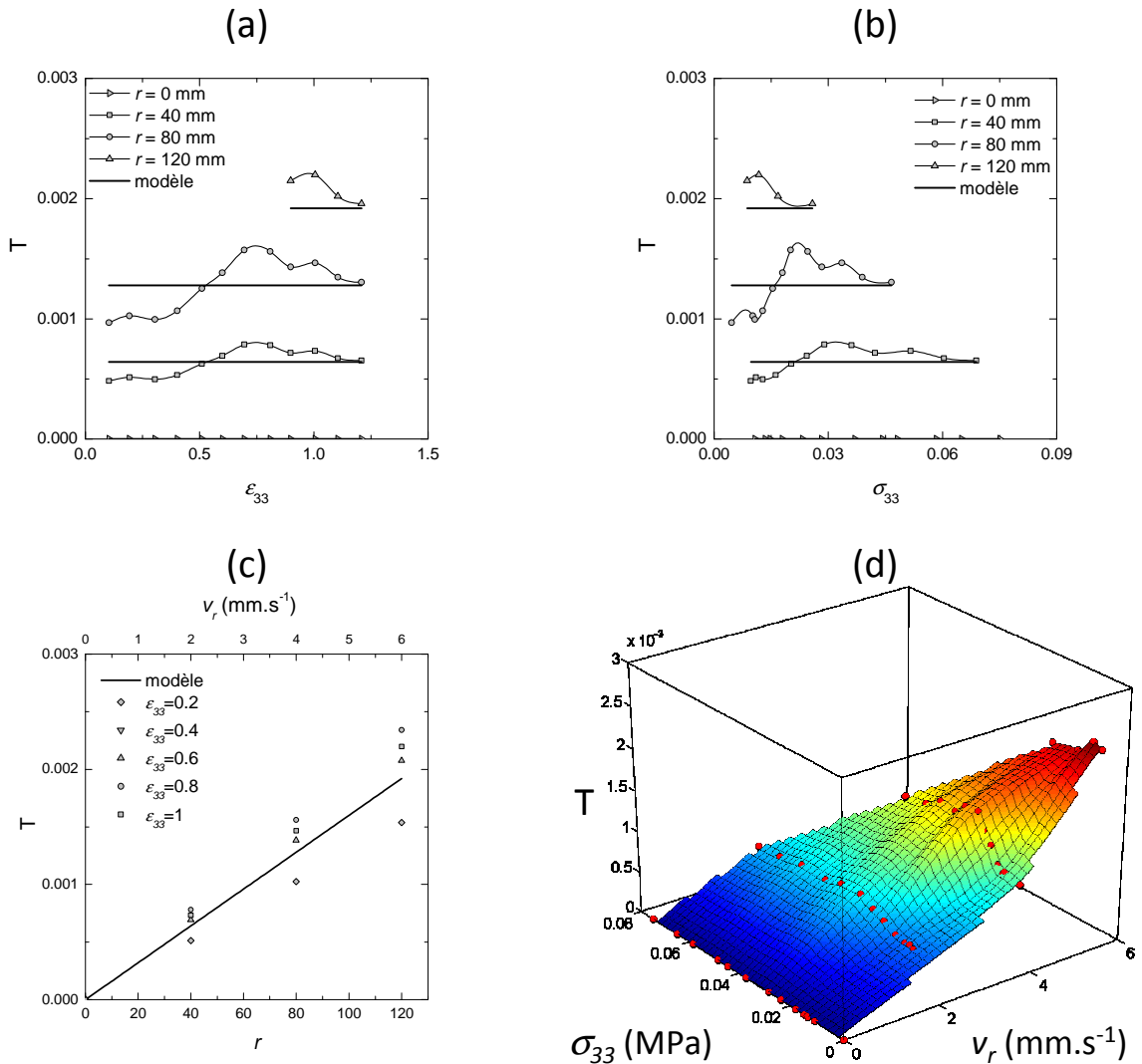


FIGURE 10.12: (a) Évolution de T avec la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour différents rayons $r = 0, 40, 80, 120$ mm. (b) Évolution de T avec la contrainte axiale locale σ_{33} pour différents rayons $r = 0, 40, 80, 120$ mm. (c) Évolution de T avec le rayon r pour différentes déformations axiales moyennes $\bar{\epsilon}_{33} = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ et 1.2 . (d) Loi de frottement fonction de la vitesse v_r du matériau et de la contrainte axiale locale σ_{33}

à l'aide du rhéomètre instrumenté, car la taille initiale des échantillons ne permettait pas de solliciter les capteurs locaux placés au delà de $r=40$ mm. Elle a été vérifiée précédemment [Vassal, 2007] et révérifiée dans ce travail à partir de la mesure des dimensions des échantillons après compression.

La figure 10.14 montre l'évolution des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33} = F_3 h / l_0^2 h_0$ ainsi que des contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ en $r=0$ et 40 mm en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33} = \ln(h/h_0)$ pour les deux vitesses d'essais réalisés. Les courbes présentées sont des courbes moyennes obtenues sur un minimum de 5 essais réalisés dans les mêmes conditions. Les barres d'erreur quantifient une dispersion de $\pm 10\%$ des données d'essais. Cette dispersion observée au cours de la campagne est en accord avec celle obser-

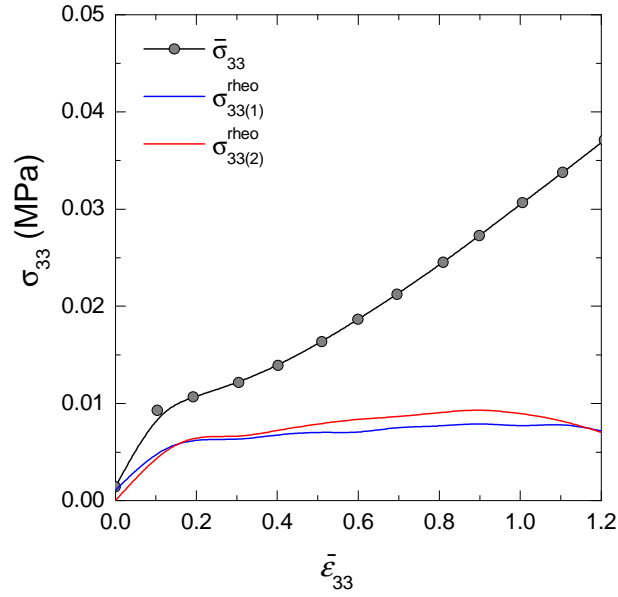


FIGURE 10.13: Comparaison du comportements rhéologiques de la plasticine obtenus par 3 méthodes différentes.

vée par Vassal sur les même suspensions. La figure 10.14 met en évidence des contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ ne pouvant être discriminées des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33}$ quelle que soit l'état de déformation axiale moyenne et la vitesse de déformation axiale moyenne étudiés. Ceci caractérise une absence de frottements.

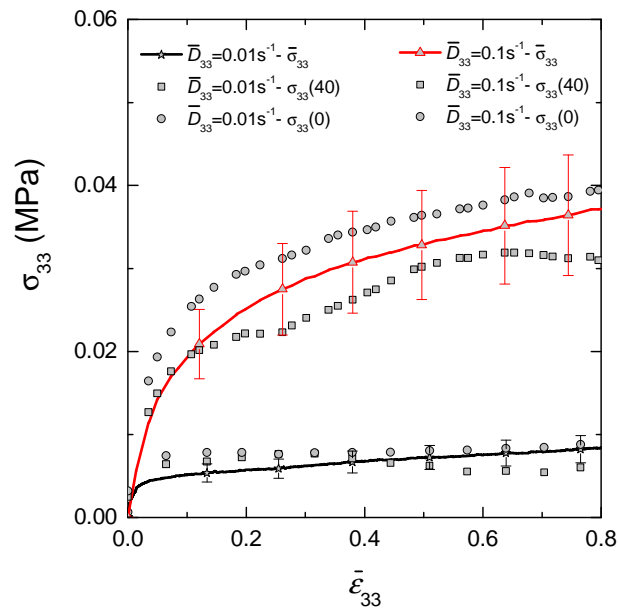


FIGURE 10.14: Évolution des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33}$ ainsi que des contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ en $r=0$ et 40 mm en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour les deux vitesses d'essais réalisées $\bar{D}_{33}=0.1$ et 0.01 s^{-1}

10.7 Cas d'un SMC industriel

Dans la même optique, une campagne d'essais de compression simple a été réalisée sur le SMC 7. Comme nous l'avons vu au paragraphe 10.2, les SMC sont compressibles. Il a donc été nécessaire, dans un premier temps, de caractériser leur compressibilité (paragraphe 10.7.1). Dans un second temps, une étude dans des conditions isothermes à température ambiante a été réalisée avec (paragraphe 10.7.2) et sans lubrification (paragraphe 10.7.3). Enfin, nous nous sommes placés dans les conditions du procédé industriel pour caractériser la rhéologie du SMC 7 et les frottements éventuels (paragraphe 10.7.4).

Les échantillons élaborés dans cette étude sont des échantillons cylindriques formés de l'empilement de 3 flans de SMC. Ils ont un diamètre de 200 mm et une épaisseur d'environ 5 mm. L'ensemble des essais a été réalisé à une vitesse de déformation axiale moyenne $\bar{D}_{33}=0.1 \text{ s}^{-1}$. Les données expérimentales présentées dans cette section sont des données moyennes obtenues sur un minimum de 5 essais réalisés dans des conditions identiques.

10.7.1 Compressibilité

La figure 10.15 montre l'évolution du rayon des échantillons en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour des essais réalisés en conditions isothermes à l'ambiante (20°C) et pour des essais effectués en conditions industrielles, anisothermes, avec le rhéomètre à 150°C et les échantillons à 20°C. Comme le montre cette figure à une température de 150°C, le SMC 7 peut être considéré comme incompressible ($\Gamma=0$) alors qu'à 20°C il est compressible ($\Gamma \neq 0$). Ces résultats montrent que les mécanismes de déformation locaux sont très différents selon le type de chargement thermomécanique. Ils appellent des études complémentaires qu'il conviendrait de mener. Visiblement, à l'ambiante, les pores initialement présents sembleraient s'extraire progressivement du SMC. Dans des conditions industrielles, soit ces derniers sont évacués au cours de la précompression, soit ils sont transportés au cours de l'essai.

10.7.2 Rhéologie et frottements à l'ambiante, avec lubrification

La figure 10.16, obtenue avec le SMC à l'ambiante, montre que les contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ en $r=0, 40$ et 80 mm sont égales à la contrainte axiale moyenne (estimée en tenant compte de la compressibilité du SMC), quelle que soit la déformation axiale moyenne considérée. Les données d'essais correspondent donc, dans ce cas, à la réponse rhéologique intrinsèque du SMC, sans frottement.

10.7.3 Rhéologie et frottements à l'ambiante, sans lubrification

Dans l'objectif de se rapprocher de mauvaises conditions de lubrification, des essais de compression simple non lubrifiés ont été réalisés à l'ambiante. La figure 10.17 (a) expose l'évolution des contraintes axiales moyennes $\bar{\sigma}_{33} = F_3/\pi R^2$ en fonction des déformations axiales moyennes $\bar{\epsilon}_{33}$ pour deux diamètres initiaux d'échantillons différents $D_0=150$ et 200 mm. Ces courbes prennent elles aussi la compressibilité du SMC en compte. On peut voir sur cette figure (ainsi que sur la suivante, figure 10.17 (b)) la présence de frottements. Elle est caractérisée par des niveaux de contrainte différents sur le graphe (a) et par des

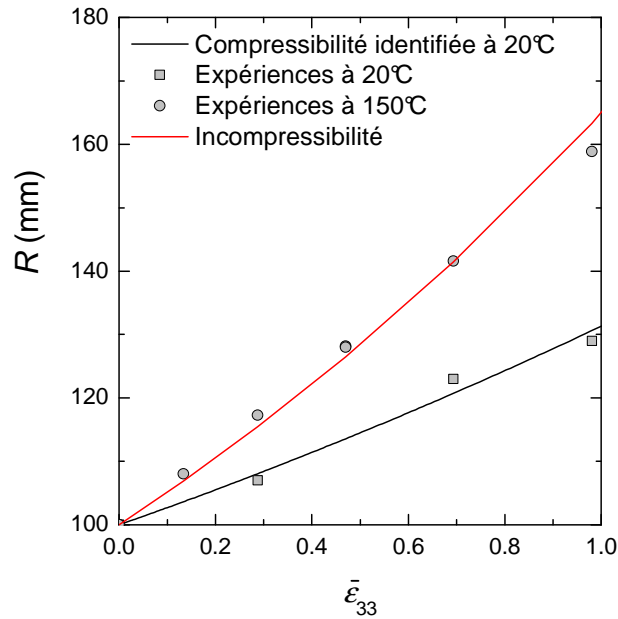


FIGURE 10.15: Évolution du rayon R des échantillons en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ à des températures de 20°C et de 150°C

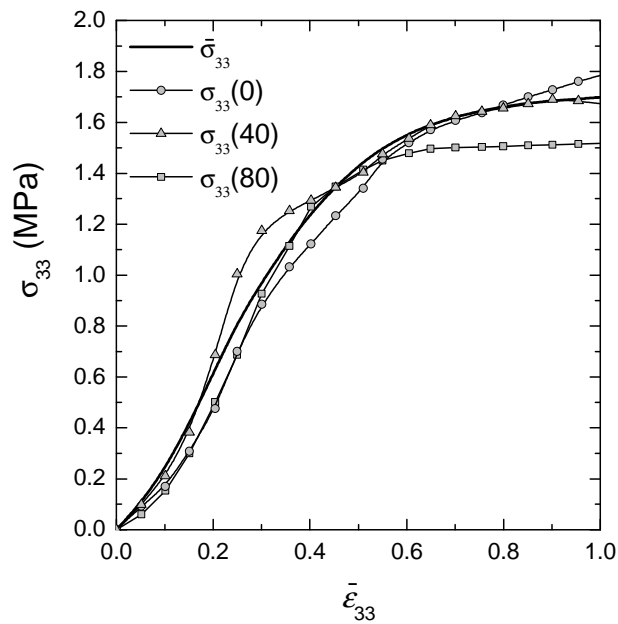


FIGURE 10.16: Évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ ainsi que des contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ en $r=0, 40$ et 80 mm en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$. Mise en évidence de l'absence de frottements

profils de contraintes axiales locales qui diminuent le long du rayon r sur le graphe (b). De plus les contraintes axiales locales en $r=0$ et 40 mm, reportées sur le graphe (b) sont supérieures à la contrainte axiale moyenne mesurée $\bar{\sigma}_{33}$.

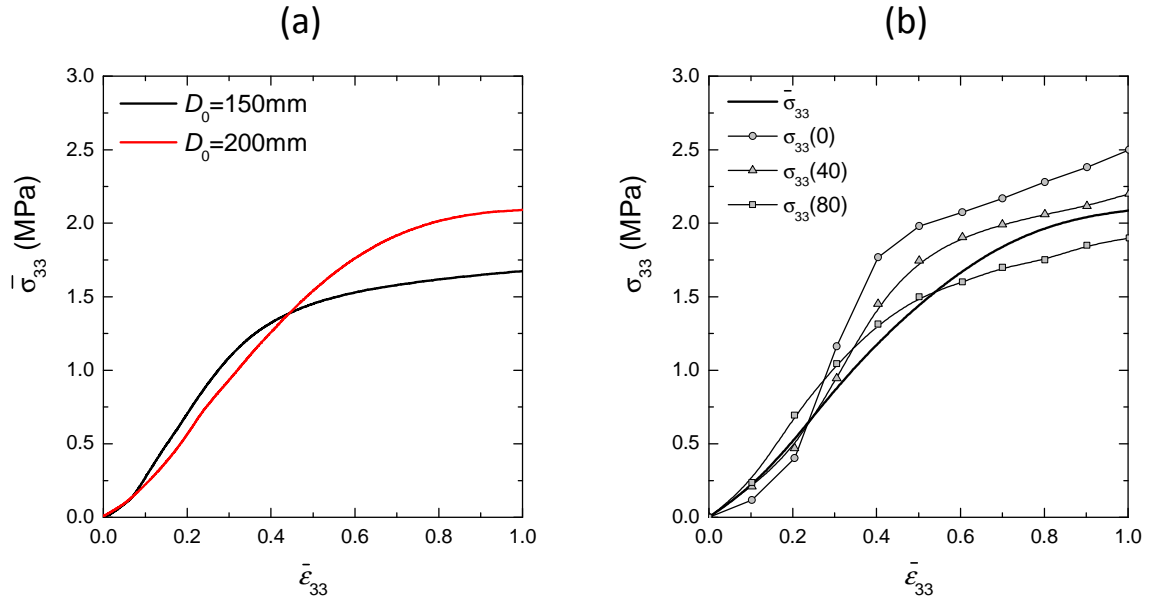


FIGURE 10.17: (a) Évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ pour deux diamètres initiaux d'échantillons différents, mise en évidence de la présence de frottements. (b) Mise en évidence de la présence de frottement moule-matière à partir des mesures de contraintes axiales locales

Afin de caractériser d'une part le comportement rhéologique du SMC au cours de cet essai imparfait, la démarche utilisée pour la plasticine (*cf.* section 10.5) est réitérée. La figure 10.18 expose ainsi les profils de contraintes axiales locales et leur interpolation le long d'un rayon r du moule au cours de la déformation des échantillons. Des fonctions d'interpolation bilinéaires sont choisies ici pour interpoler ces résultats :

$$\begin{cases} \sigma_{33}(r) = Ar + B \quad \forall r \in]0, R] \\ \sigma_{33}(r) = B \quad \text{en } r = 0 \end{cases} \quad (10.24)$$

Cette méthode permet d'obtenir la réponse rhéologique σ_{33}^{rheo} intrinsèque du SMC 7 au cours de l'essai :

$$\sigma_{33}^{rheo} = \sigma_{33}(R)$$

où l'évolution de R est connue (figure 10.15) et où $B = \sigma_{33}(0)$ est une donnée d'essais. La figure 10.19 montre ainsi les évolutions de la contrainte axiale moyenne et de la contrainte axiale corrigée, respectivement $\bar{\sigma}_{33}$ et σ_{33}^{rheo} , en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$ ainsi que l'évolution de l'intégrale de 0 à R des profils de contraintes axiales locales.

La comparaison de cette intégrale et de $\bar{\sigma}_{33}$, très proches, tend à valider la méthode de dépouillement. La courbe σ_{33}^{rheo} , bien plus basse que les deux autres, montre les erreurs commises dans un dépouillement sans prise en compte des frottements. Pour renforcer la validité de la méthode de dépouillement, nous avons comparé la courbe intrinsèque σ_{33}^{rheo} ainsi déterminée, avec celle obtenue dans l'essai précédent sans frottement. Cette comparaison est donnée sur la figure 10.20 sur laquelle les deux courbes sont quasiment superposées.

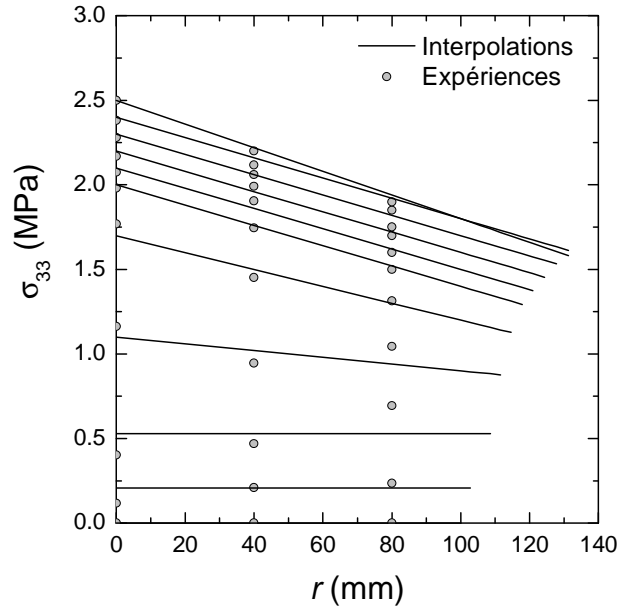


FIGURE 10.18: Profils de contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ le long du rayon r : points expérimentaux et interpolations

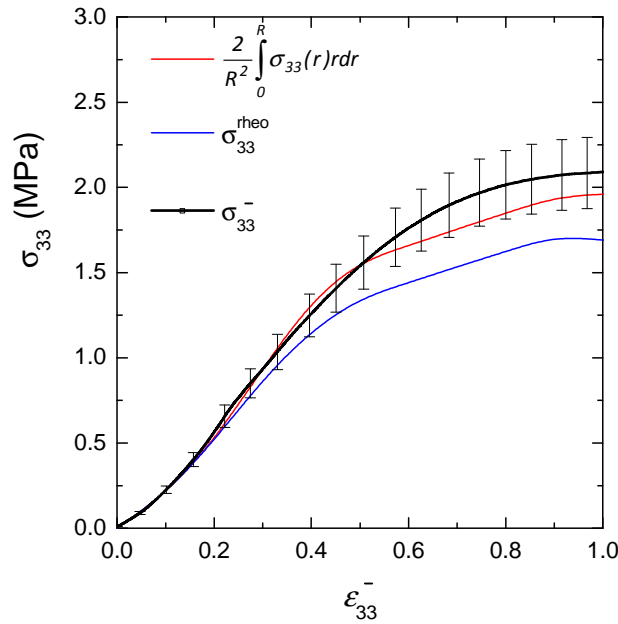


FIGURE 10.19: Évolution de la contrainte axiale moyenne mesurée $\bar{\sigma}_{33}$, de la contrainte rhéologique intrinsèque du matériau calculée σ_{33}^{rheo} et de l'intégrale de 0 à R pour toutes les déformations des profils de contraintes axiales locales mesurées $\sigma_{33}(r)$ en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$

La méthode permet aussi d'obtenir les frottements $T = -Ah/2$. Ces derniers sont donnés sur la figure 10.21 : ils sont foncièrement différents de ceux obtenus sur la figure 10.12.

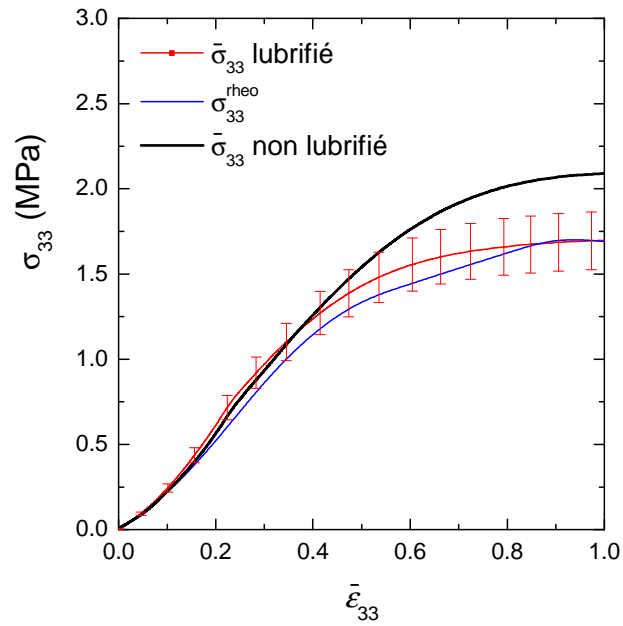


FIGURE 10.20: Comparaison de la contrainte axiale moyenne corrigée (obtenue au cours des essais non lubrifiés), de la contrainte axiale moyenne mesurée au cours d'essais non lubrifiés (présence de frottements) et de la contrainte axiale moyenne obtenue au cours d'essais lubrifiés (absence de frottements).

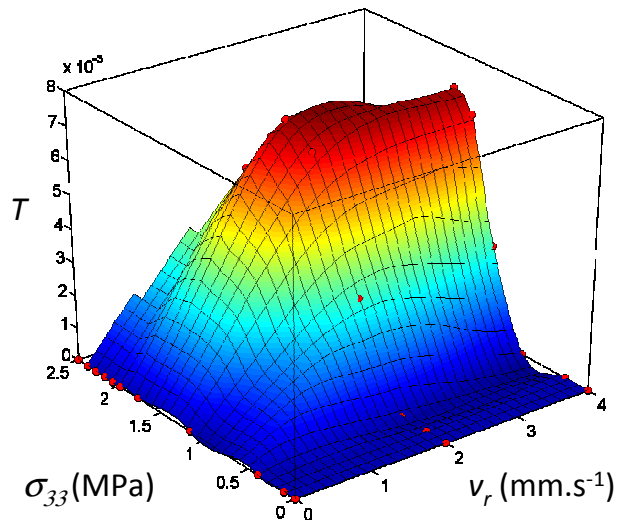


FIGURE 10.21: Loi de frottement T en fonction de la vitesse v_r du matériau et de la contrainte axiale locale σ_{33}

10.7.4 Essais non lubrifiés anisothermes à 150°C

Afin de réaliser des essais de compression simple dans des conditions industrielles, des précautions doivent être prises : le temps entre la dépose de l'échantillon dans le rhéomètre et la compression de ce dernier doit être court. Il doit être inférieur à environ 40 secondes car au-delà, la réticulation de la résine polyester débute et l'essai ne peut être réalisé.

La figure 10.22 montre l'évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ ainsi que des contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ en $r=0, 40, 80$ et 120 mm en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$. On peut voir que la réponse rhéologique du SMC à cette température est radicalement différente du comportement rhéologique observé au cours des essais à température ambiante. La contrainte axiale moyenne augmente en effet rapidement jusqu'à une contrainte maximale, pour une déformation axiale moyenne d'environ 0.2, puis chute rapidement jusqu'à une déformation axiale moyenne d'environ 0.7. Lorsque la déformation de l'échantillon dépasse 0.7, la contrainte axiale moyenne semble à nouveau augmenter.

La figure 10.22 montre de plus l'égalité des contraintes axiales locales, quel que soit le rayon considéré, et de la contrainte axiale moyenne, quelle que soit la déformation axiale moyenne considérée.

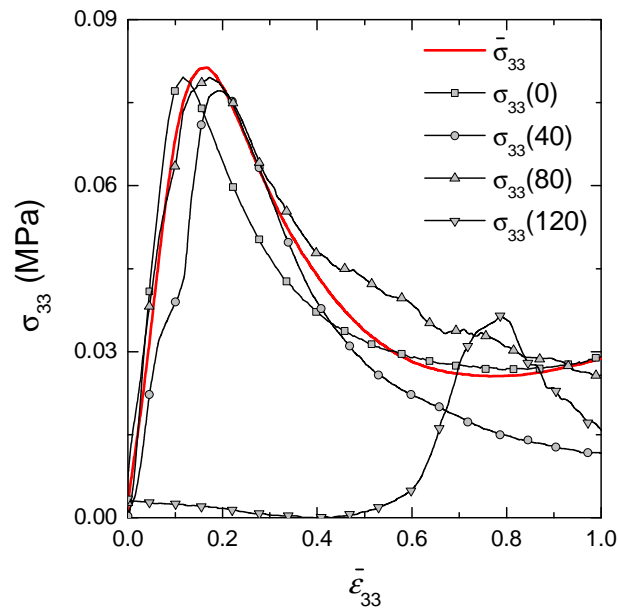


FIGURE 10.22: Évolution de la contrainte axiale moyenne $\bar{\sigma}_{33}$ ainsi que des contraintes axiales locales $\sigma_{33}(r)$ en $r=0, 40, 80$ et 120 mm en fonction de la déformation axiale moyenne $\bar{\epsilon}_{33}$.

Durant ces essais préliminaires, il nous a été difficile d'apprécier les mécanismes d'écoulement de la matière dans la mesure où les marquages que nous avons utilisés pour cela avaient tendance à s'effacer pour ces conditions d'essais. Il semblerait néanmoins que les écoulements se soient produits de manière plutôt homogène selon un mode de type « bouchon » (quelques marques initialement positionnées sur les bords des échantillons sont retrouvées en fin de cuisson). Si de telles conditions se produisent (à vérifier), les résultats

reportés sur la figure 10.22 tendraient à montrer que les frottements sont négligeables. Des essais complémentaires doivent cependant confirmer cette hypothèse.

10.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré dans un premier temps que les compounds de type SMC pouvaient être compressibles lorsqu'ils étaient comprimés, alors que la plupart des expérimentateurs et modélisateurs travaillant sur ces matériaux négligent cette compressibilité pourtant importante. Nous avons aussi mis en évidence que l'analyse des essais de compression simple lubrifiée pouvait être entachée d'erreurs importantes induites par la présence de frottements entre l'échantillon et les parois du rhéomètre.

Sur ce constat, nous avons développé un nouveau rhéomètre capable de tenir compte de ces deux aspects, par la présence de capteurs de contrainte normale le long d'un des plateaux du rhéomètre. Avec ce rhéomètre, nous avons aussi développé une méthode de dépouillement reposant sur la mesure discrète et *in situ* de champ de contraintes. Cette méthode permet de quantifier d'une part la compressibilité des SMC et d'autre part les frottements sans a priori sur la forme de ces derniers.

Le nouveau rhéomètre et sa méthode de dépouillement ont été testés avec succès d'abord sur la plasticine, puis sur des SMC avec différentes conditions de lubrification à température ambiante. Des premiers essais sur SMC en conditions industrielles ont également été réalisés, ils sont plus délicats à analyser : ce travail préliminaire doit se poursuivre.

Cinquième partie

Microstructure et micromécanismes d'interaction dans les suspensions très concentrées de fibres

Caractérisation fine et modélisation des mécanismes d'interaction

Nous présentons dans ce chapitre une étude visant à caractériser les microstructures et les micro-mécanismes de déformation dans les SMC au cours de leur mise en forme. Ce travail a fait l'objet d'une publication intitulée :

«Microstructure and deformation micro-mechanisms of concentrated fibre bundle suspensions : an analysis combining X-ray microtomography and pull-out tests»

O. Guiraud, L. Orgéas, P.J.J. Dumont, S. Rolland du Roscoat and D. Favier,

en soumission dans le «*Journal of Rheology*».

Au cours de leur mise en forme, les composites renforcés par des fibres ou des mèches de fibres courtes tels que les SMC, les GMT ou encore les CMT se comportent comme des suspensions de fibres très concentrées au comportement fortement non-newtonien. Leur comportement rhéologique est fortement dépendant de leur microstructure ainsi que des micromécanismes s'opérant au niveau des contacts entre fibres. Dans cette étude, ces deux aspects sont étudiés avec des suspensions modèle composées de mèches de fibres de verre courtes immergées dans un fluide polymère transparent. Pour cela, la microtomographie à rayons X multi-échelles a été utilisée pour analyser les microstructures fibreuses. Elle a permis de montrer que les suspensions étudiées avaient des mèches de fibres droites, principalement orientées dans le plan des échantillons et que la connectivité du réseau fibreux pouvait être correctement estimée par le modèle statistique géométrique de «tube». D'autre part, les efforts d'interaction entre mèches ainsi qu'entre les mèches et le fluide suspensif ont été étudiés à partir d'essais d'extraction. Ces essais ont permis de quantifier l'influence de la vitesse d'extraction, de la contrainte de confinement et de la fraction volumique de mèches sur les efforts d'extraction enregistrés. Ces résultats, combinés aux données microstructurales ont permis de proposer un modèle de contact mèche-mèche permettant d'alimenter les modèles d'homogénéisation de la littérature existants. L'article a

été inséré dans la thèse dans sa forme complète, certaines parties de ce dernier ont déjà été présentées dans les chapitres précédents.

Sommaire

11.1	Introduction	158
11.2	Materials and experimental procedure	162
11.2.1	Materials	162
11.2.2	Processing of fiber suspensions	163
11.2.3	Imaging of fibrous microstructures	163
11.2.4	Pull-out experiments	165
11.2.5	Macroscale compressions	165
11.3	Characterization of fibrous microstructures	166
11.4	Macroscale experiments	170
11.4.1	Lubricated compression experiments	170
11.4.2	Consolidation experiments	170
11.5	Micromechanical experiments	171
11.5.1	Preliminary remarks	171
11.5.2	Results	174
11.6	Discussion	176
11.6.1	Comments on the fibrous microstructures	176
11.6.2	Comments on the pull-out experiments	179
11.6.3	A pull-out model	181
11.6.4	Coming back to σ^{ff}	183
11.7	Conclusion	185

11.1 Introduction

Due to their cost-efficiency and their very interesting specific physical and mechanical properties, polymer composites reinforced with short fiber bundles such as Sheet molding Compounds (SMC), Glass Mats Thermoplastics (GMT), Carbon Mat Thermoplastics (CMT) are extensively used in many applications. These composites have a high volume fraction ϕ of slender fiber bundles (typically ranging from 0.05 to 0.2) with a more or less planar random fiber orientation. Hence, each fiber bundle inside the composite has multiple contact points with its neighbours. This highly affects the physical and mechanical properties of these materials [Osswald and Tseng, 1994; Thomasson and Vlug, 1996]. This also drastically affects their rheology during their forming process, *i.e.* compression molding [Davis *et al.*, 2003; Berglund and Ericson, 1995; Advani, 1994]. Indeed, during the compression molding, such composite materials behave as non-Newtonian and highly concentrated fiber suspensions, exhibiting a complex and still not very well understood rheology which is significantly affected by bundle-bundle contacts during the suspension flow.

The modeling of the contact micro-mechanisms constitute one of the key points of multi-scale rheological models dedicated to concentrated fiber suspensions [Sandstrom and Tucker, 1993; Toll and Månson, 1994; Yamane *et al.*, 1995; Sundararajakumar and Koch,

1997; *Fan et al.*, 1998; *Petrich and Koch*, 1998; *Servais et al.*, 1999b, a; *Joung et al.*, 2001, 2002; *Switzer and Klingenberg*, 2003, 2004; *Le Corre et al.*, 2004; *Djalili-Moghaddam and Toll*, 2005; *Le Corre et al.*, 2005; *Ausias et al.*, 2006; *Dumont et al.*, 2009; *Férec et al.*, 2009]. By following the framework of such models, fiber suspensions are usually considered as incompressible and suspending fluids are often assumed to be Newtonian [*Yamane et al.*, 1995; *Sundararajakumar and Koch*, 1997; *Fan et al.*, 1998; *Joung et al.*, 2001, 2002; *Switzer and Klingenberg*, 2003, 2004; *Djalili-Moghaddam and Toll*, 2005; *Ausias et al.*, 2006; *Férec et al.*, 2009], even if in most applications suspending fluids exhibit non-Newtonian behaviours [*Silva-Nieto and Fisher*, 1981; *Ericsson et al.*, 1997; *Gibson and Toll*, 1999; *Servais et al.*, 1999b, a; *Dumont et al.*, 2003b; *Le Corre et al.*, 2002; *Orgéas et al.*, 2008; *Férec et al.*, 2009]. The overall suspension Cauchy stress $\boldsymbol{\sigma}^s$ is often expressed as the sum of various contributions :

$$\boldsymbol{\sigma}^s = -p\boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\sigma}^m + \boldsymbol{\sigma}^{fm} + \boldsymbol{\sigma}^{ff}, \quad (11.1)$$

where the first pressure term $-p\boldsymbol{\delta}$ is associated with the suspension incompressibility, $\boldsymbol{\sigma}^m$ is the extra stress within the suspending fluid, $\boldsymbol{\sigma}^{fm}$ is the fiber stress contribution that accounts for the hydrodynamical interactions between the suspending fluid and the fibers far from fiber-fiber contacts (for the two last stress contributions, see for instance [*Batchelor*, 1970b, 1971; *Mackaplow and Shaqfeh*, 1996; *Shaqfeh and Fredrickson*, 1990; *Lipscomb et al.*, 1988; *Dinh and Armstrong*, 1984] in case of Newtonian suspending fluids and [*Goddard*, 1976; *Souloumiac and Vincent*, 1998; *Gibson and Toll*, 1999] for power-law ones), and where the fiber stress $\boldsymbol{\sigma}^{ff}$ accounts for the mechanical interactions between contacting fibers. In concentrated systems interactions between contacting fibers are usually modelled as Newtonian lubrication forces. Other multi-scale models have tried to account for more realistic non-Newtonian fiber-fiber interactions such as Coulombic friction and/or non-linear hydrodynamics friction forces [*Sundararajakumar and Koch*, 1997; *Petrich and Koch*, 1998; *Servais et al.*, 1999b, a; *Switzer and Klingenberg*, 2003, 2004; *Le Corre et al.*, 2004, 2005]. Nonetheless, in this case, because of the very high number of fiber-fiber contacts per unit of volume n_c , the contribution $\boldsymbol{\sigma}^{fm}$ is sometimes neglected with respect to $\boldsymbol{\sigma}^{ff}$ [*Sundararajakumar and Koch*, 1997; *Toll and Månson*, 1994; *Servais et al.*, 1999b, a; *Caba et al.*, 2007] : such a strong assumption has however never been checked experimentally. Anyway, whatever the type of suspending fluid and the type of fiber-fiber interaction, $\boldsymbol{\sigma}^{ff}$ can usually be expressed in the following discrete form :

$$\boldsymbol{\sigma}^{ff} = \frac{1}{V^{rev}} \sum_{N_c^{rev}} \mathbf{G}_i \mathbf{G}_j \otimes \mathbf{f}^k \quad (11.2)$$

where $N_c^{rev} = n_c V^{rev}$ are the number of fiber-fiber contacts contained inside a representative elementary volume V^{rev} of the suspension, each contact k between two fibers i and j of centers of mass G_i and G_j inducing a contact force \mathbf{f}^k exerted by the fiber j on the fiber i . The discrete expression (11.2) of the extra stress tensor $\boldsymbol{\sigma}^{ff}$ reveals the very strong role of the fibrous microstructure. It also emphasizes the role of contact micro-mechanisms on the overall rheological behaviour of concentrated fiber suspensions.

- (i) The fibrous architecture together with the fiber geometry are of first importance. For example, they directly determine the number of fiber-fiber contacts per unit of

volume n_c (and hence N_c^{rev}), the relative positions $\mathbf{G}_i \mathbf{G}_j$ of contacting fibers i and j , but also the contact surfaces S^k which play a great role on contact forces \mathbf{f}^k . So far, if some nice experiments have been carried out to analyse the fibrous architectures and their flow-induced evolution in dilute and semi-dilute systems [Folgar and Tucker, 1984; Petrich et al., 2000; Yasuda et al., 2002], very few experimental studies have focused on the characterisation of fibrous architectures within the concentrated regime. This clearly hinder both the development and the validation of the micro-mechanical assumptions of the multi-scale rheological models cited previously. For instance, by studying the compression flow of model transparent concentrated fiber bundle suspensions (PMMA + colored glass fiber bundles), Dumont et al. [2007b] could analyse the evolution of the bundle orientation, bending and flattening induced by the suspension flow. However, results gained in this work were limited because the microstructure characterisation was restricted to 2D micrographs. More recent studies tried to overcome such a drawback by using X-ray microtomography, a technique which is now widely used in materials science [Baruchel et al., 2006] and which allows 3D characterisation of fibrous microstructures [Rolland du Roscoat et al., 2007; Badel et al., 2008; Chalencon et al., 2010]. For example, by using the phase contrast imaging mode, Le et al. [2008] confirmed and refined the results of Dumont et al. [2007b] using an industrial compression molded SMC. In particular, the planar orientation of the SMC bundle network was fully characterized, and a non-affine significant flattening of bundle was observed during compression molding : despite this bundle flattening should lead to an increase of bundle-bundle contact zones (and hence of contact forces \mathbf{f}^k), it is not taken into account in current multi-scale models. More recently, Latil et al. [2011] performed a compression test of a bundle of aligned fibers saturated by a Newtonian fluid together with *in situ* 3D characterisation of the fibrous network. The position, the orientation, the displacement and the deformation of each fiber but also the position and the evolution of each fiber-fiber contact were followed during the compression. In particular, it was shown that the average number of fiber-fiber contacts per fiber, *i.e.* the average coordination number $\bar{Z} = 2n_c/n_f$ (n_f being the number of fiber per unit of volume), could be roughly estimated by a simple soft core model for straight overlapping fibers. It could be very interesting to see whether such kind of elementary microstructure models based upon excluded volume framework [Balberg et al., 1984; Komori and Makishima, 1977; Doi and Edwards, 1978; Ranganathan and Advani, 1991; Pan, 1993; Toll, 1993; Komori and Itoh, 1994] could be used to describe the coordination number in the considered suspensions, which are made up of disordered and entangled fiber bundles. Indeed, even if this has never been checked experimentally, many multi-scale analytical models of concentrated fiber suspensions use *a priori* a soft core model, namely the tube model [Doi and Edwards, 1978; Ranganathan and Advani, 1991; Toll, 1993; Le Corre et al., 2005; Vassal et al., 2008c], in order to model the fiber connectivity and to compute the extra stress tensor $\boldsymbol{\sigma}^{ff}$ from (11.2) [Toll and Månson, 1994; Toll, 1998; Servais et al., 1999b, a; Djalili-Moghaddam and Toll, 2005; Alkhagen and Toll, 2007; Férec et al., 2009].

- (ii) In order to characterise contact micro-mechanics between contacting fibers (or fi-

ber bundles), several authors carried out interesting pull-out experiments, which consisted in extracting a straight continuous fiber (or fiber bundle) initially embedded in the fiber suspension. These studies were performed by using industrial GMT reinforced by fibers [Servais *et al.*, 1999b] or fiber bundles [Servais *et al.*, 1999a], but also by using CMT [Caba *et al.*, 2007]. They are rather complete. For instance, whatever the tested materials, it was observed that the measured pull-out force exhibited a velocity independent yield force at very low pull-out velocities, typically below 10^{-5} m s^{-1} , *i.e.* below the expected relative velocities $\Delta \mathbf{v}^k$ between contacting fibers at their contacts during industrial compression molding ($10^{-5} \text{ m s}^{-1} < \|\Delta \mathbf{v}^k\| < 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$). Above this pull-out velocity, the pull-out force exhibited a noticeable viscous behaviour, following power-law [Servais *et al.*, 1999b] or Carreau-Yasuda [Servais *et al.*, 1999a; Caba *et al.*, 2007] functions of the pull-out velocity. In all cases, pull-out forces significantly increased with the fiber content ϕ , this increase was directly attributed to the increase of the coordination number \bar{Z} with ϕ . It must be pointed out that these studies did not investigate the influence of a confining stress on contact micro-mechanisms, whereas such a confining stress cannot be considered as negligible during compression molding : this point should be explored.

In order to extract contact forces from the pull-out experiments, the drag force the suspending fluid exert along the continuous bundle outside contacts zones was neglected. As mentioned earlier, this assumption has never been validated experimentally. Besides, contact forces were seen as the sum of three contributions [Toll and Månson, 1994; Servais *et al.*, 1999b] : (a) a normal force due to the elastic deformation of the fibrous network (in the approach proposed in Toll and Månson [1994]; Servais *et al.* [1999b], the unique source of elastic deformation is the bending of fiber or fiber bundles between contact points), (b) a dry Coulombic friction force induced by the contact between fibers, and (c) a lubrication force due to shearing of the thin film of suspending fluid separating the fibers in the vicinity of contact zones. Lastly, in order to estimate the number contacts along the continuous extracted fiber, and hence in order to estimate contact forces, it was assumed that the fibrous microstructures of the studied suspensions were well described by the statistical tube model. Once again, the relevance of the tube model still remains a question to be investigated.

From these observations, the aim of this study is to complete the aforementioned studies [Servais *et al.*, 1999b, a; Caba *et al.*, 2007], in order to better estimate both the microstructures and contact micro-mechanisms in concentrated fiber bundle suspensions such as GMT, CMT or SMC. More precisely, the objective is to bring some answers to the following opened questions. What is the 3D architecture of such fiber suspensions? What is the fiber coordination number? Can it be predicted by an analytical microstructure model such as the tube model? How do contact surfaces look like? What is the nature contact micro-mechanisms? Are contacts micro-mechanisms sensitive to the confining stress? Can the role of the suspending fluid far from the contact zones be neglected? For that purpose, model fiber bundle suspensions were processed with various fiber bundle contents and planar random fiber bundle orientation (section 11.2). Their 3D

fibrous microstructure were finely characterised by using X-ray microtomography and dedicated image analysis subroutines (section 11.3). Therefrom, pull-out experiments were carried out using these suspensions at various confining stresses and pull-out velocities (section 11.5). These different results are combined to propose a bundle-bundle contact model (section 11.6).

11.2 Materials and experimental procedure

11.2.1 Materials

The suspending fluid which was used for the considered suspensions is a hydrocarbon gel (Versagel C, Perenco, USA). It was selected for the following reasons. Firstly, it is transparent : this facilitates the quick observation and the control of the quality of the processed suspensions. Secondly, at 120°C, it behaves as a Newtonian fluid with a very low viscosity of ≈ 1 Pa s : this facilitates the impregnation and the saturation of the fibrous network during the suspension processing (see next subsection). Thirdly, at room temperature, it behaves as a solid gel, so that the processed suspensions can be easily handled before the experiments, without damaging their microstructures. Lastly, at 50°C, *i.e* at reasonable testing temperature, its rheology is close to the rheology of matrices used in commercial GMT or SMC formulations. This last point is illustrated in figure 11.1(a), where the steady state shear viscosity of the gel μ at 50°C is plotted as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ (the data were obtained on a x cone-plate rheometer, each point being obtained in steady state conditions). As shown by the continuous line plotted in the graph, data are rather well fitted by a standard Carreau-Yasuda model [*Carreau et al.*, 1979; *Yasuda et al.*, 1981], *i.e*

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^a \right)^{\frac{n-1}{a}}, \quad (11.3)$$

where the Newtonian viscosity μ_0 , the power-law exponent n , the curvature factor a and the characteristic shear strain rate $\dot{\gamma}_c$ equal 27000 Pa s, 0.4, 2 and $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$, respectively. It has to be emphasized that above a shear strain rates of 10 to 100 s^{-1} , no reliable measurement of the shear viscosity was possible, since the polymer exhibited severe strain localization and the rheometry experiments became heterogeneous.

The fiber bundles which were introduced inside the suspensions were identical to those used in industrial SMC. They were made up of about 200 sized glass fibers of length $l = 13$ mm and diameter $d = 15 \mu\text{m}$. They were processed and sized by Owens Corning (Chambéry, France). As shown from the 3D micrograph displayed in figure 11.1(b), the studied fiber bundles exhibit very flat cross sections, which can be approximated to elliptical cross sections of major axis $d_{max}/2 \approx 0.5$ mm and minor axis $d_{min}/2 \approx 0.1$ mm. Notice that once they are immersed in the matrix, bundles are nearly transparent. Thus, in order to enable a quick control of the quality of the processed suspensions, 10% of them were colored in black before their sizing.

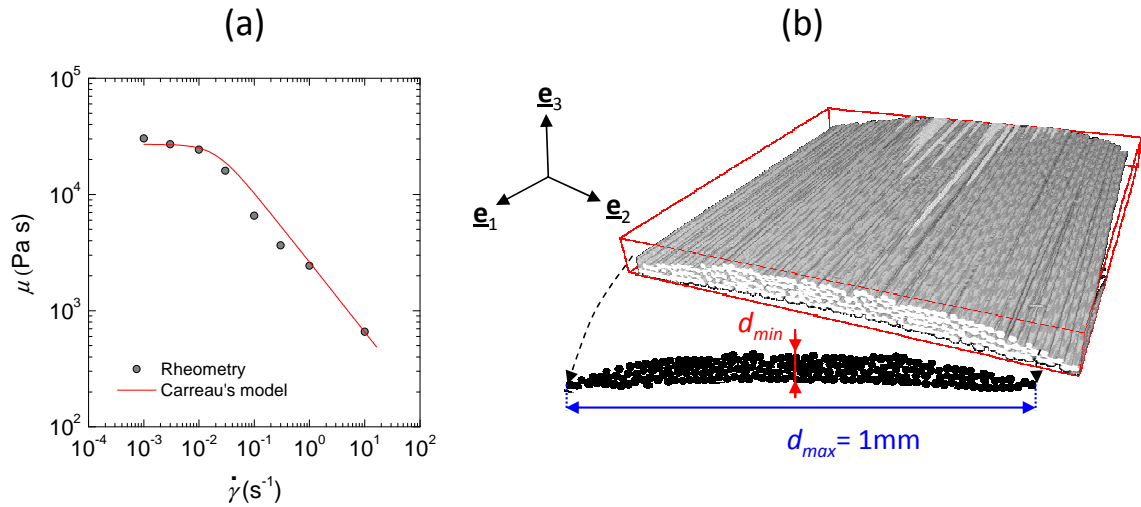


FIGURE 11.1: Materials - (a) Evolution of the steady state shear viscosity μ of the suspending fluid with the shear strain rate $\dot{\gamma}$ at 50°C (dots represent the experimental data and the continuous line the Carreau fit). (b) 3D view and cross section of a glass fiber bundle (X-ray microtomography, voxel size = $0.7\mu\text{m}$).

11.2.2 Processing of fiber suspensions

The fiber bundle suspensions were processed by following a processing route close to that used in *Dumont et al.* [2007b]. Briefly, unsaturated preimpregnated homogeneous fibrous networks, with controlled volume fraction ϕ and controlled planar orientation of bundles were first manufactured. Then, these bundles networks were fully impregnated by the suspending fluid. This was achieved inside a heated rectangular mold (surface $S_0 = 165 \times 80 \text{ mm}^2$) at 90°C under a compression pressure of 500 Pa for 20 min. The thickness of the as-processed samples was $h_0 = 6 \text{ mm}$. Samples were processed with a slight preferred orientation of the bundles along the pull-out direction \mathbf{e}_1 and with three different volume fractions of bundles $\phi = 0.08, 0.1$ and 0.13 . Notice that in order to perform pull-out experiments (see the next subsection), five straight continuous, parallel to \mathbf{e}_1 , fiber bundles were also inserted along the mid-plane of the suspensions during their processing. Also notice that in order to characterize the rheology of the suspending fluid but also to check the validity of the pull-out tests, samples with the straight continuous and parallel to \mathbf{e}_1 fiber bundles immersed in the suspending fluid alone were also processed. Finally, in order to analyze the macroscale rheology of the processed suspensions under (i) drained/dry testing conditions (consolidation tests without suspending fluid or with the suspending fluid at high temperature) or (ii) homogeneous one-phase flows encountered in typical industrial conditions (lubricated compression tests), fiber bundle suspensions and dry fibrous mats were also prepared without any continuous bundle.

11.2.3 Imaging of fibrous microstructures

To perform 3D characterization of the fibrous microstructures of the as-processed suspensions (see the next section), the X-ray microtomography was used at various spatial resolutions [*Baruchel et al.*, 2006; *Dumont et al.*, 2007b; *Rolland du Roscoat et al.*, 2007;

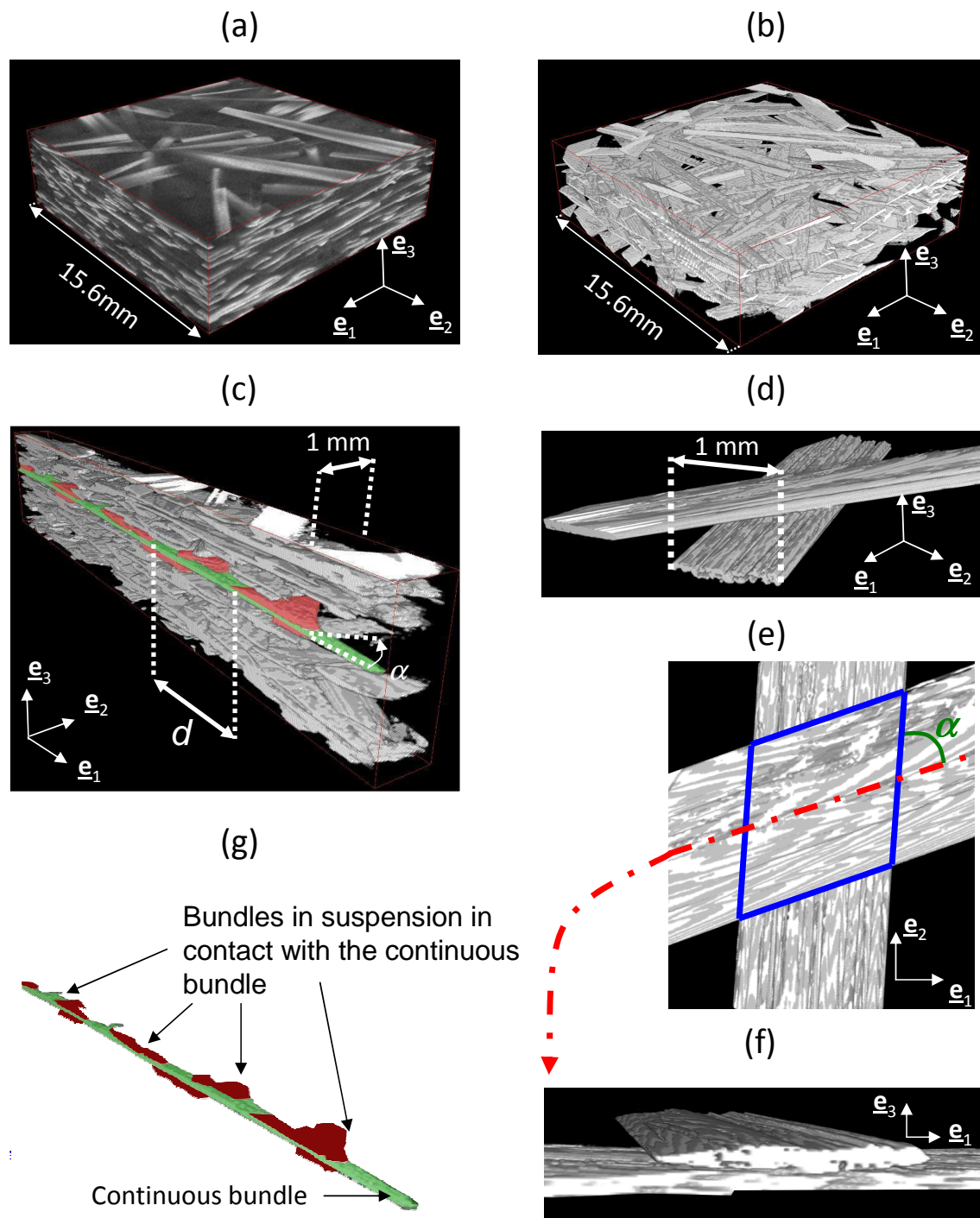


FIGURE 11.2: 3D micrographs obtained from a fiber bundle suspension with $\phi = 0.13$. (a) 3D map of the X-ray absorption coefficient (voxel size $15.6\mu\text{m}$); (b) 3D overview of the fibrous network after thresholding; (c and g) 3D views showing the continuous fiber bundle (green) and the short fiber bundles (red) in contact with it; (d,e,f) : zooms on a bundle-bundle contact with a 3D view (d), an upper view (e) and a cross section along one of the two fiber bundles (f) (voxel size $3.2\mu\text{m}$).

[Badel *et al.*, 2008; Le *et al.*, 2008; Chalencon *et al.*, 2010; Latil *et al.*, 2011]. For that purpose, two different microtomographs were used. For high spatial resolutions, *i.e.* for voxel sizes of 0.7 and 3.2 μm , the microtomograph of the ESRF ID19 beamline (Grenoble, France) was used. Fast scans of small samples cut from the processed suspensions were achieved (overall scanning time ≈ 20 min), consisting in 2700 X-ray 2D radiographs onto a CCD detector (2048 \times 2048 pixels) obtained from the incremental rotation of the imaged sample with respect to the synchrotron X-ray source (overall rotation = 180 $^\circ$, beam energy = 34 keV). For medium spatial resolutions, *i.e.* for voxel sizes of 15.6 μm , a standard laboratory microtomograph was used (RX solution apparatus located in 3SR Lab, Grenoble, France). Scans of very large samples could then be achieved (1500 X-ray 2D radiographs onto a 1914 \times 1580 pixels CCD detector, overall rotation = 360 $^\circ$, scanning time ≈ 90 min, 100 kV, 140 mA). After suitable reconstruction and image analysis procedures, 3D maps of the of the X-ray absorption coefficient within each scanned specimen could be obtained (see figure 11.2(a)). By using a standard thresholding operation (implemented into the software ImageJ), it was then possible to obtain 3D binary representations of the fiber bundles (see for examples figures 11.1(b) and 11.2(b-f)).

11.2.4 Pull-out experiments

In order to analyse deformation micro-mechanisms within the processed suspensions, a pull-out device slightly different from those already used previously [Servais *et al.*, 1999b, a; Caba *et al.*, 2007] was designed. Figure 11.3 depicts the simplified scheme of this apparatus. Briefly, to perform a pull-out experiment, a suspension sample was inserted a second time inside the mold used to process it which permitted to limit the suspension flow during the tests. Then, it was heated at 50 $^\circ\text{C}$. Furthermore, the upper rectangular plate of the mold could exert a prescribed confining force F_n (or a confining normal stress $\sigma_n = F_n/S_0$) which was kept constant during the test. A pull-out experiment consisted in extracting one of the five straight and continuous fiber bundles at a constant pull-out velocity v_e over a pull-out length L_e . This motion was precisely controlled since the continuous bundle was fixed to the crosshead of a tensile testing machine (MTS 4M). During such an experiment, the pull-out force F_e is recorded using a load cell with a maximum capacity of 60 N. Therefrom, the pull-out force per unit of length $f_e = F_e/L_e$ together with the drag coefficient $\lambda_e = f_e/v_e$ can be estimated. By following this procedure, various tests were achieved for confining stress σ_n and pull-out velocities v_e ranging respectively from 0 to 18000 Pa and from to 10^{-5} to 10^{-1} m s $^{-1}$. Such values corresponded to those encountered when processing the considered industrial composites.

11.2.5 Macroscale compressions

To analyse the rheology of the suspensions under drained/dry testing conditions or homogeneous one-phase flow situations, consolidation and lubricated compression tests were respectively carried out with the compression rheometer developed in previous studies [Le Corre *et al.*, 2002; Dumont *et al.*, 2003b]. For that purpose, the rheometer was mounted onto the MTS 4M mechanical testing machine equipped with a 2 kN load cell. In case of the consolidation tests, the dry fibrous mat and the suspensions which were heated at 120 $^\circ\text{C}$

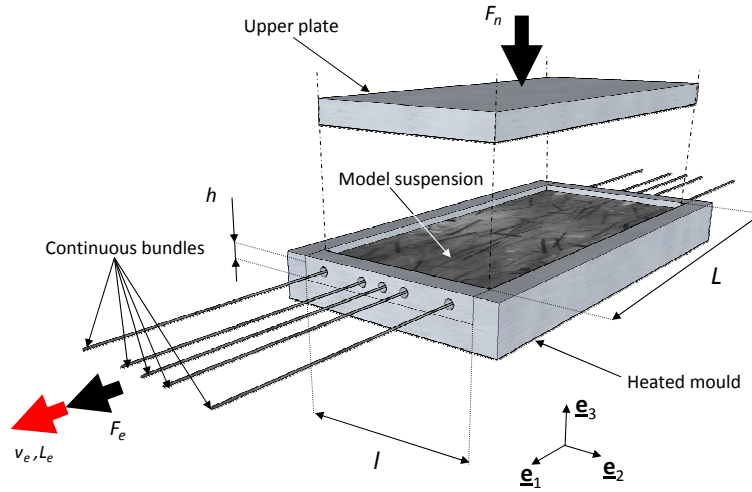


FIGURE 11.3: Scheme of the pull-out apparatus.

(at this temperature, the viscosity of the suspending fluid is $\approx 1 \text{ Pa s}$) were used. In case of lubricated compression tests, the suspensions were heated at 50°C . In this case, to ensure a homogeneous compression flow, the external surface of the samples were lubricated using silicone oil. In both cases, test were carried out at a constant compression strain rate of 0.1 s^{-1} whereas the current height h of the sample together with the compression force F were simultaneously recorded.

11.3 Characterization of fibrous microstructures

Figure 11.2 gives a collection of 3D micrographs which were obtained at various locations inside the processed fiber bundle suspensions (here with a bundle content $\phi = 0.13$) and various spatial resolutions. Without any further quantitative image analysis, this figure brings up the following comments :

- The 3D overview of the fibrous network shown in figure 11.2(b) shows that the bundles are rather well dispersed inside the suspension. Even if this has to be confirmed quantitatively (see below), bundles seem to be mainly aligned in the $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ plane. This micrograph also shows that the considered suspensions are concentrated so that each bundle has contacts with its neighbours.
- The 3D micrographs displayed in figure 11.2(c,g) confirms the previous remarks. Besides, it clearly shows that the continuous bundles (green color in the figure) which have been inserted in the suspension for the pull-out experiments remain straight and parallel to \mathbf{e}_1 after the processing phase. These continuous bundles also touch many bundles (in red color in the figure) within the suspensions.
- The visual scrutinization of the volume shown in figure 11.2(b) shows that there are two types of bundle-bundle contacts. A first minor set of contacts is observed between adjacent bundles along their thinnest lateral faces. But the major part of bundle-bundle contacts looks like that is represented in the micrographs (d-f) in figure 11.2. In this case, contact occurs on the largest lateral surfaces of the bundles. Hence, as the bundles are very flat, the contact zone S^k between two contacting

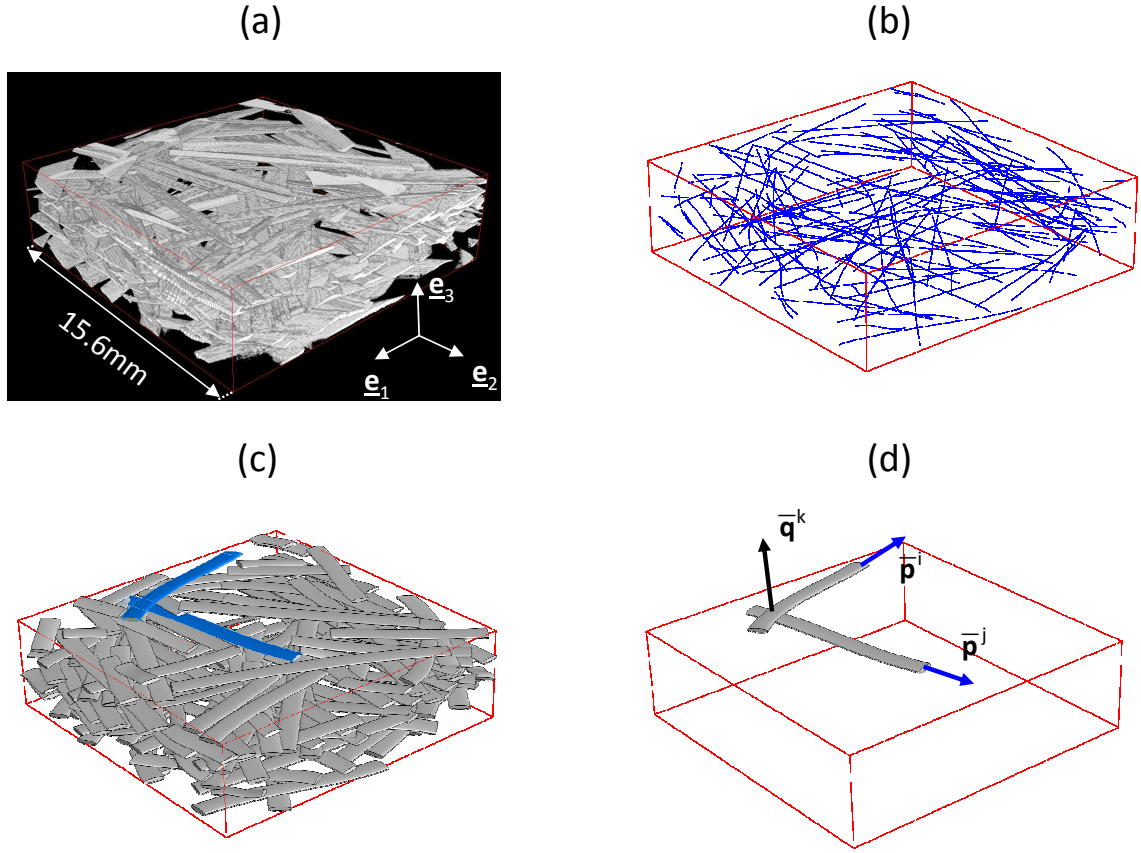


FIGURE 11.4: Method used to estimate fibrous microstructure descriptors. From the segmented volume (a), the bundle centerlines are determined (b), then the bundle network is numerically generated (c) so that bundle-bundle contacts can be detected (d).

bundles of local bundle orientations \mathbf{p}^i and \mathbf{p}^j (characterized by a local relative angle α , see figure 11.2(e)) can be roughly estimated by a rhomb surface :

$$S_k \approx \frac{d_{max}^2}{\|\mathbf{p}^i \times \mathbf{p}^j\|} \approx \frac{d_{max}^2}{\sin \alpha}. \quad (11.4)$$

- As shown from the various micrographs displayed in figure 11.2, the major axes of the cross section of the bundles mostly lie within the $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ plane : this is a direct consequence of the processing route used to process the bundle suspensions. In the following, we will assume reasonably that all the major axes all lie in $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$.

In order to get more quantitative data on the fibrous microstructures (*e.g.* fiber bundle location, tortuosity, orientation, bundle-bundle contact locations and orientations), additional image analysis operations were required and achieved using the softwares ImageJ and Matlab. They are briefly described below and summarized in figure 11.4. These operations were performed on two scanned volumes : (i) the volume shown in figure 11.2(b), and (ii) around the continuous fiber bundle displayed in figure 11.2(c).

- *Characterization of fiber bundles* - To detect the centerlines of the bundles contained inside the scanned and segmented volumes (*i.e.* to obtain figure 11.4(b) from figure 11.4(a)), standard 3D skeletonization algorithms (citer des refs Jeulin, Matheron,

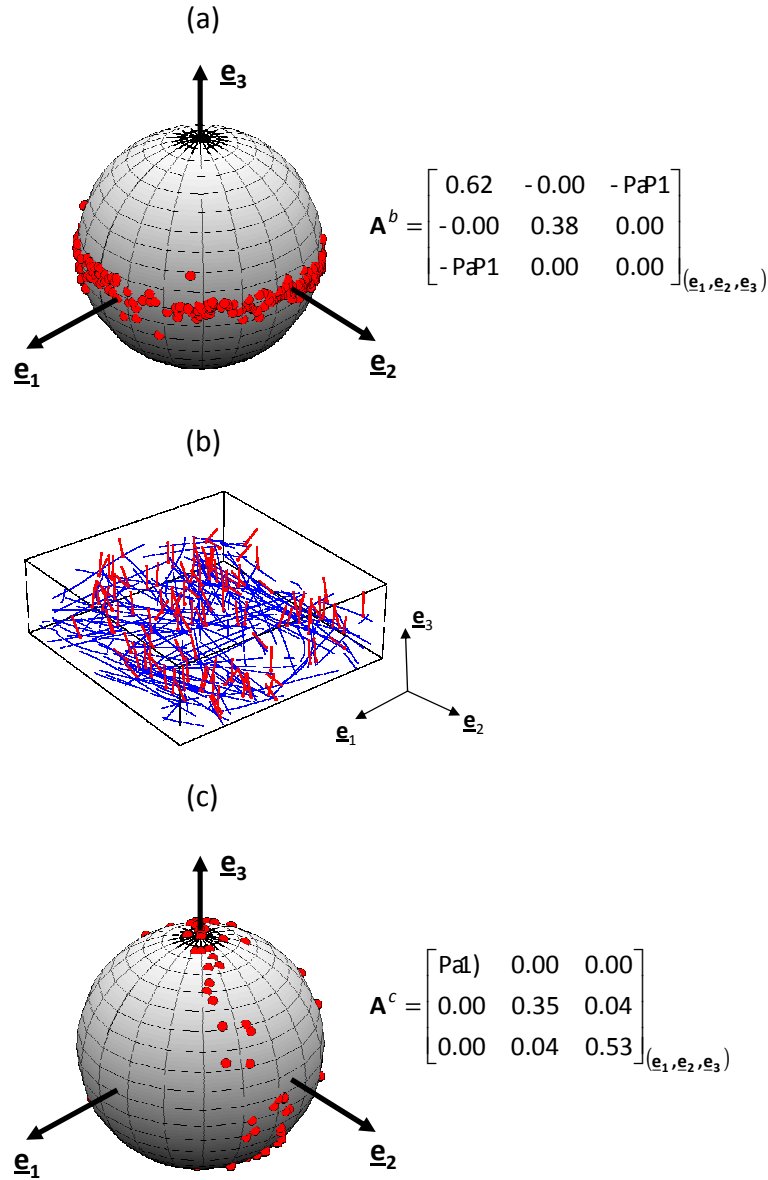


FIGURE 11.5: Orientation of the bundles (a) and of the bundle-bundle contacts (c) in the volume (b).

Beucher) were first tested and found to be inappropriate. This was essentially due to the very slender geometry of the cross section of the studied bundles. Consequently, the bundle centerlines were detected by using a manual procedure similar to that adopted previously for SMC [Le et al., 2008]. It was then possible to assess the tortuosity of each bundle, defined as the length of the bundle centerline divided by the chord joining the two extremities of the same centerline. Doing so, the average value of the bundle tortuosity was found to be very close to 1 (1.005 in the example of figure 11.4(b)). Thus, each fiber bundle i can be considered as straight enough so that a unique mean orientation vector $\bar{\mathbf{p}}^i$, defined as the unit vector parallel to the minor inertia axis of the considered bundle, can be assigned to it. It is then possible

to gauge the bundle orientation in the studied suspensions. This is illustrated in the example of figure 11.5(a), in which two representations of the bundle orientation have been chosen. The first one is the richest : the spots plotted on the surface of the unit sphere represent the extremities of the N orientation vectors $\bar{\mathbf{p}}^i$ (the number of bundles N equals 150 in the example given in figure 11.4), their origin being located at the center of the sphere. The second one, more compact, is the second order bundle orientation tensors \mathbf{A}^b [Advani and Tucker, 1987], defined here in its discrete form as [Le Corre et al., 2005; Dumont et al., 2007b; Vassal et al., 2008c; Latil et al., 2011] :

$$\mathbf{A}^b = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{\mathbf{p}}^i \otimes \bar{\mathbf{p}}^i. \quad (11.5)$$

As evident from figure 11.5(a), bundle orientation vectors $\bar{\mathbf{p}}^i$ nearly lie in the mid-plane ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$) of the processed planar bundle suspension. Furthermore, as expected, a slight preferred orientation is detected in this plane along the \mathbf{e}_1 direction.

- *Characterization of bundle-bundle contacts* - To get estimations of the coordination number \bar{Z} together with the orientation of bundle-bundle contacts in the studied suspensions, a dedicated algorithm was developed. Thus, from the centerlines of the bundle (see figure 11.4(b)), all the bundles contained in the analyzed volumes were first regenerated numerically, by assuming that they exhibit elliptical cross section (with dimensions d_{max} and d_{min}) : this is illustrated in the example of figure 11.4(c). Then, a contact algorithm was developed and used in order to detect the location of the \mathcal{N} bundle-bundle contacts (a contact was considered as relevant each time a couple of regenerated bundles overlapped), together with the normal unit vector of each contact k , $\bar{\mathbf{q}}^k$ (see figure 11.4(d)). An example of results obtained by following this procedure is illustrated in figure 11.5(b). Then, it is firstly possible to obtain estimations of the average coordination numbers in the studied suspensions. For the example shown in figure 11.4(a), *i.e.* when $\phi = 0.13$, \bar{Z} reaches 2.9 ± 0.3 . The scattering takes into account possible errors induced during the determination of the bundle centerlines [Latil et al., 2011]. Anyway, this results proves that the studied suspensions belong to the concentrated regime since $\bar{Z} \neq 0$. Similarly, it is found that the number of bundle-bundle contacts per unit of length, here noted z , along the continuous bundle shown in figure 11.2(b) is 291 m^{-1} . Secondly, as for the bundle orientation, it is also possible to analyze the orientation of contacts, either by using a unit sphere representation or the second order orientation contact tensor \mathbf{A}^c [Latil et al., 2011] :

$$\mathbf{A}^c = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \bar{\mathbf{q}}^k \otimes \bar{\mathbf{q}}^k. \quad (11.6)$$

As shown in the example of figure 11.5(c), most of the normal vectors of bundle-bundle contacts (*i.e.* those corresponding to the second type which was identified previously) are orientated along the \mathbf{e}_3 -direction.

11.4 Macroscale experiments

11.4.1 Lubricated compression experiments

During these experiments, it was first observed that the suspension flow proceeded homogeneously and as a one-phase plug flow (no fountain flow and no bundle-suspending fluid separation is observed). Besides, measurements of the sample dimensions before and after the tests showed that the flow proceeded practically as incompressible flow (the volume variation being negligible compared with the deviatoric strain the suspensions were subjected to). The graph reported in figure 11.6 show typical stress-strain and stress-time diagram recorded after two typical tests performed at a compression strain rate of 0.1 s^{-1} (the Cauchy compression stress was estimated by assuming the incompressibility of the flow, and the compression strain was the usual Hencky strain). As shown from this figure, a rather good reproducibility of compression curves was observed. Besides, stress-strain curves plotted in graph (a) exhibited a first sharp increase followed by a strain hardening with a lower tangential modulus. Lastly, stress-time curves displayed in the graph (b) of this figure show that relaxation curves performed at the end of the compression loading experiments were nearly complete and exhibit no noteworthy yield stress.

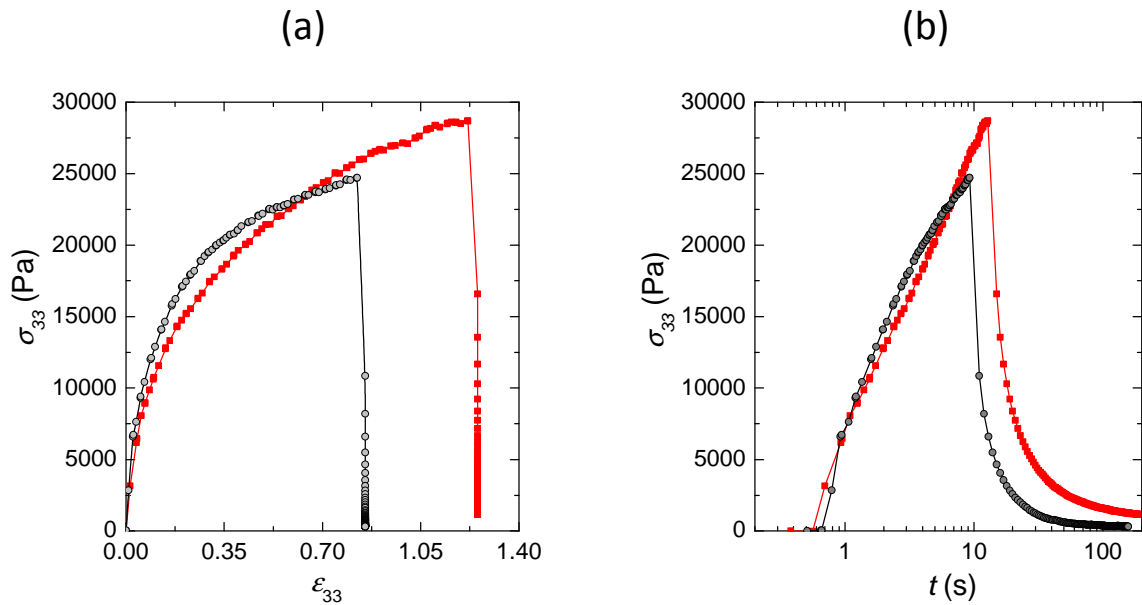


FIGURE 11.6: Stress-strain (a) and stress-time (b) curves recorded during two lubricated simple compressions performed using a suspension with $\phi = 0.13$ at a constant compression strain rate of 0.1 s^{-1} and with two different final compression strains.

11.4.2 Consolidation experiments

For these tests, the packing of the fibrous media occurred without noticeable transverse motion of fiber bundles : the suspending fluid initially saturating homogeneously the fibrous mats was expelled from them during the tests. The stress-fiber content diagram plotted in figure 11.7 gives the typical responses recorded during these tests. The two

curves which are not very different were obtained with the dry fibrous mat and with the fiber bundle suspension (notice that the high scattering observed at low stress was due to the low force levels which were difficult to measure with the used load cell). As shown from the continuous line also plotted in the graph, the two curves could be fitted by a standard power-law type relation which is often proposed for the consolidation of fibrous media [Toll, 1998] :

$$\sigma_{33} = k(\phi^m - \phi_0^m), \quad (11.7)$$

where the stiffness k was close to 60 Pa, the fiber content ϕ_0 reached 0.077, and where the power-law exponent m was equal to 6.55, *i.e.* a value which is similar to those usually observed for such planar random fibrous media [Toll, 1998; Servais *et al.*, 1999a]. Lastly, it is important to notice that for the fiber contents which were considered in this work, *i.e.* 0.08, 0.1 and 0.13, the recorded consolidation stress was much lower than the compression observed during lubricated compression experiments.

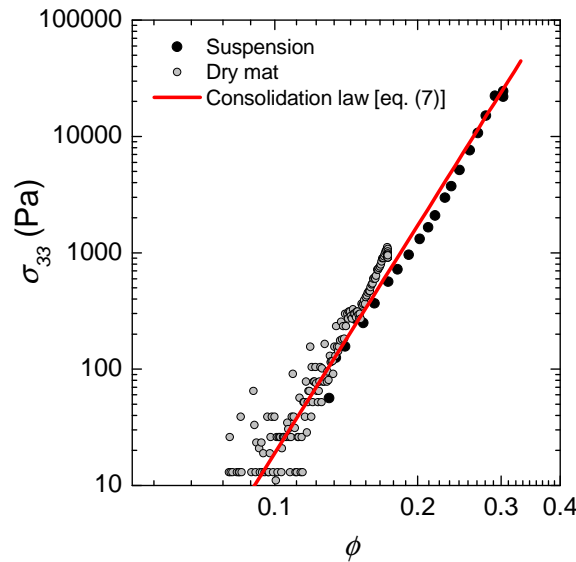


FIGURE 11.7: Evolution of the consolidation stress with respect to the fiber content at a consolidation strain rate of 0.1 s^{-1} . The two sets of data have been obtained with a dry fibrous mat and with the bundle suspension heated at 120° . The continuous lines represents the fit given by the expression (11.7).

11.5 Micromechanical experiments

11.5.1 Preliminary remarks

The two graphs plotted in figure 11.8 represents the typical evolution of the pull-out force f_e as a function of the extracted length L_e for the matrix alone (a) and for a suspension with $\phi=0.13$ (b). In both cases, the confining stress σ_n was zero and the pull-out velocity v_e was kept constant during the test. Various preliminary comments can be made from this figure.

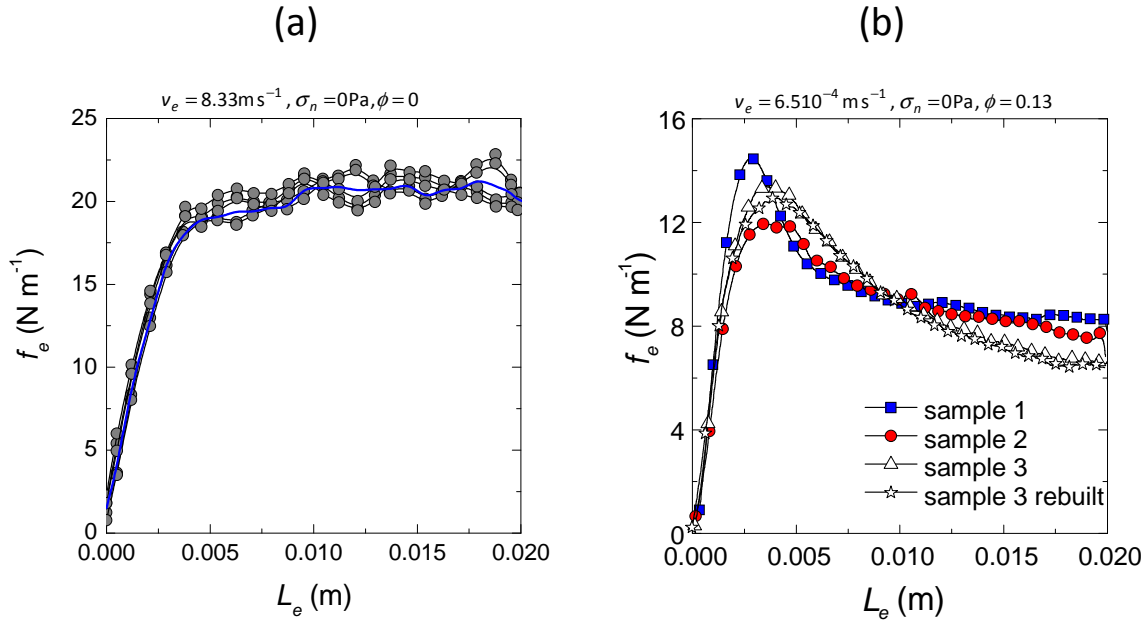


FIGURE 11.8: Typical evolution of the drag force f_e with respect to the pull-out length L_e recorded for the suspending fluid (a) and for the suspension (b). In (a), the five experimental curves are obtained by extracting successively the five continuous bundles. In (b), they are obtained for different samples and different initial conditions.

- *Reproducibility of the results* - The five experimental curves plotted in graph (a) were obtained with one sample, by extracting successively the five immersed continuous bundles. Obviously, a weak scattering of the results was observed. Thus, in the following, only the averaged value of the five experimental curves will be used, *i.e.* the blue continuous curve shown in this graph. Besides, the averaged curves plotted in graph (b) were obtained by using three different suspensions with the same microstructure. Once again, the scattering of the results was rather weak. This implies (i) that the processing route of the suspensions yielded to reproducible samples and (ii) sample dimensions used to perform pull-out tests were large enough to contain enough bundle-bundle contacts on the continuous bundles to be representative. Lastly, the graph (b) also shows that after testing sample 3, it was possible to recover its initial pull-out response by a “healing” treatment which consisted in heating the sample at 90°C for 20 min and cooling it down to the testing temperature.
- *Validity of the pull-out test for the suspending fluid* - The graph (a) of figure 11.8 shows that the pull-out force f_e rapidly increased in the beginning of the test (due to the viscoelasticity of the suspending fluid) and reached a steady state horizontal plateau f_{ep} which only depended on the pull-out velocity v_e . To illustrate this the drag coefficient at the plateau λ_{ep} was plotted in figure 11.9(a) as a function of the pull-out velocity v_e (notice that large error bars reported in this graph at low velocities were due to the difficulty to measure pull-out force in this range with the used load cell). The evolution of λ_{ep} exhibited two stages : a first one at low pull-out velocities where the drag coefficient tended to a constant value, and a second one where it was a decreasing function (in power-law) of v_e . To see whether this trend

was purely due to the rheology of the suspending fluid (which behaved as a Carreau fluid, see figure 11.1(a)) and not induced by any artefact of the pull-out device, the pull-out test was numerically simulated and an inverse method was carried out to determine the constitutive parameters of the Carreau-Yasuda model (11.3) which the best fit of the data of figure 11.9(a). For that purpose, the direct 2D fluid flow problem was solved inside the suspending fluid flow domain Ω_m by using the Finite Element code Comsol [Orgéas *et al.*, 2007] equipped with a mixt velocity-pressure formulation of the problem and P2-P1 finite elements (see a zoom of the mesh around the cross section of the bundle in figure 11.9(b)) :

$$\begin{cases} \nabla \cdot (2\mu(\dot{\gamma})\mathbf{D}) = \nabla p & \text{in } \Omega_m \\ \mathbf{v} = v_e \mathbf{e}_1 & \text{on } \Gamma_e \\ \mathbf{v} = \mathbf{0} & \text{on } \Gamma \end{cases}, \quad (11.8)$$

In the above boundary value problem, which was solved up to an arbitrary pressure, the unknowns were the 3D velocity field \mathbf{v} and the pressure field p , both being functions of only the two space variables x_2 and x_3 . Furthermore, \mathbf{D} and $\dot{\gamma}$ were the strain rate tensor and the generalized shear rate, respectively. Besides, the viscosity $\mu(\dot{\gamma})$ followed the Carreau-Yasuda law (11.3). Lastly, the extraction velocity v_e was prescribed on the external surface Γ_e of the extracted bundle, whereas the velocity was set to zero on the lateral surfaces Γ of the pull-out device. The optimization of the inverse method was carried out in Matlab by following the Nelder Mead algorithm used for multidimensional unconstrained non-linear minimization. μ_0 , a and $\dot{\gamma}_c$ were the three constitutive parameters to be determined : by using theoretical results of homogenization [Auriault *et al.*, 2002; Orgéas *et al.*, 2006, 2007], n was directly set to the value found in rheometry. As shown from the continuous line plotted in figure 11.9(a), the results of the inverse method showed a very good fit of the experimental results. Furthermore, this fit was reached for constitutive parameters very close to those measured by the cone-plate rheometer (section 11.2.1), *i.e.* $\mu_0 = 27030$ Pa s, $a = 2.02$ and $\dot{\gamma}_c = 2.03 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, thus validating the pull-out tests for the suspending fluid.

- *Validity of the pull-out test for the suspensions* - To analyze properly deformation micro-mechanisms from the curves shown in figure 11.8(b), it was important to check whether the extraction of the continuous bundles did not disturb significantly their surrounding fibrous microstructure during the pull-out experiments. Up to day, this is an *a priori* assumption which has never been validated [Servais *et al.*, 1999b, a; Caba *et al.*, 2007]. By combining pull-out tests and X-ray microtomography, it was here possible to bring some answers to this crucial point. To do so, three scans were carried out using a sample which was subjected to an interrupted pull-out test the testing conditions of which were similar to those given in figure 11.8(b). The first scan was achieved in the initial state. It corresponds to the micrograph (c) in figure 11.2. The second one was done at the peak force observed in figure 11.8(b), *i.e.* in the early stages of the experiment, and the last one at the end of the experiments, *i.e.* at $L_e=20$ mm. By using these scans, it was possible, as shown from figure 11.2(c), (i) to measure the angles α_i between the continuous bundle and its contacting visible short

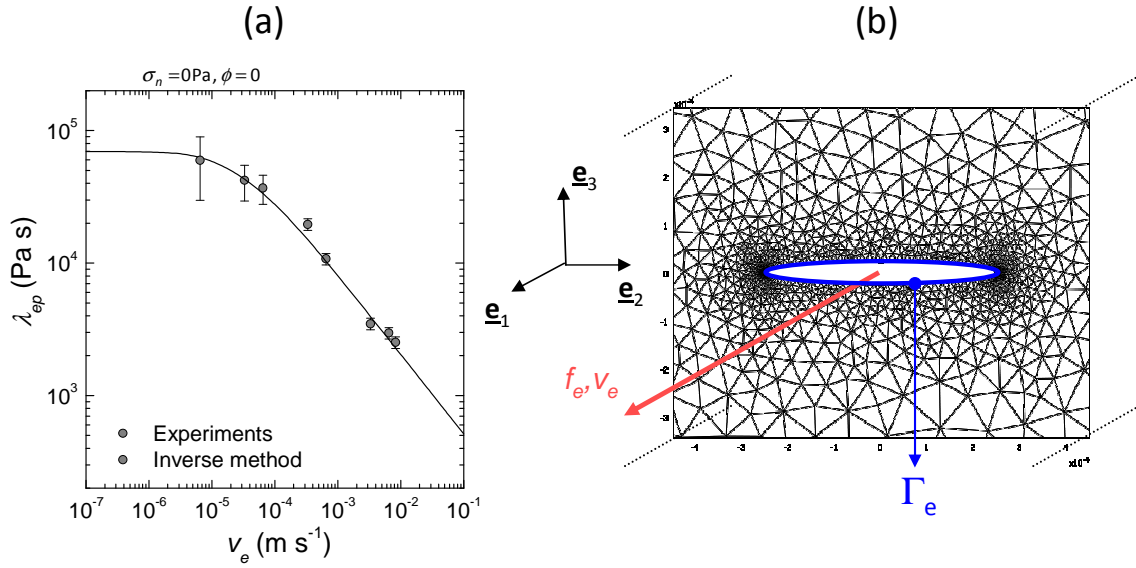


FIGURE 11.9: Evolution of the drag coefficient λ_{ep} with v_e for the suspending fluid (a). The continuous line shown in this graph is the best fit obtained by an inverse modelling that used a direct FE calculation : a zoom of the corresponding P2-P1 mesh around the cross section of the extracted bundle is shown in (b).

bundles i , together with the distance d_{ij} between adjacent visible short bundles i and j in contact with the extracted bundle, and (ii) to estimate the mean length and angle ratios $\langle d_{ij}/d_{ij}^0 \rangle$ and $\langle \alpha_i/\alpha_i^0 \rangle$, d_{ij}^0 and α_i^0 being measured in the initial state. At the peak force, these ratios respectively equal 0.9 and 1, whereas they equal 0.87 and 1.07 at the end of the test. These ratios prove that very weak variations of the tested microstructures were induced during the very large displacement the continuous bundle was subjected to during a pull-out test.

11.5.2 Results

The curves plotted in the graphs of figure 11.10 summarize the behaviors which were observed during the pull-out experiments achieved on the bundle suspensions. This figure conjures up the following points :

- Usually, after a fast increase of the pull-out force f_e , which was similar to the one observed in figure 11.8(a) for the suspending fluid, a decrease of f_e was observed after a peak force f_{ep} , see for instance figure 11.8(b) and 11.10(a-b). Such a decrease was more and more pronounced as the fiber content increases. It was related to the damage of the matrix within bundle-bundle contact zones, within which shear strains and shear strain rates were very high (see remarks stated in subsection 11.2.1 for the suspending fluid rheology). Depending on the testing conditions, such a decrease could be more or less pronounced. Indeed, it could be hindered and could even disappear (i) as the confining pressure σ_n was increased, as shown in figure 11.10(a-b) and/or (ii) as the pull-out velocity v_e was decreased, as evident from figure 11.10(c).

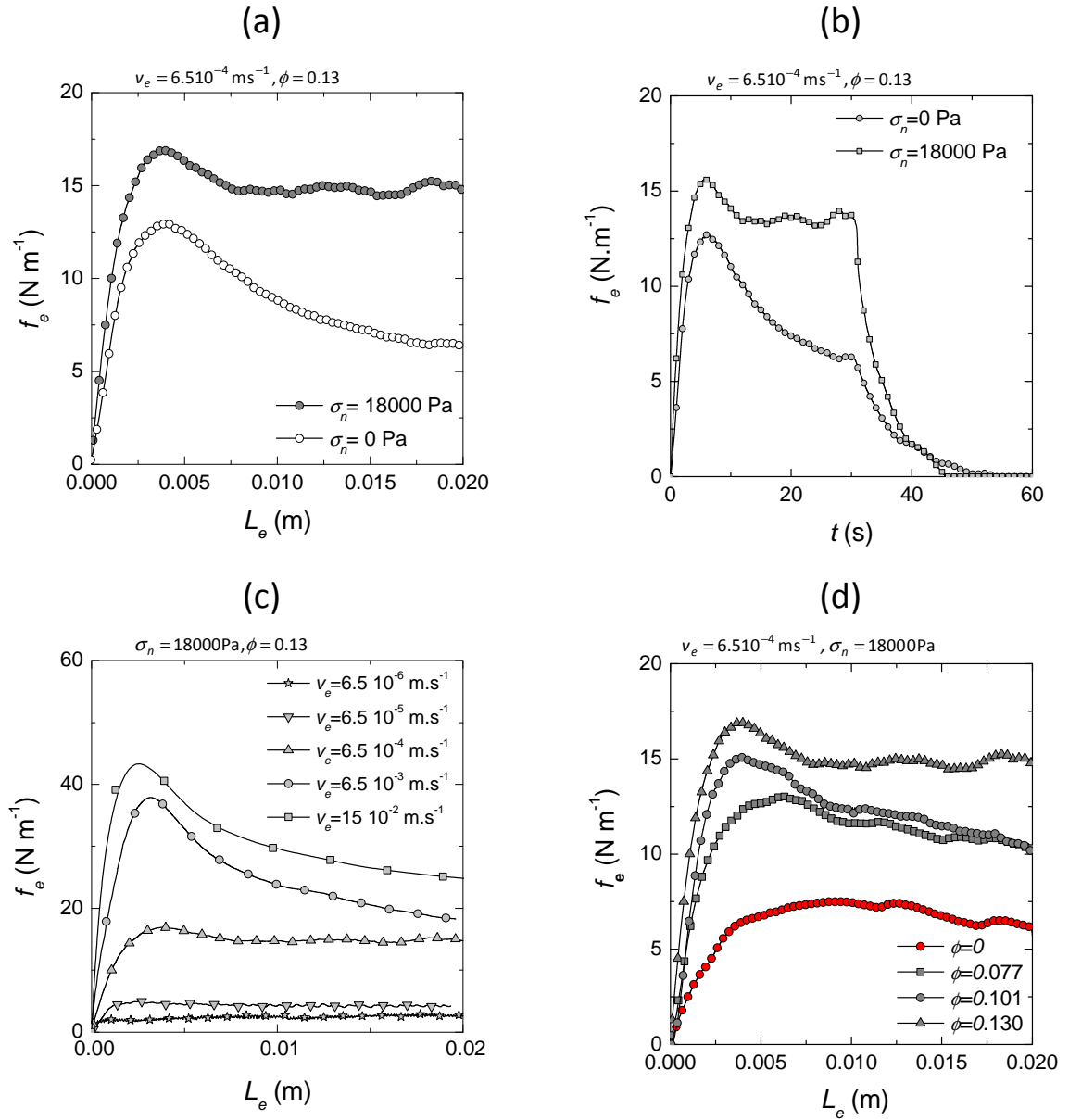


FIGURE 11.10: Evolution of the pull-out force f_e in various testing conditions. (a) : $f_e - v_e$ curves showing the influence of the confining stress σ_n . (b) : same tests but with $f_e - \text{time}$ graph. (c) and (d) : $f_e - L_e$ curves showing the influence of the pull-out velocity v_e and the fiber content ϕ , respectively.

- Whatever the confining stress σ_n , fiber content ϕ , extracted length L_e and pull out velocity v_e , relaxation curves recorded at the end of tests never exhibited any residual force. This is illustrated with the two curves plotted in figure 11.10(b), where the force fall rapidly down to zero after the end of the pull-out tests, *i.e.* after 30 s.
- As shown in figure 11.10(a-b), the confining stress curbed the decrease of the force after f_{ep} . Furthermore, it also increases pull-out force levels. To illustrate this more precisely, we have plotted in the graph (a) of figure 11.11 the evolution of the drag coefficient recorded at the peak force, *i.e.* $\lambda_{ep} = f_{ep}/v_e$, with the confining stress

- σ_n . This graph clearly shows the nearly affine increase of λ_{ep} with σ_n . For example, when $\phi = 0.13$ and $v_e = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, the drag coefficient was subjected to an increase of approximately 35% when the confining stress went from 0 to 18000 Pa.
- The graph (c) of figure 11.10 also reveals the strong and major influence of the pull-out velocity v_e on the pull-out the force. This point is further emphasized in the graph (b) of figure 11.11, where the evolution of λ_{ep} with v_e has been plotted. As evident from this graph, $\lambda_{ep}(v_e)$ nearly followed a power-law, *i.e.* $\lambda_{ep} = \lambda_0 v_e^{n-1}$. It is important to mention that the exponent n of this power-law was equal to 0.4, *i.e.* the value found for the suspending fluid at high shear strain rates (see figure 11.1).
 - As underlined from figure 11.10(d), the higher the fiber content ϕ , the higher the pull-out force and the stiffer the pull-out response. This is more precisely illustrated in figure 11.11(c) : whatever the confining stress σ_n , the drag coefficient λ_{ep} was an affine function of the fiber content ϕ . For instance, when $\sigma_n = 0 \text{ Pa}$ and $v_e = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, a approximately 100% increase of λ_{ep} was recorded as the fiber content ϕ went from 0 to 0.13. Lastly, please notice that the drag coefficient λ_{ep} of the matrix alone ($\phi = 0$) was of the same order of magnitude than those recorded for the bundle suspensions.

11.6 Discussion

11.6.1 Comments on the fibrous microstructures

The 3D micrographs obtained from X-ray microtomography, together with their associated image analysis subroutines, bring very useful data on the fibrous architectures of the studied fiber bundle suspensions. These data can greatly contribute to build relevant representations of the stress tensors σ^m and σ^f involved in equation (11.1). The following points illustrate this idea.

- By using the discrete representation of the suspension (*e.g.* figure 11.5(b)), the present method allows to get 3D data about the geometry, position and orientation of fiber bundles. For example, in case of the processed suspensions, fiber bundles can be approximated as a first approximation as straight rod-like cylinders. This observation is in accordance with most of the multiscale rheological models dedicated to suspensions made up of rigid fibers (see the references cited in the introduction). For fiber bundles, if this assumption may be questionable in some severe flow conditions [Odenberger *et al.*, 2004; Le *et al.*, 2008], it remains however valid and reasonable in most flow situations [Dumont *et al.*, 2007b; Le *et al.*, 2008]. Hence, it is then possible to get 3D discrete estimations, *e.g.* from figure 11.5(a), of the fiber orientation distribution function ψ which is widely used in analytical rheological models for semi-dilute or concentrated fiber suspensions (see the references cited in the introduction). In case of Newtonian suspending fluids and linear fiber-fiber interactions, it is also possible to estimate the fourth order fiber orientation tensor \mathbb{A}^b [Advani and Tucker, 1987] usually involved in analytical expressions of σ^m :

$$\mathbb{A}^b = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{\mathbf{p}}^i \otimes \bar{\mathbf{p}}^i \otimes \bar{\mathbf{p}}^i \otimes \bar{\mathbf{p}}^i, \quad (11.9)$$

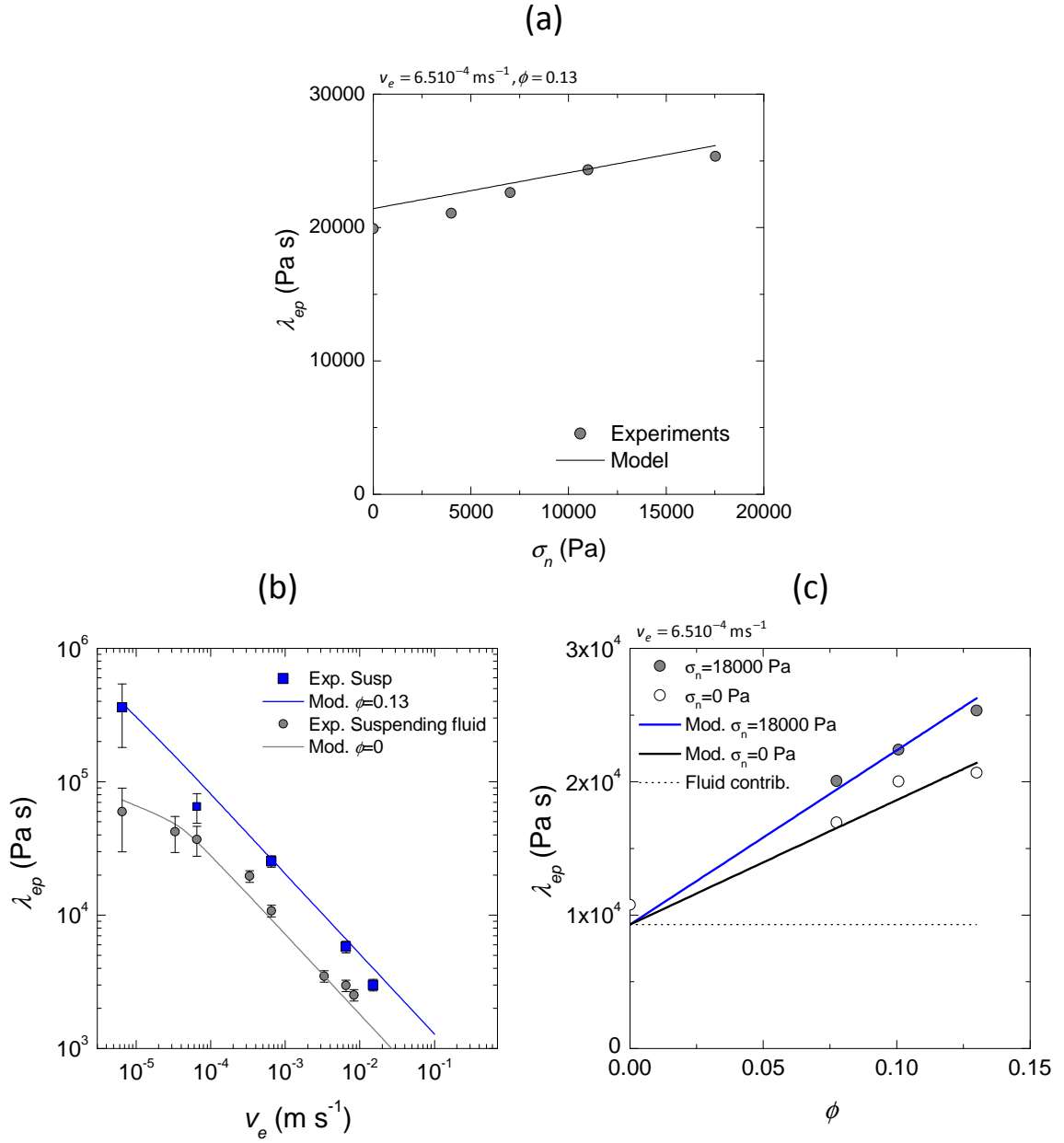


FIGURE 11.11: Evolution of the drag coefficient λ_{ep} with the confining stress σ_n , the pull-out velocity v_e and the fiber content ϕ . Continuous lines are the predictions given by the proposed pull-out model.

together with the fourth order interaction tensors \mathbb{B}^b introduced in some recent analytical forms of σ^f in case of linear fiber-fiber interactions [Djalili-Moghaddam and Toll, 2005; Férec et al., 2009] :

$$\mathbb{B}^b = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \|\bar{\mathbf{p}}^i \times \bar{\mathbf{p}}^j\| \bar{\mathbf{p}}^i \otimes \bar{\mathbf{p}}^i \otimes \bar{\mathbf{p}}^j \otimes \bar{\mathbf{p}}^j, \quad (11.10)$$

- The present method also allows the estimation of the locations and the number of bundle-bundle contacts in the suspensions, showing that they belong to the concen-

trated regime, the average coordination number being far from zero. As mentioned in the introduction, it may be very useful to see whether the as-determined bundle connectivity can be approached by simple analytical expressions. Among them, the tube model [Doi and Edwards, 1978; Ranganathan and Advani, 1991; Toll, 1993] is of particular interest since it is very simple and widely used in theoretical approaches dedicated to concentrated fiber suspensions [Toll and Månson, 1994; Toll, 1998; Servais et al., 1999b, a; Le Corre et al., 2005; Djali-Moghaddam and Toll, 2005; Vassal et al., 2008c; Férec et al., 2009]. Basically, by assuming that fibers are straight, homogeneously distributed in space, and by assuming that fibers can overlap (soft core assumption), the tube model proposes an estimation of the average coordination number \bar{Z} in case of fibers with identical circular cross section of diameter d and identical length l , from the knowledge of the fiber content ϕ and orientation :

$$\bar{Z} = 4\phi \left(\frac{2l}{\pi d} \Phi_1 + \Phi_2 + 1 \right). \quad (11.11)$$

Similarly, the number of fibers per unit of length z intersecting a straight and continuous fiber of the same diameter, orientated along the \mathbf{e}_1 -direction and immersed within the same suspension is estimated as :

$$z = \frac{4\phi}{l} \left(\frac{2l}{\pi d} \phi_1 + 1 \right). \quad (11.12)$$

In the two above expressions, the functions Φ_1 , Φ_2 and ϕ_1 only depend on the fiber orientation. They can be estimated by the following discrete forms :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_1 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \|\bar{\mathbf{p}}^i \times \bar{\mathbf{p}}^k\| \\ \Phi_2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N |\bar{\mathbf{p}}^i \cdot \bar{\mathbf{p}}^k| \\ \phi_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \|\bar{\mathbf{p}}^i \times \mathbf{e}_1\| \end{array} \right. \quad (11.13)$$

In the particular case of the studied suspensions, made up of fiber bundles with elliptical cross sections displaying planar fiber bundle orientations, it is possible to revisit and recast the above expressions, which remain valid by simply replacing d by d_{max} . Thus, equations (11.11) and (11.12) show that the predicted coordination numbers \bar{Z} and z are linear functions of the fiber bundle content ϕ and that \bar{Z} is an affine function of the fiber bundle aspect ratio l/d_{max} . From the knowledge of the microstructure descriptors obtained in section 11.3 (geometry, content and orientation of fiber bundles), the predicted values of \bar{Z} and z are found to be equal to 3.0 and 285 m^{-1} , respectively. These predictions are fairly close to the experimental values of 2.9 and 291 m^{-1} directly found from the 3D micrographs shown in figure 11.2. Even if this result has to be further validated with other similar fibrous microstructures (planned work), it tends to prove that the tube model is able to capture correctly the coordination numbers of the studied fiber bundle suspensions, despite its simplicity and its underlying assumptions (straight fiber bundles,

soft core assumption). The consequences of this result are twofold. Firstly, it gives strength and relevance to the rheological models which have been developed with similar microstructure assumptions in order to propose representations for the stress contribution for σ^f [Toll and Månson, 1994; Servais et al., 1999b, a; Le Corre et al., 2005; Djalili-Moghaddam and Toll, 2005; Férec et al., 2009]. Secondly, it allows us to analyse the pull-out experiments detailed in section 11.5 without strong *a priori* assumptions on the coordination number z (see next subsection).

- As shown from figure 11.5, the orientation of the fiber bundles is essentially planar, the major axes of the cross section of the bundles lying in the principal orientation plane ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$). This particular orientation induces fiber bundle contacts (i) which are mainly orientated along the \mathbf{e}_3 -direction and (ii) with contact surfaces exhibiting rhomb shape that can be estimated from the simple knowledge of the relative orientation of contacting bundles, as emphasized from figure 11.4. The first point is in accordance with models dedicated to planar fiber suspensions [Toll and Månson, 1994; Toll, 1998; Servais et al., 1999b, a; Le Corre et al., 2004, 2005; Dumont et al., 2009]. Besides, the second point is in accordance with the assumptions stated in the micro-mechanical model proposed in [Le Corre et al., 2005] in order to estimate the tangential components of contact forces \mathbf{f}^k involved in equation (11.2).

11.6.2 Comments on the pull-out experiments

The trends emphasized in figures 11.10 and 11.11 can also be commented as follows :

- In previous works dedicated to the experimental analysis of contact mechanisms within concentrated fiber or fiber bundle suspensions [Servais et al., 1999b, a; Caba et al., 2007], a yield pull-out force was observed both during constant pull-out velocity experiments (at low velocities) and relaxation tests. Such a yield pull-out force was sometimes dominant [Servais et al., 1999b] or of the same order of magnitude than the viscous part of the pull-out force. It was ascribed to dry Coulombic forces between contacting fibers or fiber bundles. According to the authors, the resulting dry contact forces induce a macroscopic yield stress when the suspension is deformed : this was confirmed by the macroscopic rheological measurements the authors performed. Results obtained in this work do not follow this trend. Indeed, the typical relaxation curves plotted in figure 11.10(b) and the evolution of the pull-out drag coefficient λ_{ep} shown in figure 11.11(b) prove that flow micro-mechanisms arising along the extracted continuous bundle induce no noticeable yield pull-out force, at least for the tested conditions which are close to those encountered in industrial conditions : relaxation curves are complete and the function $\lambda_{ep}(v_e)$ is a power-law, the power-law exponent of which being equal to -0.6, *i.e.* the value found for the suspending fluid alone at high shear strain rates (see figure 11.1(a)) or high pull-out velocities (see figures 11.9(a) and 11.11(b)). Hence, by reasonably assuming the following decomposition of the pull-out force f_e :

$$f_e = f_e^m + f_e^f, \quad (11.14)$$

the interaction forces f_e^m and f_e^f the matrix and the contacting bundles respectively exert on the extracted continuous bundle are proved to be mostly of visco-elastic type

for the studied fiber bundle suspensions. If this seems obvious for the interaction force contribution f_e^m , this implies that the contact force contribution f_e^f may be mainly related to non-linear hydrodynamic lubrication forces induced by the deformation of the suspending fluid entrapped within contact zones. This idea is in accordance with some of the micromechanical assumptions stated in multi-scale models [Toll and Månson, 1994; Servais et al., 1999b, a; Le Corre et al., 2004, 2005]. As a direct consequence, the studied suspensions should exhibit a macroscopic rheology with dominant fluid-like behavior [Le Corre et al., 2004]. As shown in figure 11.6, this trend is confirmed : stress relaxation curves performed after the constant strain rate loading did not show any significant yield stress (notice that this fluid-like rheology was already observed with some GMT or SMC [Ducloux et al., 1992; Gibson and Toll, 1999; Le Corre et al., 2002; Dumont et al., 2003b, 2007b]).

- In order to study the influence of the fiber content ϕ on the pull-force, Servais et al. [1999b, a] and Caba et al. [2007] packed their suspensions under dry or drained conditions. The induced packing stresses yielded to increase both contact areas and normal contact forces. The increase of the normal contact forces have been related to the out-of-plane bending of fiber bundles during the packing [Toll and Månson, 1994; Toll, 1998]. Such normal contact forces induced in turn tangential dry Coulombic forces observed during their pull-out experiments. The present experiments have been carried out in different testing conditions and complete the aforementioned studies. Indeed, in our case, once the studied suspensions were packed during their initial processing phase (section 11.2), they were not packed any longer. Instead, during the pull-out experiments, they were subjected to an additional macroscopic confining stress σ_n under undrained testing conditions and at nearly constant volume (by assuming the incompressibility of the suspensions). Thus, at the mesoscale, *i.e.* at the bundle scale, the deformation of the bundle network was expected to be negligible, even in the presence of σ_n which essentially acted as a confining pressure p . However, as underlined from figure 11.11(a), a non negligible increase of λ_{ep} with σ_n was observed. Hence, it is concluded that the origin of this trend may be due to other pressure-induced micro-mechanisms occurring within bundle-bundle contact zones, such as the diminishing of the thickness of the entrapped suspending fluid or the enlarging of the bundle width in contact zones (the last mechanism was already observed during lubricated compression [Dumont et al., 2007b] or compression molding [Le et al., 2008]). Unfortunately, at the moment, it is not possible to observe such microstructure changes by using the microtomography : scanning large samples subjected to a confining stress is currently not available.
- Microtomography measurements (section 11.3) have shown that the tube model could reasonably predict coordination numbers z and \bar{Z} in the studied fiber bundle suspensions (see previous subsection). In particular, at constant bundle orientation, the tube model predicts a linear increase of the coordination number z of the extracted continuous bundle with respect to the fiber content ϕ , as underlined from equation (11.12). Thus, this implies that, in the concentrated regime, the contact force contribution f_e^f probably increases more or less linearly with the fiber content too. From both this result and the tendencies shown in figure 11.11(c), this also

implies that the contribution force f_e^m is either constant or an affine function of ϕ , at least for the tested conditions shown in this graph. From figure 11.11(c), it is also interesting to notice that the drag coefficient of the matrix alone is of the same order of magnitude than those obtained for the suspensions. Thus, this also proves that f_e^m should not be neglected compared to f_e^f . This is not in accordance with the micro-mechanical assumptions stated in some of the pull-out or suspension models of the literature [Toll and Månson, 1994; Servais et al., 1999b, a; Caba et al., 2007; Le Corre et al., 2005].

11.6.3 A pull-out model

From the experimental results and the discussion stated previously, a pull-out model is now proposed in order to estimate the contributions f_e^m and f_e^f . This model is built upon two main hypotheses. Firstly, as revealed in subsection 11.6.1, the geometrical statistical tube model is supposed to be a relevant model to describe the bundle structure. Secondly, as underlined in the previous subsection, no significant yield force was observed so that it is assumed the pull-out force is induced by fluid-like interaction forces. Within this framework and for the sake of simplicity, the model focuses only on peak forces by assuming purely viscous flow mechanisms at the bundle scale.

11.6.3.1 Estimation of f_e^m

In order to estimate f_e^m , the numerical procedure used to check the validity of the pull-out test in case of the suspending fluid (section 11.5 and figure 11.9) was adapted to the case of the concentrated bundle suspensions, by taking advantage of the 3D micrographs shown in figure 11.2. More precisely :

- Within zones that were located in between bundle-bundle contacts (see figure 11.12(a)), slices orthogonal to the continuous bundle were extracted from the 3D micrographs (three per zones see the examples shown in figure 11.12(a)). On each slice, the boundary value problem (11.8) was solved (i) by idealizing the sections of fiber bundles as ellipsoids (see figure 11.12(c)) and (ii) by updating the surface Γ of problem (11.8) in order to account for a zero velocity field on the external surfaces of the bundles surrounding the extracted one.
- Within zones that were located above or below bundle-bundle contacts (see figure 11.12(b)), the same procedure was followed. However, in these cases only the half spaces above or below contacts were considered, and a symmetry boundary condition was added on the surfaces Γ_s (see figure 11.12(d)).
- Then, for each zone, the three calculations were averaged and used to compute the drag force per zone, the sum of these drag forces being finally normalized by the total length of the scanned sample in order to get an estimation of the drag force per unit of length f_e^m .

Such an estimation is not as precise as a full 3D calculation which would have been heavy and difficult to perform, in particular due to discontinuities in contact zones and to the very high degrees of freedom it would have required to run such non-linear calculations with reasonable accuracy. Nonetheless, it should capture the main trends of the nearly

unidirectional flow surrounding the continuous bundle during its extraction. At the same time, it is expected to give more accurate results than analytical forms which could have been developed based on micro-mechanical cell approaches usually dedicated to semi-dilute systems [Batchelor, 1971; Goddard, 1976; Souloumiac and Vincent, 1998].

Results deduced from the numerical analysis (achieved with the bundle suspensions with $\phi = 0.13$) are displayed in figure 11.12(e). This figure shows that the resulting drag coefficient λ_e^m exhibited a Carreau-like response with a Newtonian plateau (i) higher than that recorded for the suspending fluid alone and (ii) occurring at pull-out velocities lower than those obtained for the suspending fluid. These two trends are associated to two competitive phenomena : (i) the presence of neighbouring bundles that restrain the flow of the suspending fluid and increase local shear strain rates, (ii) the diminishing of the contact surface between the suspending fluid and the continuous bundle due to the presence of bundle-bundle contacts. Besides, at high pull-out velocities, $\lambda_e^m(\phi = 0.13)$ was surprisingly slightly below but nearly identical to $\lambda_e^m(\phi = 0)$: the first mentioned phenomenon is diminished because of the high shear thinning of the suspending fluid that restrain sheared zones in the very close neighbouring of the continuous extracted bundle [Souloumiac and Vincent, 1998]. Thus, from the numerical results obtained in the cases where $\phi = 0$ and $\phi = 0.13$, the following phenomenological analytical form of f_e^m is then proposed :

$$f_e^m = \lambda_e^m v_e = \lambda_{e0}^m (1 + \beta\phi) \left(1 + (1 + \beta\phi)^{\frac{-2}{n-1}} \left(\frac{v_e}{v_{c0}} \right)^2 \right)^{\frac{n-1}{2}} v_e. \quad (11.15)$$

The last expression involves only three constitutive parameters : λ_{e0}^m and v_{c0} , set respectively to 75000 Pa s and $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ from pull-out experiments carried out with the suspending fluid alone, and β , found to be equal to 8. Keeping in mind that an *a priori* evolution was chosen in equation (11.15) for fiber contents ϕ comprised between 0 and 0.13 (this has to be validated in future work), figure 11.12(e) shows that such a phenomenological model allows a correct fit of numerical results.

11.6.3.2 Estimation of f_e^f

As proposed in [Servais et al. [1999a] and Le Corre et al. [2005], the very complex shear occurring inside a given contact zone during the relative motion of two contacting bundles is supposed to be equivalent to the simple shear of an equivalent thickness e of the suspending fluid at an equivalent shear rate $\dot{\gamma} = v_e/e$. For the simplicity, it is then further assumed that (i) contact zones had more or less the same thickness e and (ii) the shear viscosity of the suspending fluid obeyed to a Carreau's law (see figure 11.1 and (11.3)). Thus, the contact force contribution f_e^f can be expressed as :

$$f_e^f = z \bar{f}^f. \quad (11.16)$$

The averaged contact force \bar{f}^f involved in the last equation is written as

$$\bar{f}^f = \bar{S} \mu_0 \left(1 + \frac{p}{p_0} \right) \left(1 + \left(\frac{1}{\dot{\gamma}_c} \frac{v_e}{e} \right)^2 \right)^{\frac{n-1}{2}} \frac{v_e}{e}, \quad (11.17)$$

where \bar{S} represents the averaged contact surface and depends on the relative orientations of contacting bundles with respect to the continuous bundle. From the geometry of contact zones (see figure 11.2(d-f) and equation (11.4)), \bar{S} can be estimated from the following expression :

$$\bar{S} = d_{max}^2 \phi'_1 \quad \text{where} \quad \phi'_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\|\bar{\mathbf{p}}^i \times \mathbf{e}_1\|}, \quad (11.18)$$

the function ϕ'_1 (here written in a discrete form) being estimated from the knowledge of the bundle orientation (here captured from the microtomography images). Compared to the hydrodynamic forces proposed by *Servais et al.* [1999a], the proposed equations (11.16-11.18) accounts for (i) the dependence of contact surfaces on the bundle orientation and (ii) the affine influence of the confining pressure p . It requires only two constitutive parameters to be estimated, *i.e.* the equivalent sheared thickness e and the pressure p_0 . These parameters were determined from the experimental data plotted in figure 11.11 and set to $2 \cdot 10^{-5}$ m and 30000 Pa.

11.6.3.3 Comparison with the pull-out experiments

As shown, in figure 11.11, despite its simplicity, the pull-out model (11.14-11.15) allows a good fit of the experimental data. All the experimental trends are captured : effects of the pull-out velocity, confining stress, fiber content, interaction between the suspending fluid and the continuous bundle (see the dotted line in the graph (c) of this figure).

11.6.4 Coming back to σ^{ff}

It is now possible to write more precisely the expression of the stress contribution σ^{ff} (11.2) involved in the definition of the suspension stress σ^s (11.1).

- Results obtained in subsection 11.6.1 tend to validate the use of elementary soft core approaches in order to model the microstructures of the considered fiber bundle suspensions. Thus, the number of bundle-bundle contacts N_c^{rev} contained inside a representative elementary volume V^{rev} of the suspension, together with the vectors $\mathbf{G}_i \mathbf{G}_j$ involved in equation (11.2), can be estimated from numerical procedures involving these types of soft core assumptions [*Le Corre et al.*, 2005; *Vassal et al.*, 2008c; *Dumont et al.*, 2009] or by using directly the analytical tube model, provided the spatial homogeneity of the suspension at the microscale [*Toll and Månson*, 1994; *Servais et al.*, 1999a; *Férec et al.*, 2009; *Vassal et al.*, 2008c; *Djalili-Moghaddam and Toll*, 2005; *Alkhagen and Toll*, 2007].
- The work carried out in this study also allows a suitable expression of the tangential components \mathbf{f}_t^k of \mathbf{f}^k to be proposed. Indeed, these forces can be directly deduced from the averaged contact force \bar{f}^f defined in equation (11.17), by replacing the averaged contact surface \bar{S} and the pull-out velocity v_e by proper expressions, *i.e.* by the considered contact surface S^k (11.4) and the relative tangential velocity $\Delta \mathbf{v}_t^k = \mathbf{v}_t^i - \mathbf{v}_t^j$ between contacting bundles i and j , respectively :

$$\mathbf{f}_t^k = \mu_0 \frac{d_{max}^2}{\|\bar{\mathbf{p}}^i \times \bar{\mathbf{p}}^j\|} \left(1 + \frac{p}{p_0}\right) \left(1 + \left(\frac{1}{\dot{\gamma}_c} \frac{\|\Delta \mathbf{v}_t^k\|}{e}\right)^2\right)^{\frac{n-1}{2}} \frac{\Delta \mathbf{v}_t^k}{e}. \quad (11.19)$$

In this equation, the relative orientation $\|\bar{\mathbf{p}}^i \times \bar{\mathbf{p}}^j\|$ between contacting bundles i and j can be estimated numerically or by the use of the tube model (see the first previous point). Similarly, approximations of the relative tangential velocity $\Delta \mathbf{v}^k$ can be established from particle level simulations [Le Corre et al., 2005; Ausias et al., 2006; Dumont et al., 2009] or by using affine assumptions concerning the kinematics of fiber bundles [Toll and Månson, 1994; Servais et al., 1999a; Férec et al., 2009; Djalili-Moghaddam and Toll, 2005; Alkhagen and Toll, 2007].

- In order to fully specify the stress contribution σ^{ff} , the normal components $f_n^k \bar{\mathbf{q}}^k$ of \mathbf{f}^k have to be established too. These forces are directly connected to the deformation of the fibrous network occurring either during the suspension processing (mainly occurring by packing mechanisms that induce the consolidation of the fibrous networks) or during the suspension flow (mainly occurring by elongational and shear flows under confined stress states at more or less constant fiber content). Various micro-mechanisms can induce these forces : bending, torsion, longitudinal and transverse tension/compression of bundles... Some theories have been established to estimate them analytically under simplifying assumptions [Van Wyk, 1946; Toll and Månson, 1994; Toll, 1998; Alkhagen and Toll, 2007]. The validity of these theories in the case of fibrous networks made up of fiber bundles is not straightforward [Servais et al., 1999a]. Some work is still needed to better estimate such mechanisms analytically. Anyway, it is possible to estimate the effect of $f_n^k \bar{\mathbf{q}}^k$ on the overall suspension stress σ^s by analyzing the consolidation and the lubricated compression experiments performed in section 11.4. Indeed, during the consolidation experiments, the pressure term $-p\delta$ and the contributions σ^m and σ^{fm} are negligible so that $\sigma^s \approx \sigma^{ff}$. By assuming for simplicity a planar bundle orientation normal to the packing direction \mathbf{e}_3 , by noting $\mathbf{G}_i \mathbf{G}_j = x_l^k \mathbf{e}_l$, the macroscopic packing stress σ_{33}^s reads :

$$\sigma_{33}^s \approx \sigma_{33}^{ff} = n_c \frac{1}{N_{rev}} \sum_{N_{rev}} x_3^k f_n^k. \quad (11.20)$$

As shown in figure 11.7, for the three investigated fiber bundle contents, the stress σ_{33}^f never exceeds 200 Pa and gives an order of magnitude of the contribution of contact forces $f_n^k \bar{\mathbf{q}}^k$ on the overall behavior of the studied suspensions. This low value is related to the weak bending rigidity of fiber bundles when they are bent along their smallest thickness d_{min} .

At the same time, during the lubricated compression of the suspension, *i.e.* when the flow of the suspension exhibits a homogeneous and nearly incompressible one-phase flow, the suspension stress σ_{33}^s is expressed as :

$$\sigma_{33}^s = n_c \frac{1}{N_{rev}} \sum_{N_{rev}} x_3^k f_n^k - n_c \frac{1}{N_{rev}} \sum_{N_{rev}} x_1^k f_{t1}^k + \sigma_{33}^m - \sigma_{11}^m + \sigma_{33}^{fm} - \sigma_{11}^{fm}. \quad (11.21)$$

As for the consolidation tests, the first term of the last equation is induced by the bending of bundles, and its magnitude can be considered to be close to that recorded during the consolidation tests when $\phi = 0.13$, *i.e.* ≈ 200 Pa. Please notice that it is also possible to get an estimation of the second term of equation (11.21), (i) from the 3D micrograph analyzed in section 11.3 (figure 11.4), (ii) by assuming that

the motion of fiber bundles is an affine function of the velocity gradient and (iii) from the contact law (11.19) stated previously. Indeed, point (i) provides the bundles' position, orientation, connectivity and contact surfaces. Together with point (i), point (ii) allows the relative velocities between bundles at their contact points to be roughly estimated. Both points are finally useful to achieve point (iii). Doing so, it is found that the second stress contribution is ranging within approximately 2000 and 4000 Pa (depending on the confining pressure estimated from figure 11.6). Of course, this result should be taken cautiously and should be confirmed with other similar 3D micrographs. Nonetheless, it shows that the second term of equation (11.21) is (i) much higher than the first one and (ii) of the same order of magnitude than the macroscopic stress levels recorded in figure 11.6. Hence, during the typical flow situations encountered during the compression molding of the considered composites, *i.e.* incompressible one-phase and homogeneous flows, the effect of the normal component of contact forces $f_n^k \bar{\mathbf{q}}^k$ on the overall behavior of the suspension is negligible compared with the role played by the tangential components \mathbf{f}_t^k of \mathbf{f}^k , at least for the tested experimental conditions. This point is in accordance with the assumptions stated in the multiscale model established by *Le Corre et al.* [2005] for SMC. By returning to the pull-out experiments, this result may also explain why dry Coulombic forces were negligible compared with viscous ones in this case.

By returning to the lubricated compression experiments displayed in figure 11.6, the previous result also allows the following comment to be established. For the studied suspensions, which exhibit rather small numbers of bundle-bundle contacts per unit of volume n_c , the stress contribution due to bundle-bundle contacts σ^{ff} cannot be neglected. At the same time, it does not play the leading role, and the other stress contributions such as σ^{fm} and σ^m have to be taken into account. It is clear that for higher coordination numbers, *i.e.* for higher fiber contents and/or slenderer fiber bundles, such a situation can change and the role of σ^{ff} may become rapidly predominant since from equation (11.11) and $n_c \approx 2\bar{Z}\phi/\pi d_{max}d_{min}l$, σ^{ff} is expected to be a quadratic and a linear function of ϕ and l/d_{max} , respectively.

11.7 Conclusion

The first aim of this study was to analyze the fibrous microstructures of concentrated planar fiber suspensions very close to the polymer composites reinforced with fiber bundles such as SMC, GMT or CMT. For that purpose, an original analysis of 3D micrographs obtained from X-ray microtomography at various spatial resolution was carried out. Despite the difficulties encountered to use automatic image analysis subroutines, very interesting results have been obtained, emphasizing that X-ray microtomography is a powerful tool to analyze the microstructures of such materials :

- it was possible to describe finely the bundle architecture and to prove that fiber bundles were rather straight, mainly orientated in the principal plane of the studied planar suspensions,
- it was also possible to detect bundle-bundle contacts, to analyze the geometry of contact surfaces, mainly looking like planar rhombs, and to estimate the coordination

number of the considered suspensions, *i.e.* the number of bundle-bundle contacts per bundle. For this last point, if few 3D micrographs could have been analyzed, it seems that the statistical soft core tube model appears as a simple but accurate enough microstructure model for the studied fiber bundle suspensions.

- X-ray microtomography was also successfully used in order to check whether the testing conditions of the pull-out experiments were correct, *i.e.* by showing that the continuous extracted bundle was straight and that its motion did not affect strongly its surrounding fibrous architecture. This is another interesting use of such a technique. Work in progress is now focusing on *in situ* observations during pull-out experiments, *e.g.* in order to detect possible geometrical changes in contact zones, or on standard micro-rheometry experiments, as already done for suspensions of aligned fibers [Latil *et al.*, 2011].
- from the two last points, it was finally possible from this technique (i) to analyze the pull-out experiments and (ii) to estimate the fiber stress contribution, both without any strong *a priori* assumptions concerning the fibrous microstructures.

The second objective of this study was to analyze the deformation micro-mechanisms of the considered suspensions. For this reason, pull-out experiments were carried out by using a specially designed apparatus the validity of which was checked for the suspending fluid and for the suspensions (by using the microtomography, see above) :

- Whatever the investigated testing conditions, the recorded extraction forces exhibited no noticeable yield force and rather reflect a fluid-like behavior. Such a phenomenological behavior is also in accordance with observations made at the macroscale during lubricated compression tests. It has already been observed in the literature for industrial fiber bundle suspensions. It suggests that flow mechanisms in bundle-bundle contacts mainly lead to lubrication forces induced by the shearing of the suspending fluid entrapped in contact zones.
- The influences of the pull-out velocity v_e , confining stress σ_n and fiber content ϕ on the pull-out force f_e were then investigated. The first one leads to a power-law evolution of f_e with v_e , the power-law exponent of which being identical to that exhibited by the suspending fluid at high shear rates. The second one is linear and cannot be neglected. It is related to pressure-induced modifications of contact zones : this has to be confirmed by *in situ* observations of contact zones (see above). The last one is also significant, linear and is directly connected to the coordination number along the extracted fiber bundle.
- It was also shown that the extraction force induced by hydrodynamic interactions between the suspending fluid and the extracted bundle far from contact zones was of the same order of magnitude than that induced by bundle-bundle contacts. A phenomenological expression was proposed to account for it, based on simplified simulations of the fluid flow problem in zones far from contacts.
- The two last point were used to propose a pull-out model. From the knowledge of the fibrous microstructure and the rheology of the suspending fluid, this model requires only three additional constitutive parameters, and proposes a nice fit of experimental data. It was finally used to propose a micromechanical model for bundle-bundle contacts in such suspensions.

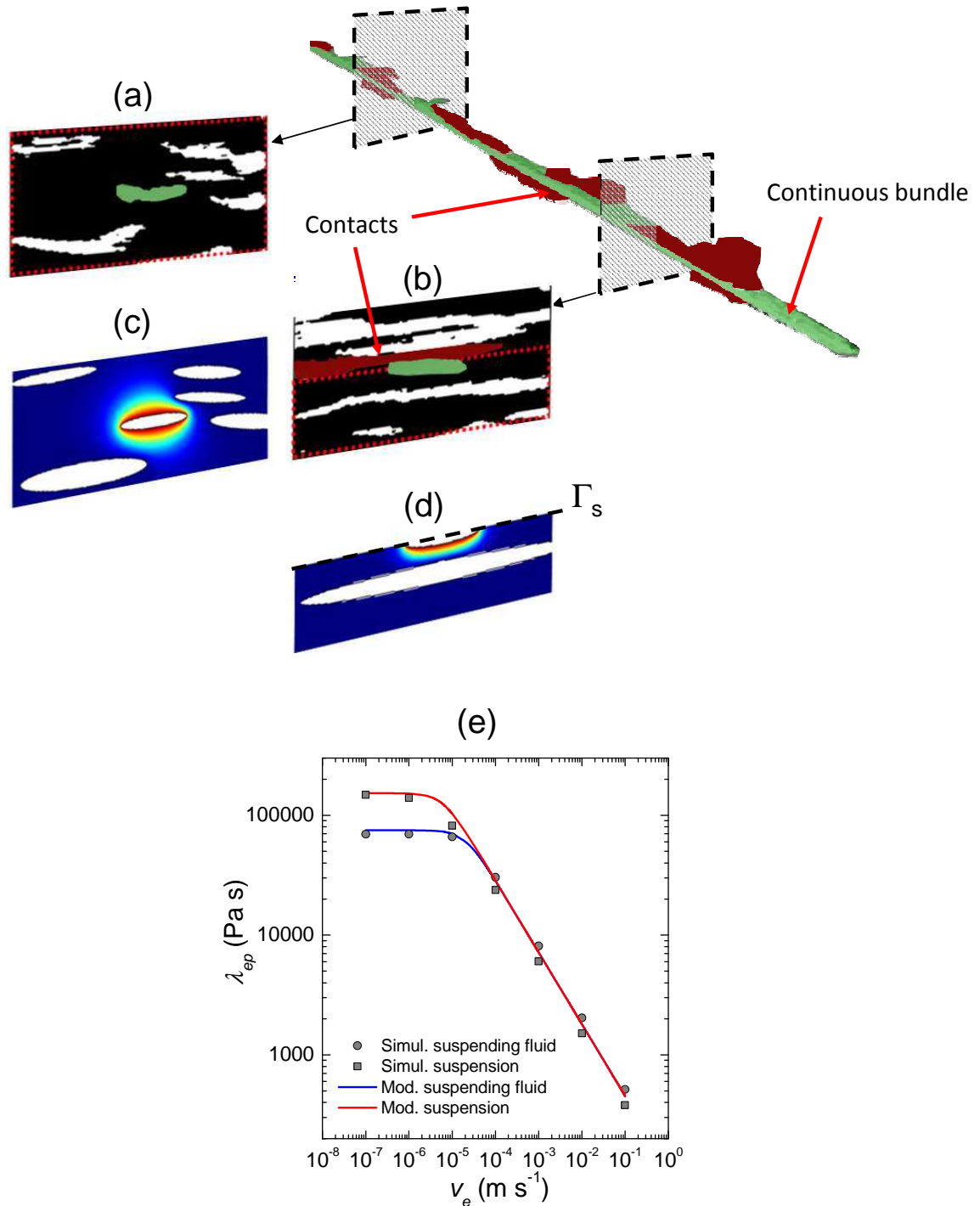


FIGURE 11.12: Method used to estimate f_e^m . (a-b) Along the continuous bundle, orthogonal slices were extracted from 3D micrographs. (c-d) Slice idealization used to run the FEM calculations. In case where slices are located in a bundle-bundle contact zone (d), only the half space was modeled and a symmetry condition was set on Γ_s . Color maps given in (c-d) represent the norm of the velocity field ranging linearly from zero (blue) to v_e (red). (e) Evolution of the computed drag coefficient λ_e^m with v_e (marks) and fits of equation (11.15) used to capture numerical results (continuous lines).



Conclusion générale

Les matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable, chargée et renforcée par des mèches de fibres de verre, tels que les SMC ou les BMC, présentent des potentialités telles que, depuis une vingtaine d'années, ils comptent parmi les matériaux composites les plus utilisés, et ce, dans de nombreux domaines d'application.

Nous avons vu que ces potentialités pouvaient très largement être accrues si leurs procédés d'élaboration et de mise en forme étaient mieux maîtrisés. Nous avons également vu que cela passait, entre autres, par une meilleure connaissance et un meilleur contrôle de la relation complexe microstructures / micro-mécanismes / rhéologie macroscopique dans ces matériaux au cours de leur mise en forme. C'est dans ce contexte et avec cet objectif principal que s'est positionné ce travail de thèse. Au regard des travaux de la littérature portant sur cette problématique et des nombreuses pistes restant à explorer, deux d'entre elles nous paraissant pertinentes ont été creusées.

La première piste de recherche s'est concentrée sur la mise au point d'une technique rhéométrique macroscopique (i) adaptée à l'étude du comportement de ces matériaux à microstructures centimétriques complexes et à leur modes principaux d'écoulement en conditions de mise en forme, (ii) simple de mise en œuvre et économique pour pouvoir être utilisée sur site industriel comme un outil de contrôle matière, et (iii) à la fois suffisamment bien conçue et bien instrumentée pour être capable de donner un maximum d'informations rhéologiques fiables sans trop d'artefacts expérimentaux. Ainsi, parmi les rhéomètres utilisés dans la littérature, le rhéomètre de compression simple lubrifiée nous a semblé remplir le maximum des contraintes précédentes.

* Dans un premier temps, nous avons éprouvé les capacités de ce rhéomètre à étudier la rhéologie des SMC et BMC industriels. Cela nous a tout d'abord amené à mettre au point des protocoles rigoureux d'élaboration d'échantillons et de réalisation d'essais, adaptés à chaque type de compounds (SMC, BMC, AMC), cela afin de minimiser les dispersions des résultats expérimentaux et être capable de détecter des tendances de la réponse intrinsèque de ces matériaux, elle-même connue pour présenter une dispersion problématique.

- * Nous avons ensuite pu estimer les points forts et les points faibles de ce rhéomètre :
- Moyennant un protocole expérimental, lui aussi rigoureux et systématique, nous avons vu que le rhéomètre de compression simple, en l'état, pouvait être utilisé comme un outil de contrôle simple, capable de détecter en cours de production des variations de rhéologie, induites par de faibles variations de composition (typiquement générées en production) et pouvant conduire à des défauts de moulage.
 - Moyennant une lubrification «idéale» des interfaces rhéomètre-matériau et en postulant l'incompressibilité des compounds, nous avons également montré que le rhéomètre pouvait être utilisé comme un véritable outil de formulation et de caractérisation matière, permettant d'analyser finement le rôle des paramètres microstructuraux ou procédés sur la réponse des compounds. A titre d'exemple, la caractérisation de la rhéologie d'une formulation industrielle de SMC a été réalisée, des tendances déjà observées par le passé sur des formulations proches ont été retrouvées, d'autres comme le rôle de la granulométrie des charges ont été explorées succinctement, montrant les potentialités du rhéomètre. Dans le même registre, nous avons également mené une campagne de caractérisation originale sur un BMC pris en sortie de buse d'injection, pour montrer une autre utilité du rhéomètre : celle de pouvoir produire des bases de données expérimentales pour l'identification de modèles rhéologiques et la simulation numérique des procédés de mise en forme. Pour cela, nous avons également proposé un modèle rhéologique macroscopique tensoriel simple, perfectible, capable de reproduire grosso modo la rhéologie des BMC et d'estimer les évolutions de l'orientation des fibres au cours d'un moulage par des modèles d'orientation usuels. Les paramètres constitutifs de ce modèle ont été identifiés à partir de la campagne d'essais réalisés sur BMC, ce modèle a été implanté dans un code de simulation numérique de la compression des SMC/BMC, et nous avons montré que les prévisions des simulations étaient correctes vis-à-vis des compressions hétérogènes d'un BMC dans un canal avec obstacles. Ces simulations permettent alors de jauger l'influence des paramètres procédé (vitesse de compression), de la rhéologie des BMC et des frottements moule-matière sur le remplissage de moule.
 - Parmi les points faibles du rhéomètre, deux hypothèses de dépouillement très discutables ont été étudiées plus en détail pour permettre à ce dernier de mieux caractériser la rhéologie des compounds : celle portant sur l'incompressibilité des compounds, et celle effectuée sur les possibles frottements entre les parois du rhéomètre et la matière caractérisée, induits par une lubrification imparfaite. Ce travail a conduit à la conception et la mise au point d'un nouveau rhéomètre de compression, équipé de capteurs de contraintes normales et capable de détecter l'avancée du front de matière s'écoulant dans le rhéomètre ainsi que les gradients de contraintes normales le long de l'échantillon testé. Parallèlement à ce rhéomètre, une méthode de dépouillement assise sur un minimum d'hypothèses a été

proposée pour extraire des expériences rhéologie et compressibilité des compounds ainsi que frottements rhéomètre-matière. Cette méthode a été validée sur systèmes modèles (plasticine et suspensions modèles) et industriels (SMC).

- * Si deux à trois capteurs de contraintes supplémentaires seraient bienvenus pour affiner les mesures du rhéomètre, la méthodologie mise au point semble en l'état être pertinente et doit pouvoir être appliquée sur différents plans.
 - Un prototype du rhéomètre a été fabriqué par le consortium d'industriels du projet MOC au cours du projet, en lien avec le laboratoire. Ce prototype a lui aussi montré ses capacités d'outil de contrôle de matière sur une ligne de production de CIC. C'est une grande satisfaction.
 - Sur le plan de la caractérisation rhéologique, la méthodologie doit pouvoir servir à revisiter certaines données obtenues dans la littérature sur les SMC et BMC, par exemple pour (re)formuler des modèles rhéologiques (compressibles) plus pertinents. Elle doit pouvoir être utilisée pour explorer de nouvelles pistes de formulation (rôle de la granulométrie, de l'ensimage des fibres...) mais aussi être étendue à d'autres familles de suspensions concentrées à renforts milli ou centimétriques : autres composites (CMT, GMT, unidirectionnels estampables...), pâtes granulaires et/ou fibreuses...
 - En réalisant des premières compressions avec le rhéomètre sur SMC en conditions industrielles, nous avons initié un pan de recherche aval qui doit se poursuivre et qui à terme doit permettre de mieux comprendre la rhéologie des compounds sous chargements thermomécaniques hétérogènes, de mieux estimer les frottements moule-matière sur presses.
 - Enfin, le rhéomètre a été développé avec le souci d'être capable, à terme, de caractériser rhéologie mais aussi réactivité et retrait des compounds ou autres composites à matrice polymère thermodurcissable. Pour cela, nous avons initié au cours de la thèse des contacts avec Nicolas Boyard (Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, Université de Nantes), spécialiste des mesures de réactivité et des couplages thermomécaniques dans les composites à matrice polymère thermodurcissable. Ce début de collaboration gagnerait à être poursuivi.

La deuxième piste de recherche est partie d'un constat bibliographique montrant le manque certain de données expérimentales portant sur les microstructures et les micro-mécanismes de déformation dans les suspensions fibreuses concentrées telles que les compounds de cette étude. Cette carence, que nous avons essayé de combler, constitue actuellement un frein indubitable au développement et à la fiabilité des modèles rhéologiques multi-échelles de la littérature dédiés à ce genre de matériaux, nombreux et prometteurs. Ainsi, c'est en combinant d'une part des techniques micro-rhéométriques, i.e. l'essai d'extraction initialement introduit par les équipes du Laboratoire de Technologie

des Composites (EPFL, Suisse), et d'autre part des techniques d'imagerie 3D à partir de microtomographie à rayons X, largement utilisée de nos jours en science des matériaux et étonnamment peu connue dans le domaine de la rhéologie, que nous avons abordé le problème. Cette démarche couplant l'analyse de la microstructure et de la micro-mécanique a permis d'apporter certaines réponses aux hypothèses en suspens des modèles multi-échelles. Par exemple, en caractérisant finement le réseau de mèches de fibres sur quelques images, par des processus d'analyse d'images encore laborieux et qu'il reste à améliorer, nous avons pu décrire le taux, la position, l'orientation et la tortuosité des mèches, les surfaces et le nombre de contacts mèche-mèche, validant par la même occasion l'un des modèles de microstructures les plus utilisés, également utile pour dépouiller les essais d'extraction. Ces derniers ont aussi souligné l'influence de paramètres microstructuraux (taux de fibres) et micro-mécaniques (vitesse d'extraction et contrainte de confinement) sur les mécanismes d'écoulement locaux dans les suspensions concentrées de fibres : les systèmes modèles concentrés étudiés présentent des micro-mécanismes qui ne présentent pas de seuil viscoplastique, essentiellement visqueux et non-linéaires, qui semblent sensibles à la pression interstitielle de fluide, qui sont étroitement liés au nombre de coordination des mèches et qui montrent que les interactions hydrodynamiques entre fluide et mèches ne peuvent pas être négligés. De là, un modèle d'extraction a été proposé, conduisant à la formulation d'une loi de contact entre mèches. Plusieurs perspectives sont envisageables autour de la problématique : formulation d'un modèle d'interaction fluide-mèche adaptés aux fluides suspensifs non-newtoniens, réalisation d'autres expériences sur d'autres systèmes modèles ou industriels (pour analyser par exemple l'effet de l'ensimage, de l'orientation des mèches, des charges. . .), introduction du modèle de contact dans les modèles multi-échelles et comparaison avec comportement rhéologique macroscopique réel (travail en cours sur systèmes modèles avec le nouveau rhéomètre). . .

D'une manière plus générale, à l'issue de ce travail, il serait intéressant, à l'avenir, pour aller plus loin sur la compréhension et la modélisation de la relation microstructures / micro-mécanismes / rhéologie et réactivité macroscopiques dans ces matériaux, de coupler entre elles (i) techniques rhéométriques macro. et microscopiques, telles que celles développées et utilisées dans ce travail, (ii) techniques de mesures de réactivité et de retrait macro et microscopiques, telles que par exemple les systèmes PVTX développé au LTN pour l'échelle macro, la DSC et la dilatométrie par exemple pour l'échelle micro, et (iii) techniques d'imagerie 3D et d'analyse de microstructures telle que la microtomographie à rayons X utilisée dans cette étude.



Bibliographie

- Abrams, L., and J. Castro, Predicting molding forces during sheet molding compound (SMC) compression molding. i : Model development, *Polymer Composites*, 24, 291–303, 2003.
- Advani, S., *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing, Composite Materials Series*, vol. 10, Elsevier, 1994.
- Advani, S., and C. Tucker, A numerical simulation of short fiber orientation in compression molding, *Polymer Composites*, 11(3), 164–173, 1990a.
- Advani, S. G., and C. L. Tucker, The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites, *J. Rheol.*, 3(8), 751–784, 1987.
- Advani, S. G., and C. L. Tucker, Closure approximations for three-dimensional structure tensors, *Journal of Rheology*, 34, 367–386, 1990b.
- Alkhagen, M., and S. Toll, Micromechanics of a compressed fiber mass, *J. Appl. Mech.*, 74, 723–731, 2007.
- Ammar, A., D. Ryckelynck, F. Chinesta, and R. Keuning, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 134, 136, 2006.
- Atkins, K., *Sheet Molding Compounds : Science and Technology*, chap. 4, pp. 49–78, Hanser, 1993.
- Aubry, J., Hexmc – bridging the gap between prepreg and smc, *Reinforced Plastics*, 45(6), 38 – 40, doi : DOI:10.1016/S0034-3617(01)80207-1, 2001.
- Auriault, J.-L., P. Royer, and C. Geindreau, Anisotropic filtration law for power-law fluids, *International Journal of Engineering Science*, 40(10), 1151–1163, 2002.
- Ausias, G., J. F. Agassant, and M. Vincent, Rheology of short glass fiber reinforced polypropylene, *J. Rheol.*, 36(4), 525–542, 1992.
- Ausias, G., X. Fan, and R. Tanner, Direct simulation for concentrated fibre suspensions in transient and steady state shear flows, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 135, 46–57, 2006.
- Badel, P., E. Vidal-Salle, E. Maire, and P. Boisse, Simulation and tomography analysis of textile composite reinforcement deformation at the mesoscopic scale, *Compos. Sci. Technol.*, 68, 2433–2440, 2008.
- Balberg, I., C. Anderson, S. Alexander, and N. Wagner, Excluded volume and its relation to the onset of percolation, *Physical Review B*, 30(7), 3933–3943, 1984.
- Bartus, E., and C. Kroekel, *Appl Polym Symp*, 15, 113, 1970.

- Barone, M., and D. Caulk, The effect of deformation and thermoset cure on heat conduction in a chopped-fiber reinforced polyester during compression molding, *Int. J. Heat Mass Transfer*, *22*(7), 1021–1031, 1979.
- Barone, M., and D. Caulk, Kinematics of flow in sheet molding compound, *Polymer composites*, *6*(2), 105–109, 1985.
- Barone, M., and T. Osswald, Boundary integral equations for analyzing the flow of a chopped fiber reinforced polymer compound in compression molding, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *26*, 185–206, 1987.
- Barone, M., and T. Osswald, A boundary element analysis of flow in sheet molding compound, *Polymer composites*, *9*(2), 158–164, 1988.
- Barone, M. R., and D. A. Caulk, A model for the flow of a chopped fiber reinforced polymer compound in compression molding, *J. Appl. Mech.*, *53*(191), 361–370, 1986.
- Baruchel, J., J.-Y. Buffiere, P. Cloetens, M. Di Michiel, E. Ferrie, W. Ludwig, E. Maire, and L. Salvo, Advances in synchrotron radiation microtomography, *Scripta Mater.*, *55*, 41–46, 2006.
- Batchelor, G., The stress system in a suspension of force-free particles, *J. Fluid Mech.*, *41*, 545–570, 1970a.
- Batchelor, G. K., Slender-body theory for particles of arbitrary cross-section in stokes flow, *J. Fluid Mech.*, *44*(3), 419–440, 1970b.
- Batchelor, G. K., The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion, *J. Fluid Mech.*, *46*(4), 813–829, 1971.
- Batchelor, G. K., Transport properties of two-phase materials with random structure, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, *6*, 227–255, 1974.
- Bay, S. R., and C. L. Tucker III, Stereological measurement and error estimates for three-dimensional fiber orientation, *Polymer Engineering and Science*, *32*, 240–253, 1992.
- Berglund, L. A., and M. L. Ericson, *Polypropylene : Structure, Blends and Composites*, chap. 5 - Glass mat reinforced polypropylene, J. Karger-Kocsis ed., Chapman and Hall, London, 1995.
- Blanc, R., Etude de l'injection des composites polyesters thermodurcissables, Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1988.
- Blanc, R., J. F. Agassant, and M. Vincent, Injection molding of unsaturated polyester compounds, *Polym. Eng. Sci.*, *32*(19), 1440–1450, 1992.
- Boelher, J. P., *Applications of Tensor Functions in Solids Mechanics*, Springer, New York, 1987.
- Bogner, B., and M. Kallaur, *Sheet Molding Compounds : Science and Technology*, chap. 2, Hanser, 1993.
- Boyard, N., A. Millischer, V. Sobotka, J.-L. Bailleul, and D. Delaunay, Behaviour of a moulded composite part : Modelling of dilatometric curve (constant pressure) or pressure (constant volume) with temperature and conversion degree gradients, *Compos. Sci. Technol.*, *67*, 943–954, 2007.
- Boylan, S., L. M. Abrams, and J. M. Castro, Predicting molding forces during sheet molding compound (SMC) compression molding. II : Effect of SMC composition., *Polymer Composites*, *24*(6), 731–747, 2003.
- Bretherton, F. P., The motion of rigid particles in a shear flow at low reynolds number, *J. Fluid Mech.*, *14*, 284–304, 1962.
- Bulliard, X., V. Michaud, and J. Manson, Low-profile mechanisms in a pvac/polyester blend, *Polymer Engineering & Science*, *46*(3), 303–313, doi :10.1002/pen.20469, 2006.

- Caba, A., A. Loos, and R. Batra, Fiber-fiber interaction in carbon mat thermoplastics, *Compos. Part A*, *38*, 469–483, 2007.
- Cabrera-Rios, M., and J. M. Castro, An economical way of using carbon fibers in sheet molding compound compression molding for automotive applications, *Polymer Composites*, *27*(6), 718–722, doi :10.1002/pc.20257, 2006.
- Cai, H., M. Bashar, and J. Picot, Thermal and mechanical anisotropy in compression molded carbon fiber/resin composites, *Polymer Composites*, *26*(5), 684–688, doi :10.1002/pc.20138, 2005.
- Cara, F., Etude des paramètres du procédé SMC influant sur la qualité des pièces, Ph.D. thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2001.
- Carreau, P., D. DeKee, and M. Daroux, An analysis of the behaviour of polymeric solutions, *Can. J. Chem. Eng.*, *57*, 135–140, 1979.
- Castro, J., and R. Griffith, Sheet molding compound compression-molding flow, *Polym. Eng. Sci.*, *29*(10), 632–638, 1989.
- Castro, J., and R. Griffith, Mathematical modeling of the in-mold coating process, *Polym. Eng. Sci.*, *30*(11), 677–683, 1990.
- Castro, J., and G. Tomlinson, Predicting molding forces in smc compression molding, *Polymer Engineering and Science*, *30*(24), 1568–1573, 1990.
- Castro, J. M., and E. J. Straus, Monitoring cure in sheet molding compound processing, *Polym. Eng. Sci.*, *29*(5), 308–314, 1989.
- Chalencon, F., L. Orgéas, P. Dumont, G. Foray, J. Cavallé, E. Maire, and S. Rolland du Roscoat, Lubricated compression and x-ray microtomography to analyse the rheology of a fibre-reinforced mortar, *Rheol. Acta*, *49*, 765–777, 2010.
- Chen, C. Y., and C. L. Tucker, Mechanical property predictions for fiber/brittle matrix composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *3*, 120–129, 1984.
- Christensen, S., B. Hutchinson, E. Sun, T. Osswald, and B. Davis, Fiber-matrix separation in ribbed SMC and BMC parts, in *Proc. Ann. Tech. Conf. - ANTEC*, edited by ANTEC, pp. 782–787, Soc. of Plastics Engineers, Brookfield, CT, USA, 1997.
- Chung, D. H., and T. H. Kwon, Invariant-based optimal fitting closure approximation for the numerical prediction of flow-induced fiber orientation, *J. Rheology*, *46* (1), 169–194, 2002.
- Cintra, J., and C. Tucker, Orthotropic closure approximations for flow-induced fiber orientation, *J. Rheol.*, *39*(6), 1095–1122, 1995.
- Comte, E., D. Mehri, V. Michaud, and J.-A. Manson, Void formation and transport during SMC manufacturing : Effect of the glass fiber sizing, *Polymer Composites*, *27*, 289–298, 2006.
- Coussot, P., *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials*, Wiley, 2005.
- Coussot, P., and C. Ancey, Rheophysical classification of concentrated suspensions, *Phys. Rev. E*, *59*, 4445–4457, 1999.
- Dana, D., and J. Yu, *Sheet Molding Compounds : Science and Technology*, chap. 6, pp. 117–135, Hanser, 1993.
- Darcy, H., *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, Victor Valmont, Paris, 1856.
- Davis, B., P. Gramann, T. Osswald, and A. Rios, *Compression Molding*, Hanser, Carl Hanser Verlag, Munich, 2003.

- Davis, S., and K. Mcalea, Stamping rheology of glass mat reinforced thermoplastic composites, *Polymer composites*, 11(6), 368–378, 1990.
- Dinh, M. S., and R. C. Armstrong, A rheological equation of state for semiconcentrated fiber suspensions, *J. Rheol.*, 28 (3), 207–227, 1984.
- Djalili-Moghaddam, M., and Toll, A model of short-range interactions in fibre suspensions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 132, 73–83, 2005.
- Djalili-Moghaddam, M., and Toll, Fibre suspension rheology : Effect of concentration, aspect ratio and fibre size, *Rhe*, 45, 315–320, 2006.
- Doghri, I., and L. Tinel, *Comput Meth Appl Mech Eng*, 195, 1387, 2006.
- Doi, M., and S. F. Edwards, Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution, *J. Chemical Society Faraday Transactions II*, 74(2), 918–932, 1978.
- Ducloux, R., M. Vincent, J.-F. Agassant, and A. Poitou, Simulation of compression molding of long-glass-fiber-reinforced thermoplastic sheets, *Polymer composites*, 13(1), 30–37, 1992.
- Dumont, P., Etude numérique de la modélisation biphasique de matériaux hétérogènes, Ph.D. thesis, INPG, Grenoble, France, 2003.
- Dumont, P., S. L. Corre, L. Orgéas, and D. Favier, Predicting the flow induced fibre orientation of highly concentrated suspensions using a micro-macro modelling, in *6th International ESAFORM Conference on Material Forming*, edited by V. Bruscatto, pp. 831–834, Nuova Ipsa Editore, Salerno, 2003a.
- Dumont, P., L. Orgéas, S. Le Corre, and D. Favier, Anisotropic viscous behaviour of sheet molding compounds (SMC) during compression molding, *Int. J. Plasticity*, 19(4), 625–646, 2003b.
- Dumont, P., L. Orgéas, S. Le Corre, L. Orgéas, D. Favier, C. Gaborit, and P. Lory, Finite element implementation of a two-phase model for compression molding of composites, *Euro. J. Comput. Mech.*, 14, 883–900, 2005.
- Dumont, P., L. Orgéas, D. Favier, P. Pizette, and C. Venet, Compression moulding of SMC : In situ experiments, modelling and simulation, *Compos. Part A*, 38, 353–368, 2007a.
- Dumont, P., J.-P. Vassal, L. Orgéas, V. Michaud, D. Favier, and J.-E. Månson, Processing, characterization and rheology of transparent concentrated fibre bundle suspensions, *Rheol. Acta*, 46, 639–651, 2007b.
- Dumont, P. J. J., S. Le Corre, L. Orgéas, and D. Favier, A numerical analysis of the evolution of bundle orientation in concentrated fibre-bundle suspensions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 160, 76–92, 2009.
- Dupret, F., and V. Verleye, *Modelling the Flow of Fiber Suspensions in Narrow Gaps*, pp. 1347–1398, Rheology Series, Elsevier, Amsterdam, 1999.
- Dweib, M. A., and C. M. Ó. Brádaigh, Extensional and shearing flow of a glass-mat-reinforced thermoplastics (GMT) material as a non-newtonian viscous fluid, *Composites Science and Technology*, 59, 1399–1410, 1999.
- Ericsson, K. A., S. Toll, and J.-A. E. Månson, Sliding plate rheometry of planar oriented concentrated fiber suspension, *Rheol. Acta*, 36, 397–405, 1997.
- Fan, X., N. Phan-Thien, and R. Zheng, A direct simulation of fibre suspensions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 74, 113–135, 1998.
- Feraboli, P., E. Peitso, T. Cleveland, P. B. Stickler, and J. C. Halpin, Notched behavior of prepreg-based discontinuous carbon fiber/epoxy systems, *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(3), 289 – 299, doi :DOI:10.1016/j.compositesa.2008.12.012, 2009.

- Feraboli, P., T. Cleveland, M. Ciccu, P. Stickler, and L. DeOto, Defect and damage analysis of advanced discontinuous carbon/epoxy composite materials, *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *41*(7), 888 – 901, doi :DOI:10.1016/j.compositesa.2010.03.002, 2010a.
- Feraboli, P., T. Cleveland, P. Stickler, and J. Halpin, Stochastic laminate analogy for simulating the variability in modulus of discontinuous composite materials, *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *41*(4), 557 – 570, doi :DOI:10.1016/j.compositesa.2010.01.003, 2010b.
- Feuillade, V., A. Bergeret, J.-C. Quantin, and A. Crespy, Relationships between the glass fibre sizing composition and the surface quality of sheet moulding compounds (SMC) body panels, *Compos. Sci. Technol.*, *66*, 115–127, 2006.
- Folgar, F., and C. L. Tucker, Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *3*, 98–118, 1984.
- Folgar, F., C. Tucker, and C. Lee, Simulation of compression molding for fiber-reinforced thermosetting polymers, *J. Eng. for Ind. - Trans. ASME*, *106*, 114–125, 1984.
- Férec, J., M. Heuzey, J. Pérez-Gonzalez, L. de Vargas, G. Ausias, and J.-P. Carreau, Investigation of the rheological properties of short glass fiber-filled polypropylene in extensional flow, *Rhe*, *48*, 59–72, 2009.
- Gallagher, R., and V. Kamath, *Sheet Molding Compounds : Science and Technology*, chap. 3, pp. 27–48, Hanser, 1993.
- Gibson, A., and S. Toll, Mechanics of the squeeze flow of planar fibre suspensions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *82*, 1–24, 1999.
- Gibson, A.-G., and G.-A. Williamson, Shear and extensional flow of reinforced plastics in injection molding. i : Effects of temperature and shear rate with bulk molding compound, *Polym. Eng. Sci.*, *25*(15), 968–979, 1985.
- Goddard, J. D., Tensile stress contribution of flow-oriented slender particles in non-newtonian fluids, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *1*, 1–17, 1976.
- Han, C. D., and D.-S. Lee, Curing behavior of unsaturated polyester resin with mixed initiators, *Journal of Applied Polymer Science*, *34*, 793–813, 1987.
- Hand, G. L., A theory of anisotropic fluids, *J. Fluid Mech.*, *13*, 33–46, 1962.
- Hapuarachchi, T., R. G., M. Fan, H. PJ, and T. Piejs, Fire retardancy of natural fibre reinforced sheet moulding compounds, *Applied Composite Materials*, *14*, 251–264, 2007.
- Hill, *Mathematical Theory of Plasticity*, oxford university press ed., Oxford, U.K., 1950.
- Hinch, E. J., and L. G. Leal, Constitutive equations in suspension mechanics. part 2. approximate forms for a suspension of rigid particles affected by brownian rotations, *J. Fluid Mech.*, *76* (1), 187–208, 1976.
- Iso, Y., C. Cohen, and D. L. Koch, Orientation in simple shear flow of semi-dilute fiber suspensions. 2. highly elastic fluids, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *62*, 135–153, 1996a.
- Iso, Y., D. L. Koch, and C. Cohen, Orientation in simple shear flow of semi-dilute fiber suspensions. 1. weakly elastic fluids, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *62*, 115–134, 1996b.
- Jackson, W., S. Advani, and C. Tucker, *J Compos Mater*, *20*, 539, 1986.
- Jacquinet, P., Préparation et moulage par compression des smc polyesters et phénoliques, *Les Techniques de l'Ingénieur*, (210), 3727, 1988.
- Jeffery, G. B., The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid, *Proc. Roy. Soc. London, (A)* *102*, 161–179, 1922.

- Joung, C. G., N. Phan-Thien, and X. J. Fan, Direct simulation of flexible fibers, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *99*, 1–36, 2001.
- Joung, C. G., N. Phan-Thien, and X. J. Fan, Viscosity of curved fibers in suspension, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *102*, 1–17, 2002.
- Kamal, M., S. Sourour, and M. Ryan, Integrated thermorheological analysis of the cure of thermosets, *SPE Tech. Pap.*, *19*, 187–191, 1973.
- Kenny, J., and M. Opalicki, Processing of short fibre/thermosetting matrix composites, *Composites part A*, *27A*(3), 229–240, 1996.
- Kia, H. (Ed.), *Sheet Molding Compounds - Science and Technology*, Hanser, 1993.
- Kim, J., Y. Shiao, L. Lee, and Y. Im, Compression molding simulation of chopped fiber reinforced polymeric composites in plate-rib type geometry, *Polymer composites*, *13*(2), 97–107, 1992.
- Kim, K., and Y.-T. Im, Experimental study on physical properties of compression molded smc parts under plane strain condition, *Composite Structures*, *35*(2), 131–41, 1996.
- Kim, K.-T., J.-H. Jeong, and Y.-T. Im, Effect of molding parameters on compression molded sheet molding compounds parts, *Journal of Material Processing Technology*, *67*, 105–111, 1997.
- Kim, S., and Y. Im, Three-dimensional thermo-viscoplastic analysis of compression molding of sheet molding compounds with fiber volume fraction prediction, *J. Mater. Process. Technol.*, *63*, 631–636, 1997.
- Kinkelaar, M., S. Muzumdar, and L. J. Lee, Dilatometric study of low profile unsaturated polyester resins, *Polymer Engineering & Science*, *35*(10), 823–836, doi :10.1002/pen.760351005, 1995.
- Koch, D. L., A model for orientational diffusion in fiber suspensions, *Phys. Fluids*, *7* (8), 2086–2088, 1995.
- Koch, D. L., and E. S. G. Shaqfeh, The average rotation rate of a fiber in the linear flow of a semidilute suspension, *Phys. Fluids A*, *2*(12), 2093–2102, 1990.
- Komori, T., and M. Itoh, A modified theory of the fiber contact in general fiber assemblies, *Textile Res J*, *64*, 519–528, 1994.
- Komori, T., and K. Makishima, Numbers of fiber-to-fiber contacts in general fiber assemblies, *Textile Res J*, *47*, 13–17, 1977.
- Kotsikos, G., and A. G. Gibson, Investigation of the squeeze flow behaviour of sheet moulding compounds (SMC), *Compos. Part A*, *29*(12), 1569–1577, 1998.
- Kumar, R. N., L. M. Wei, H. D. Rozman, and A. Abusamah, Fire resistant sheet moulding composites from hybrid reinforcements of oil palm-fibres and glass fibre, *International Journal of Polymeric Materials*, *37*(1-2), 43–52, doi :10.1080/00914039708031476, 1997.
- Lafranche, E., S. Menio, M.-L. Guegan, and P. Krawczak, Étude expérimentale des mécanismes d'écoulement dans le moulage par injection des bmc, *Rev. Compos. Matér. Avancés*, *12*, 461–475, 2002.
- Lamond, T., *Sheet Molding Compounds : Science and Technology*, chap. 6, pp. 95–114, Hanser, 1993.
- Latil, P., L. Orgéas, C. Geindreau, P. J. J. Dumont, and S. Rolland du Roscoat, Towards the 3d in situ characterisation of deformation micro-mechanisms within a compressed bundle of fibres, *Compos Sci Technol*, *71*, 480–488, 2011.
- Le, T., P. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, L. Salvo, and E. Boller, X-ray phase contrast microtomography for the analysis of the fibrous microstructure of SMC composites, *Compos. Part A*, *39*, 91–103, 2008.

- Le, T.-H., Rhéologie et microstructures des matériaux composites à matrice polymère therm durcissable chargée minéralement et renforcée par des fibres de verre, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier, 2008.
- Le Corre, S., Etude de la mise en forme par compression des sheet molding compounds (SMC), Phd thesis, University Joseph Fourier, Grenoble, France, 2001.
- Le Corre, S., F. Molette, L. Naudet, and M. Martin, Comportement des fibres de verre pour SMC, *Tech. rep.*, E.N.S. d'Hydraulique et de Mécanique de Grenoble, Grenoble, France, 2001.
- Le Corre, S., L. Orgéas, D. Favier, A. Tourabi, A. Maazouz, and C. Venet, Shear and compression behaviour of sheet molding compounds, *Compos. Sci. Technol.*, *62*(4), 571–577, 2002.
- Le Corre, S., D. Caillerie, L. Orgéas, and D. Favier, Behavior of a net of fibers linked by viscous interactions : Theory and mechanical properties, *J. Mech. Phys. Solids*, *52*, 395–421, 2004.
- Le Corre, S., P. Dumont, L. Orgéas, and D. Favier, Rheology of highly concentrated planar fiber suspensions, *J. Rheol.*, *49*, 1029–1058, 2005.
- Lee, C., and C. Tucker, A simulation of nonisothermal compression molding, *Society of Plastics Engineers ANTEC*, pp. 740–742, 1983.
- Lee, C., and C. Tucker, Flow and heat transfer in compression mold filling, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.*, *24*(3), 245–264, 1987.
- Lee, C. C., F. Folgar, and C. L. Tucker, Simulation of compression molding for fiber-reinforced thermosetting polymers, *Polymer Composites*, *106*, 114–125, 1984.
- Lee, L., Curing of compression molded sheet molding compound, *Polymer Engineering and Science*, *21*(8), 483–492, 1981.
- Lee, L. J., L. F. Marker, and R. M. Griffith, The rheology and mold flow of polyester sheet molding compound, *Polymer Composites*, *2*(4), 209–218, 1981.
- Lem, K., and C. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, *28*, 3185, 1983.
- Leterrier, Y., and C. G'Sell, Multilayer plug flow modeling of the fast stamping process for a polypropylene/glass fiber composite, *Polymer Composites*, *17*(2), 231–240, 1996.
- Lin, C.-M., and C.-I. Weng, Simulation of compression molding for sheet molding compound considering the anisotropic effect, *Polymer Composites*, *20*(1), 98–113, 1999.
- Lin, C.-M., C.-I. Weng, and C.-T. Ho, Anisotropy in sheet molding compounds during compression molding, *Polymer composites*, *18*(5), 613–622, 1997.
- Lipscomb, G. G., M. M. Denn, D. U. Hur, and D. V. Boger, The flow of fiber suspensions in complex geometries, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *26*, 297–325, 1988.
- Loix, F., L. Orgéas, C. Geindreau, P. Badel, P. Boisse, and J.-F. Bloch, *Compos Sci Technol*, *69*, 612, 2009.
- Londono-Hurtado, A., J. Hernandez-Ortiz, and T. Osswald, *Polym Compos*, *28*, 451, 2007.
- Lu, J., and R. P. Wool, Additive toughening effects on new bio-based thermosetting resins from plant oils, *Composites Science and Technology*, *68*(3-4), 1025 – 1033, doi :DOI:10.1016/j.compscitech.2007.07.009, 2008.
- Lu, J., S. Khot, and R. Wool, New sheet molding compound resins from soybean oil. i. synthesis and characterization, *Polym Eng Sci*, *46*, 71–80, 2005.
- Lucas, J. C., J. Borrajo, and R. J. J. Williams, Cure of unsaturated polyester resins : 2. Influence of low-profile additives and fillers on the polymerization reaction, mechanical properties and surface rugosities, *Polymer*, *34*(9), 1886–1890, 1993.

- Mackaplow, M. B., and E. S. G. Shaqfeh, A numerical study of the rheological properties of suspensions of rigid, non-brownian fibres, *J. Fluid Mech.*, *329*, 155–186, 1996.
- Malik, M., V. Choudhary, and I. . K. Varma, *J Macro Sci, C40*, 139, 2000.
- Marjavaara, B. D., S. Ebermark, and T. S. Lundströ, *Mech Compos Mater*, *45*, 503, 2009.
- Marker, L., and B. Ford, Flow and curing behavior of smc during molding, *Modern plastics*, pp. 64–68, 1977.
- McConnell, V. P., New recipes for smc innovation, *Reinforced Plastics*, *52*(8), 34 – 39, doi :DOI:10.1016/S0034-3617(08)70309-6, 2008.
- Mehta, G., A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, Effect of novel sizing on the mechanical and morphological characteristics of natural fiber reinforced unsaturated polyester resin based bio-composites, *J. Polym. Environ.*, *13*, 169, 2005.
- Mehta, G., A. K. Mohanty, L. T. Drzal, D.-P. Kamdem, and M. Misra, Effect of accelerated weathering on biocomposites processed by smc and compression molding, *Journal of Polymer and Environment*, 2006.
- Mei, T., and M. Piggott, Mesostructure development during molding of sheet molding compounds, *Polymer composites*, *17*(4), 548–555, 1996.
- Merhi, D., V. Michaud, E. Comte, and J.-A. E. Månson, Predicting sizing dependent bending rigidity of glass fibre bundles in sheet moulding compounds, *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *37*(10), 1773 – 1786, doi :DOI:10.1016/j.compositesa.2005.09.011, 2006.
- Meyssonier, J., P. Duval, O. Gagliardini, and A. Philip, *Constitutive Modelling and Flow Simulation of Anisotropic Polar Ice*, vol. Continuum mechanics and applications in geophysics and the environment, Springer, 2001.
- Michaeli, W., M. Mahlke, T. Osswald, and M. Nolke, Simulation of the flow in SMC, *Kunststoffe German Plastics*, *80*(6), 31–33, 1990a.
- Michaeli, W., O. Specker, and T. Osswald, Simulation of compression molding and part performance - an integrated approach, *Proceedings of the 45th SPI conference*, 1990b.
- Michaud, V., and A. Mortensen, Infiltration processing of fibre reinforced composites : Governing phenomena, *Compos. Part A*, *32*, 981–996, 2001.
- Michaud, V., R. Törnqvist, and J.-A. E. Månson, Impregnation of compressible fiber mats with a thermoplastic resin, part II : Experiments, *J. Compos. Mater.*, *35*(13), 1174–1200, 2001.
- Ménio, S., Optimisation du moulage par injection des composites bmc : relations écoulement/structure/état de surface, Ph.D. thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2000.
- Mussig, J., M. Schmehl, H.-B. von Buttlar, U. Schonfeld, and K. Arndt, Exterior components based on renewable resources produced with smc technology considering a bus component as example, *Industrial Crops and Products*, *24-2*, 132–145, 2006.
- Odenberger, P., H. Andersson, and T. Lundström, Experimental flow-front visualisation in compression moulding of SMC, *Composites : Part A*, *35*, 1125–1134, 2004.
- Olsson, N., T. Lündström, and K. Olofsson, *Plast Rub Compos*, *38*, 426, 2009.
- Orgéas, L., and P. Dumont, *The Wiley Encyclopédia of Composites*, chap. Sheet Molding Compounds, Wiley, 2011.

- Orgéas, L., S. Le Corre, P. Dumont, D. Favier, and A. Tourabi, Influence of fibre volume fraction and mechanical loading on the flow behaviour of sheet molding compounds (SMC), in *Proc. 4th Int. ESAFORM Conf. On Mater. Forming*, edited by A. M. Habraken, pp. 131–134, ESAFORM, Liège, Belgium, 2001.
- Orgéas, L., Z. Idris, C. Geindreau, J.-F. Bloch, and J.-L. Auriault, Modelling the flow of power-law fluids through anisotropic porous media at low pore Reynolds number, *Chem. Eng. Sci.*, *61*, 4490–4502, 2006.
- Orgéas, L., C. Geindreau, J.-L. Auriault, and J.-F. Bloch, Upscaling the flow of generalised Newtonian fluids through anisotropic porous media, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *145*, 15–29, 2007.
- Orgéas, L., P. Dumont, T. Le, and D. Favier, Lubricated compression of BMC, a concentrated and fibre reinforced granular polymer suspension, *Rheol. Acta*, *47*, 677–688, 2008.
- Osswald, T., and S.-C. Tseng, *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing, Composites Materials Series*, vol. 10, chap. 10 - "Compression Molding", pp. 361–413, Elsevier, 1994.
- Osswald, T. A., A finite element analysis of the thermomechanical behavior of fiber reinforced composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, *4*, 173, 1991.
- Owen, M.-J., and K. Whybrew, Fibre orientation and mechanical properties in polyester dough moulding compounds, *Plastics and Rubber*, *1(6)*, 231–238, 1976.
- Palmer, J., L. Savage, O. Ghita, and K. Evans, Sheet moulding compound (smc) from carbon fibre recyclate, *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *41(9)*, 1232 – 1237, doi : DOI:10.1016/j.compositesa.2010.05.005, special Issue on 10th Deformation & Fracture of Composites Conference : Interfacial interactions in composites and other applications, 2010.
- Pan, N., A modified analysis of the microstructural characteristics of general fiber assemblies., *Textile Res J*, *63*, 336–345, 1993.
- Pattison, V., R. Hindersinn, and W. Schwartz, *J. Appl. Polym. Sci.*, *18*, 2763, 1974.
- Pattison, V. A., R. R. Hindersinn, and W. T. Schwartz, Mechanism of low-profile behavior in single-phase unsaturated polyester systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, *19*, 3045–3050, 1975.
- Petrich, M. P., and D. L. Koch, Interactions between contacting fibers, *Phys. Fluids*, *10(8)*, 2111–2113, 1998.
- Petrich, M. P., D. L. Koch, and C. Cohen, An experimental determination of the stress-microstructure relationship in semi-concentrated fiber suspensions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *95*, 101–133, 2000.
- Petrie, C. J. S., The rheology of fibre suspensions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *87*, 369–402, 1999.
- Phan-Thien, N., and A. L. Graham, A new constitutive model for fibre suspensions : Flow past a sphere, *Rheol. Acta*, *30(1)*, 44–57, 1991.
- Phan-Thien, N., X. J. Fan, R. I. Tanner, and R. Zheng, Folgar-tucker constant for a fibre suspension in a Newtonian fluid, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *103*, 251–260, 2002.
- Rabinovich, M., K. Olsavsky, B. Leach, M. Cabrera-Rios, and J. Castro, Sheet molding compounds characterization using spiral flow, *J. Appl. Polym. Sci.*, *109*, 2465–2471, 2008.
- Rahnama, M., D. L. Koch, and C. Cohen, Observations of fiber orientation in suspensions subjected to planar extensional flows, *Phys. Fluids*, *7 (8)*, 1811–1817, 1995.
- Ramis, X., and J. M. Salla, Effect of the inhibitor on the curing of an unsaturated polyester resin, *Polymer*, *36(18)*, 3511 – 3521, doi :DOI:10.1016/0032-3861(95)92023-8, 1995.

- Ranganathan, S., and S. G. Advani, Fiber-fiber interactions in homogeneous flows of non-dilute suspensions, *J. Rheol.*, *35*, 1499–1522, 1991.
- Ray, D., and J. Rout, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, chap. 9 - Thermoset Biocomposites, 2005.
- Rolland du Roscoat, S., M. Decain, X. Thibault, C. Geindreau, and J.-F. Bloch, Estimation of microstructural properties from synchrotron x-ray microtomography and determination of the REV in paper materials, *Acta Mater.*, *55*, 2841–2850, 2007.
- Ross, L., S. Hardebeck, and M. Bachmann, in *Proc of 43rd Ann SPI Conf*, 1988.
- Sandstrom, C., and C. Tucker, A theory for concentrated fiber suspensions with strong fiber-fiber interaction, *Makromol Chem, Macromol Symp*, *68*, 291–300, 1993.
- Sepehr, M., G. Ausias, and J.-P. Carreau, Rheological properties of short fiber filled polypropylene in transient shear flow, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *123*, 19–32, 2004.
- Servais, C., A. Luciani, and J.-A. E. Månson, Fiber-fiber interaction in concentrated suspensions : Dispersed fiber bundles., *J. Rheol.*, *43*(4), 1005–1018, 1999a.
- Servais, C., J.-A. E. Manson, and S. Toll, Fiber-fiber interaction in concentrated suspensions : Disperse fibers., *Journal of Rheology*, *43*(4), 991–1004, 1999b.
- Servais, C., A. Luciani, and J.-A. E. Månson, Squeeze flow of concentrated long fibre suspensions : experiments and model, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *104*, 165–184, 2002.
- Shaqfeh, E. S. G., and G. Fredrickson, The hydrodynamic stress in a suspension of rods, *Phys. Fluids*, *2*(1), 7–24, 1990.
- Shaqfeh, E. S. G., and D. Koch, Orientational dispersion of fibers in extensional flows, *Physics of Fluids*, *2*(7), 1077–1093, 1990.
- Silva-Nieto, R., and B. Fisher, Rheological characterization of unsaturated polyester resin sheet molding compound, *Polym. Eng. Sci.*, *21*(8), 499–506, 1981.
- Silva-Nieto, R., B. Fisher, and A. Birley, Predicting mold flow for unsaturated polyester resin sheet molding compound, *Polymer composites*, *1*(1), 14–23, 1980.
- Souloumiac, B., and M. Vincent, Steady shear viscosity of short fibre suspensions in thermoplastics, *Rheol. Acta*, *37*, 289–298, 1998.
- Speelman, D., *Sheet Molding Compounds : Science and Technology*, chap. 5, pp. 79–94, Hanser, 1993.
- Stevenson, J. F., Free radical polymerization models for simulating reactive processing, *Polymer Engineering and Science*, *26*(11), 746–759, 1986.
- Sundararajakumar, R. R., and D. L. Koch, Structure and properties of sheared fiber suspensions with mechanical contacts, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *73*, 205–239, 1997.
- Switzer, L. H., and D. J. Klingenberg, Rheology of sheared flexible fiber suspensions via fiber-level simulations, *J. Rheol.*, *47*(3), 759–778, 2003.
- Switzer, L. H., and D. J. Klingenberg, Flocculation in simulations of sheared fiber suspensions, *Int. J. Multiphase Flow*, *30*, 67–87, 2004.
- Teyssier, S., X. Brancaz, S. Bres, G. Peix, B. Ohl, and G. Merle, Analyse globale de l'orientation dans un BMC et relation avec les propriétés mécaniques, *Rev. Compos. Mater. Avancés*, *13*, 15–39, 2003a.

- Teyssier, S., S. Bres, B. Ohl, and G. Merle, Global analysis of orientation in BMC and relation with mechanical properties, in *Proc. Of ICCM-14*, edited by SME, pp. 1–9, SME, San Diego, USA, 2003b.
- Thomasset, J., P. Carreau, B. Sanschagrín, and G. Ausias, Rheological properties of long glass fibre filled polypropylene, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *125*, 25–34, 2005.
- Thomasson, J. L., and M. A. Vlug, Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene : 1. tensile and flexural modulus, *Composites : Part A*, *27A*, 477–484, 1996.
- Toll, S., Note : On the tube model for fiber suspensions, *J. Rheol.*, *37*(1), 123–125, 1993.
- Toll, S., Packing mechanics of fiber reinforcements, *Polym. Eng. Sci.*, *38*, 1337–1350, 1998.
- Toll, S., and J.-A. E. Månson, Dynamics of a planar concentrated suspension with non-hydrodynamic interaction, *J. Rheol.*, *38*(4), 985–997, 1994.
- Tseng, S.-G., and T. Osswald, Predicting shrinkage and warpage of thin compression molded fiber reinforced thermoset parts, *S.A.M.P.E. quarterly*, *24*(4), 40–48, 1993.
- Twu, J., R. Hill, T. Wang, and L. Lee, Numerical simulation of non-isothermal smc (sheet molding compound) molding, *Polymer composites*, *14*(6), 503–514, 1993.
- Van Voorn, B., H. Smit, R. Sinke, and B. de Klerk, Natural fibre reinforced sheet moulding compound, *Compos Part A*, *32*, 1271, 2001.
- Van Wyk, C., Note on the compressibility of wool, *J Text Inst*, *37*, 285–292, 1946.
- Vassal, J.-P., Contribution à la modélisation des propriétés physiques et rhéologiques des milieux fibreux application à la mise en forme et aux propriétés thermiques des matériaux composites à fibres courtes, Ph.D. thesis, Université de Grenoble (Grenoble INP), France, 2007.
- Vassal, J.-P., L. Orgéas, and D. Favier, Modelling microstructure effects on the conduction in fibrous materials with fibre-fibre interfacial barriers, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, *16*, 035,007, 2008c.
- Woods, J. K., P. D. M. Spelt, P. D. Lee, T. Selerland, and C. J. Lawrence, Creeping flows of power-law fluids through periodic arrays of elliptical cylinders, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, *111*, 211–228, 2003.
- Wool, R. P., and X. S. Sun, *Bio-based polymers and composites*, Elsevier, 2005.
- Xu, J., J. Kim, T. Ho, and L. Lee, Compression molding of sheet molding compounds in plate-rib type geometry, *Polymer composites*, *14*(1), 51–58, 1993.
- Yamane, Y., Y. Kaneda, and M. Doi, The effect of interaction of rodlike particles in semi-dilute suspensions under shear flow, *J. Phys. Soc. of Japan*, *64*(9), 3265–3274, 1995.
- Yasuda, K., R. Armstrong, and R. Cohen, Shear-flow properties of concentrated-solutions of linear and star branched polystyrenes, *Rheol. Acta*, *20*, 163–178, 1981.
- Yasuda, K., N. Mori, and K. Nakamura, A new visualization technique for short fibers in a slit flow of fiber suspensions, *Int. J. Eng. Sc.*, *40*, 1037–1052, 2002.
- Zhang, Z., and S. Zhu, Microvoids in unsaturated polyester resins containing poly(vinyl acetate) and composites with calcium carbonate and glass fibers, *Polymer*, *41*, 3861–3870, 2000.

Résumé

Rhéologie des suspensions concentrées de fibres : application à la mise en forme des matériaux composites

Cette étude porte sur la mise en forme des matériaux composites renforcés par des fibres ou des mèches de fibres courtes tels que les SMC ou les BMC. Un travail expérimental a dans un premier temps été réalisé à l'échelle macroscopique. Ce travail a permis de mettre au point un rhéomètre de compression lubrifiée ainsi que des méthodes d'essais et de dépouillement. Ceci permet de mieux caractériser la rhéologie des compounds SMC et BMC en traitant les problématiques de leur compressibilité et des frottements éventuels entre les parois du rhéomètre et la matière déformée. Un travail numérique a ensuite permis de simuler la mise en forme d'un BMC après l'identification des paramètres d'un modèle rhéologique simple à partir des données expérimentales obtenues sur le rhéomètre. Enfin, un travail expérimental à l'échelle microscopique a permis d'une part de caractériser finement les microstructures de SMC modèles à partir de microtomographies à rayons X, et d'autre part de caractériser et de modéliser par le biais d'essais d'extraction de fibres les interactions entre les mèches formant le renfort fibreux de ces matériaux.

Mot clés : *composites à fibres courtes, suspensions de fibres ou de mèches concentrées, SMC, BMC, rhéologie, frottements, compressibilité, caractérisation expérimentale, microtomographie à rayons X, microstructure, extraction, squelettisation, individualisation*

Abstract

Rheology of concentrated fibre suspensions: Application to polymer composite forming

This study focuses on the processing of composite materials reinforced with short fibres or fibres bundles such as SMC or BMC. Firstly, an experimental work was carried-out at the macroscopic scale. This work led to the development of a lubricated compression rheometer and associated analysis methods to better characterize the rheology of SMC and BMC compounds, by accounting for the compressibility of compounds and the possible friction between the rheometer wall and the flowing composite. Numerical simulation was then achieved in order to simulate the forming of a BMC. For that purpose, the constitutive parameters of a simple tensorial rheological model were determined from experimental data obtained with the rheometer. Finally, an experimental work at the microscopic level allowed (i) the microstructures of SMC models from X-ray microtomography micrographs and (ii) fibre pull-out experiment to be characterized, and the interaction mechanisms between the fiber bundles forming the fiber reinforcement of these materials to be modelled.

Keywords: *Short fiber composites, concentrated fiber or fiber bundles suspensions, SMC, BMC, rheology, friction, compressibility, experimental characterization, X-ray microtomography, microstructure, pull-out, skeletonization, individualisation*