# Etude de la consolidation interpli de stratifiés thermoplastiques PEKK/fibres de carbone en conditions de basse pression

Florence Saffar

▶ **To cite this version:**

Florence Saffar. Etude de la consolidation interpli de stratifiés thermoplastiques PEKK/fibres de carbone en conditions de basse pression. Matériaux. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2019. Français. NNT : 2019MTLD0008 . tel-02493910

**HAL Id: tel-02493910**
**https://theses.hal.science/tel-02493910**

Submitted on 28 Feb 2020

**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.

IMT Lille Douai
École Mines-Télécom
IMT-Université de Lille

ONERA
THE FRENCH AEROSPACE LAB

Université de Lille

# THÈSE

présentée en vue d'obtenir le grade de

# DOCTEUR

en

Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

par

**Florence SAFFAR**

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE DELIVRÉ PAR IMT LILLE DOUAI**

# ETUDE DE LA CONSOLIDATION INTERPLI DE STRATIFIES THERMOPLASTIQUES PEKK/FIBRES DE CARBONE EN CONDITIONS DE BASSE PRESSION

Soutenance réalisée le 20 novembre 2019 devant le jury d'examen

| | | |
|---|---|---|
| Rapporteur | **Gérard BERNHART** | Professeur IMT Mines Albi-Carmaux |
| Rapporteur | **Didier DELAUNAY** | Directeur de recherche CNRS émérite<br>Université de Nantes |
| Présidente de jury | **Colette LACABANNE** | Professeur CIRIMAT- Université Toulouse Paul Sabatier |
| Membre | **Pierre BEAUCHENE** | Ingénieur de Recherche - ONERA |
| Directeur de thèse | **Chung-Hae PARK** | Professeur IMT Lille-Douai |
| Invité | **Christophe PARIS** | Ingénieur de Recherche – Airbus Opérations |
| Invité | **Camille SONNENFELD** | Ingénieur de Recherche |

Laboratoire d'accueil
Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique de IMT Lille Douai
Département Matériaux et Structures, ONERA
Ecole Doctorale SMRE 104 (U. Lille, U. Artois, ULCO, UPHF, Centrale Lille, Chimie Lille, IMT Lille Douai)

# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les différents membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, et plus précisément Didier Delaunay et Gérard Bernhart pour avoir pris le temps de rapporter mes travaux et Colette Lacabanne pour avoir accepté de présider ce jury. Je souhaite également remercier Christophe Paris avec qui j'ai pu discuter à de nombreuses reprises au cours de cette thèse et qui a toujours été très enthousiaste sur ces différents travaux. Ils ont tous les quatre répondu présents pour ma soutenance et j'ai beaucoup apprécié les différents échanges que nous avons pu avoir à ce moment.

Je remercie également mon directeur de thèse Chung-Hae Park qui a toujours su me conseiller sur l'orientation à prendre pendant cette thèse. Ta motivation et ta bienveillance m'ont permis de ne pas trop me perdre en chemin, et de toujours essayer d'aller un peu plus loin.

Un très, très grand merci à mes deux encadrants de l'ONERA : Camille Sonnenfeld et Pierre Beauchêne.
Camille, je te remercie de m'avoir permis de faire mon stage et ma thèse au sein de l'Onera mais aussi d'avoir pris le temps de m'épauler et de me former. J'ai vraiment beaucoup apprécié le fait de travailler avec toi : un sentiment de travail en équipe (tellement précieux pendant la thèse) a pu s'installer grâce à tes encouragements. Je te remercie également d'avoir pris le temps de relire mon manuscrit et de me conseiller pour la soutenance, même après ton départ.
Pierre, je te remercie pour ton aide plus que précieuse durant ces trois années. Malgré ton emploi du temps très chargé, tu as toujours pris le temps de discuter avec moi des sujets variés abordés au cours de cette thèse, et toujours avec bonne humeur. Ton aide a été particulièrement cruciale lors de la dernière ligne droite où tu as été d'un soutien sans faille. C'est en mettant un point final à ces travaux que je me rends compte à quel point j'ai pu progresser grâce à toi : MERCI.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée et formée lors de ces trois années. Anne, Patrick L., Céline, Pascal : merci pour votre grande disponibilité, même quand je venais vous embêter plusieurs fois par jour en cas de manip récalcitrante ou encore inconnue pour moi. Marie-Hélène, grâce à nos discussions, les mystères de la dilato et de l'autoclave me semblent moins grands. Jean-Claude, merci pour ton enthousiasme à partager tes connaissances sur les différentes installations, et surtout merci pour tous tes encouragements ! Patrick C., merci pour ton aide. Grâce à toi, j'ai pu avoir une manip constamment modulable. Enfin Johan, je te remercie de m'avoir conseillée à différentes reprises pour la construction du modèle Comsol.

Merci également à toutes les personnes de MC2 avec qui j'ai moins travaillé mais qui m'ont prise sous leur aile lors des différents congrès, je pense notamment à Myriam, Christian, Antoine, Frédéric, Cédric, Jean-François et Martin. Et en parlant de congrès, je suis bien évidemment obligée de citer ECCM et la très belle ambiance à Athènes avec Laura, Orianne, Jérémy, Cécile et Victor : merci à vous !

Je souhaite remercier l'ensemble du bâtiment E1/unité ETC2 (Jean-Michel, Patrick L., Pierre, Anne, Françoise, Camille S., Camille T., Ludovic, Jean-Claude, Céline, Patrick C., Philippe, Pascal, Marie-Hélène Johan, Aurélie, Bruno, Michel, Jean-François) pour la bonne ambiance présente durant ces trois années, qui a vraiment été un élément motivant pour venir travailler tous les matins : j'espère avoir régulièrement de vos nouvelles.

Je voudrais particulièrement remercier l'équipe des doctorants (Laura, Thibaut, Julie, Louise, Antoine, Virginie, Achraf, …) arrivés plus ou moins tôt dans l'équipe. Grâce à vous, ces trois années ont vraiment été magiques ! Nos nombreuses discussions, pauses thé, parties de 7Wonder et trop rares EscapeGame vont me manquer.

Enfin, je tiens à remercier mes amis et ma famille qui m'ont soutenue pendant ces trois années (même à la soutenance !!), et tout particulièrement mes parents qui m'ont toujours encouragée à faire ce dont j'avais envie, et qui ont tout mis en place pour que ce soit possible.

# TABLE DES MATIERES

**REMERCIEMENTS** ..... **3**

**INTRODUCTION** ..... **9**

**CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART** ..... **13**

**A) Présentation des matériaux thermoplastiques et de leur mise en œuvre** ..... **15**

A.1) Présentation des matériaux thermoplastiques ..... 15

A.1.1) Généralités sur les matrices thermoplastiques ..... 15

A.1.2) Etude des PAEKs ..... 15

A.1.3) Cas du PEKK ..... 16

A.2) Procédés d'élaboration de pièces thermoplastiques ..... 17

**B) Etude des phénomènes de consolidation** ..... **18**

B.1) Le phénomène de mise en contact des plis ..... 18

B.1.1) Modélisation du contact intime ..... 19

B.1.2) Influence des paramètres procédé ..... 21

B.1.3) Etude de la résistance thermique de contact ..... 21

B.2) Le phénomène d'adhésion ..... 24

B.2.1) Définition de l'adhésion et théorie de la reptation ..... 24

B.2.2) Cicatrisation réelle ..... 25

B.2.3) Adhésion dans le cas de polymères semi-cristallins ..... 27

B.3) Etude des phénomènes d'écoulement ..... 27

B.3.1) Généralités et définitions ..... 27

B.3.2) Lois de comportement ..... 28

B.3.3) Influence du réseau fibreux ..... 29

B.3.4) Méthodes expérimentales de mesures de viscosité ..... 30

B.3.5) Etude par essais de type « squeeze flow » ..... 31

B.4) Le phénomène de cristallisation ..... 34

B.4.1) Définitions ..... 34

B.4.2) Structure de la phase cristalline ..... 35

B.4.3) Phénomène de croissance cristalline ..... 35

B.4.4) Influence des paramètres procédé sur la cristallisation ..... 37

B.4.5) Etude cinétique de la cristallisation ..... 38

B.4.6) Influence de la cristallinité sur les propriétés finales du matériau ..... 41

**C) Etude des porosités** ..... **42**

C.1) Estimation et classification des porosités ..... 42

C.2) Causes de porosités ..... 43

C.2.1) Influence de la température ..... 43

C.2.2) Influence de la pression ..... 43

C.3) Phénomènes de réduction des porosités ..... 43

C.4) Conséquences des porosités ..... 44

**Conclusion** ..... **45**

**Bibliographie** ..... **46**

**CHAPITRE 2 : PROPRIETES MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES** ..... **51**

**A) Présentation des pré-imprégnés PEKK/fibres de carbone** ..... **52**

A.1) Critères matériau du domaine aéronautique ..... 52

A.2) Caractérisation de la matrice ..... 53

A.2.1) Analyse thermogravimétrique des pré-imprégnés (ATG) ... 53
A.2.2) Etude des propriétés thermiques de la matrice ... 54
A.2.3) Etude des propriétés thermomécaniques de la matrice (DMA) ... 59
A.3) Caractérisation des pré-imprégnés ... 62
A.3.1) Etudes microscopiques des pré-imprégnés ... 62
A.3.2) Etude profilométrique des pré-imprégnés ... 63
A.2.2) Etude de la dilatation thermique ... 66
A.3.3) Etude de la conductivité thermique transverse des matériaux ... 67
A.4) Conclusion ... 68
**B) Mise en place de systèmes de consolidation hors-autoclave ... 68**
B.1) Système de consolidation sous bâche en étuve ... 69
B.1.1) Présentation du système sous bâche ... 69
B.1.2) Cycles thermiques ... 69
B.2) Système de consolidation sous bâche sur plateau chauffant ... 70
B.2.1) Présentation du système sous bâche ... 71
B.2.2) Instrumentation du système de consolidation ... 72
B.3) Conclusion ... 76
**C) Contrôle qualité des stratifiés ... 76**
C.1) Contrôle par thermographie infrarouge active ... 77
C.2) Observations microscopiques des stratifiés ... 78
C.3) Essais de flexion trois points sur appuis rapprochés ... 78
C.4) Conclusion ... 80
**D) Conclusion ... 81**
**E) Bibliographie ... 82**

**CHAPITRE 3 : APPROCHE THERMIQUE DES PHENOMENES DE CONSOLIDATION ... 83**
**A) Identification de deux principaux phénomènes de consolidation ... 84**
A.1) Conditions d'essais ... 84
A.2) Etude de l'évolution du gradient thermique ... 84
A.3) Etude comparative de l'évolution du gradient thermique et de l'épaisseur ... 86
A.4) Conclusion ... 87
**B) Influence des paramètres procédé sur les phénomènes thermiques ... 87**
B.1) Influence de la vitesse de chauffe ... 87
B.2) Influence de la pression de tirage à vide ... 88
B.3) Influence de l'empilement ... 90
B.3.1) Influence du nombre de plis ... 90
B.3.2) Influence de l'orientation des plis ... 91
B.4) Conclusion ... 91
**C) Influence des paramètres matériaux sur les phénomènes thermiques ... 92**
C.1) Influence de la rugosité de surface ... 92
C.2) Influence du degré initial de cristallinité ... 92
C.3) Conclusion ... 94
**D) Modèle EF 1D : Approche thermique de la mise en contact des plis ... 94**
D.1) Présentation du modèle ... 94
D.1.1) Propriétés matériaux ... 94
D.1.2) Conditions thermiques ... 94
D.1.3) Optimisation des paramètres du modèle ... 96
D.1.4) Conditions de maillage et de résolution ... 97
D.2) Résultats et discussions ... 97

D.2.1) Identification des paramètres ..... 97
D.2.2) Etude de sensibilité du modèle ..... 98
D.2.3) Estimation de l'évaluation du degré de contact intime ..... 98
D.3) Prise en compte de l'exothermie de la cristallisation froide ..... 100
D.3.1) Définition de la loi de cinétique de cristallisation froide ..... 100
D.3.2) Couplage cristallisation et phénomènes thermiques lors de la phase de chauffe ..... 101
D.4) Conclusion ..... 102
**E) Conclusion ..... 103**
**Bibliographie ..... 104**

**CHAPITRE 4 : APPROCHE MECANIQUE DE LA MISE EN CONTACT DES PLIS ..... 105**
**A) Suivi d'évolution d'épaisseur au cours de la consolidation ..... 106**
A.1) Interprétation des variations d'épaisseur ..... 106
A.2) Influence des paramètres matériaux ..... 107
A.2.1) Comparaison des variations d'épaisseur pour les deux matériaux ..... 107
A.2.2) Influence du degré de cristallinité ..... 108
A.3) Influence des paramètres procédé ..... 109
A.4) Conclusion ..... 110
**B) Etude des pertes de charges d'air lors de la consolidation interpli ..... 111**
A.1) Conditions d'essais ..... 111
A.2) Résultats de suivi de consolidation ..... 112
A.3) Contrôle qualité des plaques ..... 114
A.3.1) Contrôle par thermographie infrarouge active ..... 114
A.3.2) Observations microscopiques des plaques ..... 116
A.4) Interprétation et traitement des essais de suivi de débit ..... 117
A.4.1) Identification des phénomènes de consolidation ..... 117
A.4.2) Etude comparative entre les deux matériaux ..... 119
A.5) Conclusion ..... 120
**C) Scenario de mise en contact des plis ..... 120**
C.1) Aplanissement des aspérités par évolution du module d'Young ..... 121
C.1.1) Etude expérimentale de l'évolution des propriétés mécaniques ..... 121
C.1.2) Construction d'un modèle EF 2D de mise en contact des plis ..... 122
C.1.3) Résultats et interprétation du modèle EF 2D de mise en contact des plis ..... 125
C.2) Adhésion lors de la cristallisation froide ..... 126
**D) Conclusion ..... 128**
**Bibliographie ..... 129**

**CHAPITRE 5 : ETUDE DES PHENOMENES D'ECOULEMENT ..... 131**
**A) Définition d'une loi d'écoulement ..... 132**
A.1) Conditions d'essais ..... 132
A.2) Premiers résultats des essais ..... 133
A.3) Conclusion ..... 137
**B) Identification d'une loi de comportement ..... 137**
B.1) Cas d'un fluide newtonien ..... 138
B.2) Cas d'un fluide non newtonien ..... 141
B.3) Conclusion ..... 145
**C) Etude de la déformation de rugosité ..... 145**
**Conclusion ..... 148**
**Bibliographie ..... 149**

**CHAPITRE 6 : PISTES D'AMELIORATION DE L'ELABORATION EN BASSE PRESSION ..... 151**
**A) Influence des paramètres procédés ..... 152**
A.1) Influence de la pression de tirage à vide ..... 152
A.2) Influence des conditions thermiques ..... 153
A.2.1) Influence du palier ..... 153
A.2.2) Influence de la vitesse de refroidissement ..... 163
A.3) Conclusion ..... 165
**B) Influence des paramètres matériau ..... 166**
B.1) Influence de la rugosité et de l'aspect de surface ..... 166
B.2) Influence du taux de porosité ..... 166
B.3) Influence du degré initial de cristallinité ..... 167
B.4) Conclusion ..... 168
**C) Conclusion ..... 169**
**Bibliographie ..... 170**
**DISCUSSION ET PERSPECTIVES ..... 171**
Méthode expérimentale de suivi de consolidation ..... 171
Suivi thermique de la consolidation ..... 171
Suivi de la consolidation par pertes de charges ..... 172
Etude des phénomènes de consolidation ..... 173
Amélioration du contact interpli à Tg et influence du degré de cristallinité ..... 173
Modélisation de la mise en contact des plis ..... 174
Etude de la viscosité de composites unidirectionnels ..... 174
Etude de la qualité finale du stratifié ..... 175
Influence des dimensions du stratifié ..... 175
Influence des paramètres matériau du préimprégné ..... 175
Etude des contraintes résiduelles ..... 176
**Bibliographie ..... 178**
**CONCLUSION GENERALE ..... 179**
**ANNEXE 1 : ETUDE DU GRADIENT THERMIQUE PAR CAMERA INFRAROUGE ..... 183**
**ANNEXE 2 : PROPRIETES THERMIQUES DE L'AIR ..... 187**
**RESUME ..... 190**
**ABSTRACT ..... 190**

# INTRODUCTION

La mobilité de la population mondiale est actuellement en pleine mutation. De plus en plus de personnes sont amenées à se déplacer fréquemment et sur de longues distances. Ainsi le nombre de voyageurs aériens est en constante augmentation, et a dépassé en 2017 les 3,9 milliards. Par ailleurs, de nouvelles législations internationales sont mises en place afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre des différents moyens de transport. Cette croissance du trafic aérien et ces nouvelles réglementations contraignent le milieu aéronautique à augmenter ses cadences de production tout en limitant son impact environnemental.

De nombreuses solutions sont actuellement étudiées afin de répondre à cette double problématique : l'une d'entre elles est l'allègement des structures aéronautiques, qui permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Pour cette raison, les composites, plus légers que les pièces métalliques, suscitent de plus en plus l'intérêt des industriels. Parmi ces matériaux, les composites à matrice thermoplastique offrent, en plus, des avantages en termes de propriétés mécaniques avec notamment des résistances à l'impact ou à la corrosion plus élevées que celles des composites à matrice thermodurcissable. En plus de leurs propriétés mécaniques accrues, ces matériaux offrent des facilités de production. Ils peuvent effectivement être stockés dans des conditions moins exigeantes que les matrices thermodurcissables et leurs temps d'élaboration sont généralement plus courts. Il est également possible de les assembler par soudage ce qui représente un gain de temps en production, et également un moyen de réduire les masses des structures aéronautiques. Enfin, leur potentiel de recyclage en fin de vie constitue l'un des atouts majeurs de ces matériaux.

Cependant leur utilisation reste actuellement limitée en raison de leurs coûts en termes de matière première mais aussi de production. En effet, l'une des principales voies d'élaboration de composites thermoplastiques actuellement employée par le milieu aéronautique est l'autoclave, qui permet de produire des pièces à haute performance. Mais ce système est coûteux aussi bien au niveau de l'investissement initial qu'il représente qu'au niveau des conditions sévères en température et en pression qu'il exige. De plus, son encombrement demeure une problématique pour le milieu industriel, car il limite les cadences de production. Pour ces raisons, de nouvelles voies d'élaboration hors-autoclave, telles que le placement de fibres, sont actuellement envisagées.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à la consolidation de stratifiés thermoplastiques sous bâche (Vacuum Bag Only – VBO). Ce type de système a pour but de travailler à pression réduite, inférieure à 1 bar, et représente un moyen de réduire les coûts et le délai de production. Cependant, la compréhension des phénomènes de consolidation interpli, notamment en basse pression, demeure à ce jour incomplète. Dans ce contexte, l'ONERA a souhaité lancer une thèse afin d'étudier les possibilités de consolidation sous vide de stratifiés thermoplastiques haute performance, et de définir les phénomènes de consolidation primordiaux dans la fabrication de pièces thermoplastiques. En effet, dans le cas de hautes pressions, des phénomènes de consolidation ont déjà été identifiés : mise en contact des plis *(Lee and Springer 1987; Yang and Pitchumani 2001*), cicatrisation des interfaces due à l'interdiffusion moléculaire *(De Gennes 1981*), écoulement de l'ensemble fibres/matrice ou encore cristallisation de la matrice d'après les travaux menés sur la cristallisation des matériaux métalliques (*Avrami 1939; Hillier*

*1965* ; *Nakamura et al. 1972*). Cependant l'influence d'une pression réduite sur ces phénomènes a été peu étudiée dans la littérature. La transposition de ces études à un cas de consolidation sous vide ne peut donc pas être faite directement. Une étude plus précise de la consolidation sous bâche est donc proposée dans cette thèse, et nous nous intéresserons plus particulièrement aux phénomènes de mise en contact et d'écoulement en pression réduite.

Pour réaliser cette étude, deux pré-imprégnés unidirectionnels de PEKK (Poly-Ether-Ketone-Ketone), matrice thermoplastique semi-cristalline haute performance, et de fibres de carbone (taux massique de fibres de 66 %) ont été utilisés. Le choix de tels matériaux a été motivé par la volonté de caractériser une matrice haute performance peu étudiée dans la littérature : le PEKK, qui pourrait au cours des prochaines années compléter voire remplacer le PEEK (Poly-Ether-Ether-Ketone), matrice très largement utilisée dans le milieu aéronautique. En effet, cette matrice offre des propriétés mécaniques accrues par rapport à celles du PEEK (10 % en traction et 20 % en compression), ainsi qu'une température d'utilisation plus élevée. Par ailleurs, l'étude comparative menée sur les deux pré-imprégnés a également pour objectif de définir des paramètres matériaux favorisant la consolidation sous vide de stratifiés.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'état de l'art, afin de rappeler les propriétés matériaux de matrices thermoplastiques haute performance mais surtout de présenter les principaux travaux qui ont déjà été menés sur les phénomènes de consolidation de stratifiés.

Le second chapitre est dédié à la caractérisation des deux pré-imprégnés étudiés. Ce travail permet à la fois d'améliorer la connaissance des propriétés de la matrice PEKK mais également de définir les différences majeures entre les deux pré-imprégnés afin d'identifier celles qui pourraient avoir un impact sur la qualité de la consolidation finale du stratifié. Ce chapitre permet également de décrire les deux principales voies d'élaboration (en étuve et sur plateau chauffant), et leurs instrumentations, développées au cours de cette thèse. Enfin, les méthodes de contrôle santé et essais mécaniques, sélectionnés pour caractériser le niveau de consolidation interpli des pièces, sont également succinctement présentés.

Le troisième chapitre a pour objet l'étude des phénomènes thermiques se déroulant lors de la consolidation sur plateau chauffant de stratifiés. Une présentation des résultats expérimentaux est réalisée. Une évolution de la résistance thermique de contact est ainsi soulignée pour mettre en avant la présence de deux principaux phénomènes de consolidation : l'un à Tg et l'autre à Tm. Une étude de l'influence des paramètres matériaux et procédés sur ces phénomènes thermiques est également menée. Enfin un modèle éléments finis est également proposé pour décrire l'évolution de la résistance thermique de contact des interplis au cours de la consolidation. Ce modèle est ensuite amélioré par un couplage échange thermique – cristallisation de la matrice.

Le quatrième chapitre s'intéresse aux phénomènes « mécaniques » de mise en contact des plis. Deux méthodes expérimentales de suivi de consolidation sont exploitées : l'étude des variations d'épaisseur et celles des suivis de pertes de charges. Ces deux méthodes permettent de suivre la fermeture des canaux interplis par une approche complémentaire à l'approche thermique. Les mêmes phénomènes de consolidation sont identifiés par ces techniques, mais elles mettent également en avant un autre phénomène se déroulant lors de la cristallisation

froide de la matrice. Enfin un modèle éléments finis 2D prenant en compte l'évolution du module d'Young à la Tg est présenté pour décrire la mise en contact des plis.

Le cinquième chapitre s'intéresse aux phénomènes d'écoulement qui se déroulent à la fusion de la matrice. Une présentation des méthodes expérimentales mises au point pour déterminer la viscosité de l'ensemble fibres/matrice pour chacun des matériaux est menée. Par ailleurs, l'identification d'une loi d'écoulement permettant de décrire au mieux le comportement de l'ensemble fibres/matrice est réalisée. Enfin, une estimation du temps de mise en contact des plis est alors réalisée en prenant en compte un matériau, non plus solide, mais visqueux, et en intégrant la loi d'écoulement du matériau.

Le sixième chapitre de cette thèse est consacré à une étude de la qualité des stratifiés en fonction des paramètres procédé et matériau initiaux. L'influence de ces différents paramètres est ainsi évaluée sur les plaques consolidées. Les résultats de cette étude permettent de proposer un cycle d'élaboration avec des conditions en température et en pression moins sévères que celles utilisées classiquement en autoclave, tout en assurant une bonne qualité de la consolidation interpli.

Enfin une partie discussion et perspectives est réalisée. Elle présente des pistes d'amélioration envisagées, en termes de suivi de consolidation ou de paramètres de modèles à prendre en compte. Des perspectives d'études plus larges concernant l'évacuation des porosités et les contraintes résiduelles sont également proposées.

En conclusion les principaux travaux effectués et résultats obtenus ainsi que les principales perspectives de cette thèse sont rappelés.

# CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Ce chapitre a pour objet d'introduire les éléments nécessaires à la compréhension des travaux qui ont été menés au cours de cette thèse. Comme le montre la Figure 1-1, la consolidation et la qualité d'un stratifié dépendent de nombreux paramètres (matériau et procédé) mais également de phénomènes physico-chimiques se déroulant lors de l'élaboration. Ce chapitre expose donc, de manière non exhaustive, les principaux travaux portant sur la consolidation de stratifiés thermoplastiques.

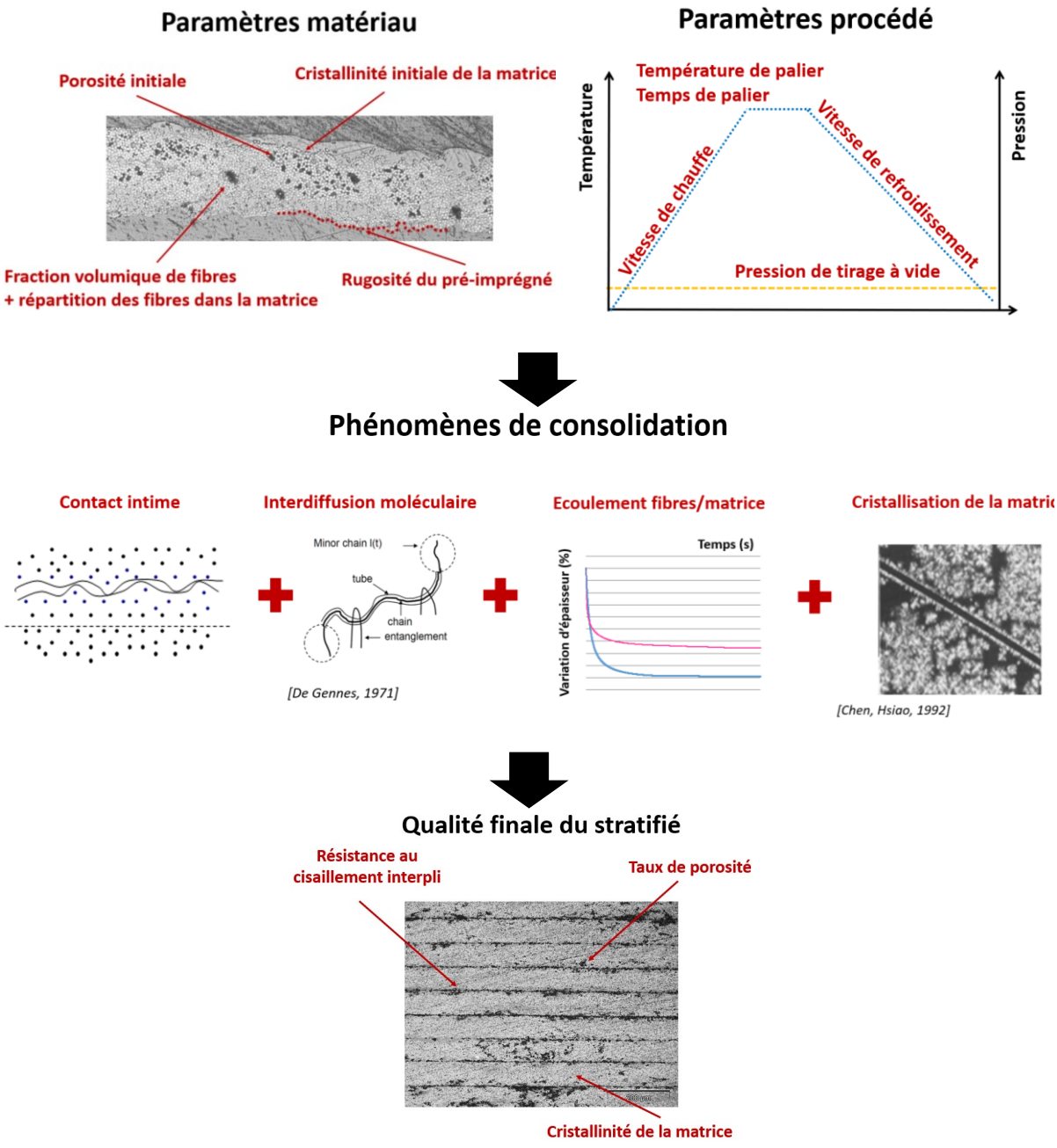



**Figure 1-1 : Elaboration d'un stratifié thermoplastique**

Il se compose d'une introduction aux polymères thermoplastiques et à leur mise en forme, puis présente les différents phénomènes de consolidation en s'intéressant tout particulièrement à la mise en contact des plis, à la cristallisation de la matrice et à la rhéologie d'un ensemble hétérogène de type fibres/matrice. Enfin une brève partie est dédiée à l'évaluation de la qualité finale du matériau, et plus précisément à l'étude des porosités.

**A) Présentation des matériaux thermoplastiques et de leur mise en œuvre ..... 15**
A.1) Présentation des matériaux thermoplastiques ..... 15
A.2) Procédés d'élaboration de pièces thermoplastiques ..... 17
**B) Etude des phénomènes de consolidation ..... 18**
B.1) Le phénomène de mise en contact des plis ..... 18
B.2) Le phénomène d'adhésion ..... 24
B.3) Etude des phénomènes d'écoulement ..... 27
B.4) Le phénomène de cristallisation ..... 34
**C) Etude des porosités ..... 42**
C.1) Estimation et classification des porosités ..... 42
C.2) Causes de porosités ..... 43
C.3) Phénomènes de réduction des porosités ..... 43
C.4) Conséquences des porosités ..... 44
**Conclusion ..... 45**
**Bibliographie ..... 46**

# A) Présentation des matériaux thermoplastiques et de leur mise en œuvre

L'un des freins à l'utilisation des composites est le très grand nombre de paramètres qui influent sur leurs propriétés finales. En effet, la qualité d'un composite dépend à la fois des matériaux initiaux utilisés pour sa production mais aussi du type d'élaboration sélectionné et des conditions procédé choisies (température, pression….). Dans ce paragraphe, nous présentons succinctement les propriétés de la matrice utilisée ainsi que les procédés classiquement employés pour l'élaboration de composites thermoplastiques.

## A.1) Présentation des matériaux thermoplastiques

### *A.1.1) Généralités sur les matrices thermoplastiques*

Les thermoplastiques sont des macromolécules ayant une structure linéaire ou légérement ramifiée non issue d'une polymérisation. Ces molécules sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals, liaisons dipolaires ou encore liaisons hydrogène. Quand ces molécules sont chauffées, leurs mouvements relatifs augmentent et ils se bloquent au cours du refroidissement. Cette propriété leur offre une capacité de recyclage plus élevée que les thermodurcissables. Par ailleurs, leur viscosité à l'état fondu est très élevée par rapport à celle des thermodurcissables, car elle est généralement comprise entre 100 et 1000 Pa.s. A titre de comparaison la viscosité d'un thermodurcissable est de l'ordre de 0,1 – 10 Pa.s [1]–[3]. Dans cette thèse, on se consacrera à l'étude de thermoplastiques destinés à des applications aéronautiques/aérospatiales, i.e. des thermoplastiques à haute performance. Ce type de matrice comprend notamment le PolyPhenylene Sulfide (PPS), le PolyEtherImide (PEI) ou encore la famille des Poly-Aryk-Ether-Ketone (PAEK).

### *A.1.2) Etude des PAEKs*

Les PAEKs sont des thermoplastiques ayant une haute stabilité thermique et hydrothermique. Ce sont des polymères linéaires constitués de groupes aromatiques reliés par des liaisons cétone et/ou éther. Les PAEKs regroupent notamment le Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) et le Poly-Ether-Ketone-Ketone (PEKK) (cf. Tableau 1-1). Les propriétés des PAEKs dépendent de leur stéréochimie. Les PAEKs comprenant des monomères volumineux, i.e plus de liaisons cétone que de liaisons éther ont un mouvement de chaines restreint et donc une température de transition vitreuse (Tg) plus élevée (cf. Figure 1-2et Tableau 1-2). Cette augmentation de la température de transition vitreuse s'accompagne d'une diminution de la cristallinité, ce qui entraine une diminution de la résistance chimique du polymère. Un compromis entre une haute résistance chimique et une haute température de transition vitreuse peut être atteint par copolymérisation ou par mélange de fondus. La plupart des PAEKs ont une viscosité comprise entre 100 et 1500 Pa.s pour des températures comprises entre 370°C et 400°C. Cette valeur est légérement plus élevée que celle des autres thermoplastiques. Ainsi lors de leur utilisation dans la production de composites, il est conseillé de se placer à des températures au dessus de la température de fusion ($T_m$) ou d'ajouter des agents chimiques pour diminuer leur viscosité [1].

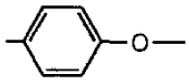
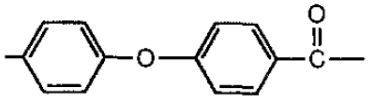
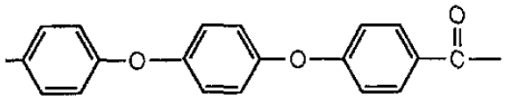
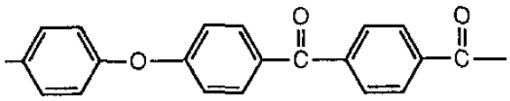
| Structure | Nom | Proportion de fonctions cétone (%) |
|---|---|---|
|  | PPO | 0 |
|  | PEK | 50 |
|  | PEEK | 33 |
|  | PEKK | 67 |

**Tableau 1-1 : Présentation des structures chimiques des principaux PAEKs [2]**

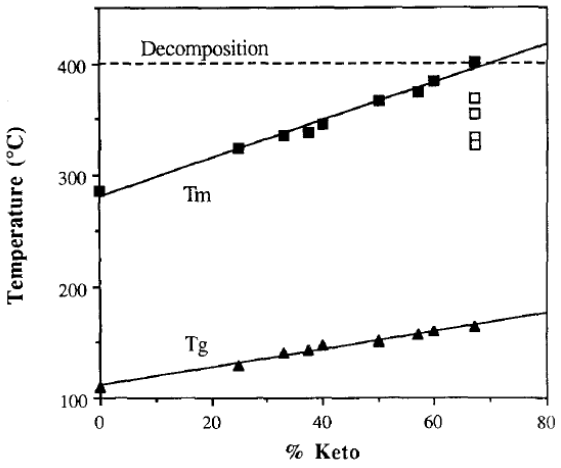



**Figure 1-2 : Evolution des températures caractéristiques du PEKK en fonction du pourcentage de fonctions cétone [2]**

| | Tg | Tm |
|---|---|---|
| **PEEK** | 145°C | 340°C |
| **PEKK** | 160°C | [330°C ; 393°C] |

**Tableau 1-2 : Comparaison des températures caractéristiques du PEEK et du PEKK**

### *A.1.3) Cas du PEKK*

Dans cette thèse, les pré-imprégnés utilisés sont constitués de fibres de carbone et de PEKK, dont les molécules sont élaborées à partir de diphényléther (DPE), et d'un mélange d'acides téréphtaliques (T) et d'acides isophtaliques (I). Le rapport T/I influence la strucuture du PEKK et donc ses propriétés thermiques. La Figure 1-3 montre qu'une augmentation du rapport de T/I

entraine une augmentation de Tm mais n'a pas d'influence sur la Tg. Un PEKK ayant un ratio T/I de 60/40 présente un avantage pour le domaine aéronautique car il possède une température de fusion relativement basse (aux environs de 330 °C), tout en conservant une température de transition vitreuse relativement élevée (proche de 155 °C). Ces propriétés de la matrice permettent de réduire les températures de consolidation et donc le coût d'élaboration tout en conservant une température d'utilisation élevée [3] [4]. Les pré-imprégnés que nous utilisons au cours de cette thèse sont des pré-imprégnés industriels, nous ne connaissons donc pas le rapport T/I de la matrice utilisée, ni si des agents chimiques y ont été ajoutés.

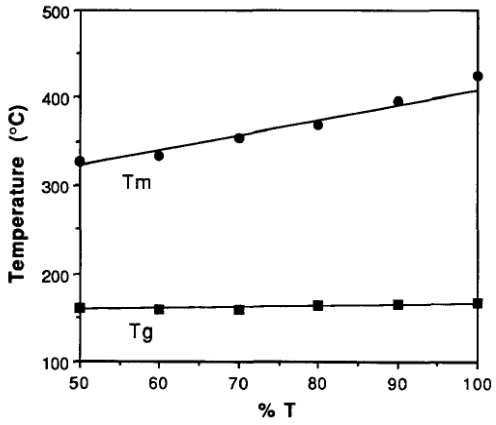



**Figure 1-3 : Evolution des températures caractéristiques du PEKK en fonction de la proportion d'acides téréphtaliques [2]**

## A.2) Procédés d'élaboration de pièces thermoplastiques

Différentes techniques d'élaboration de pièces composites à matrice thermoplastique existent. La plupart d'entre elles nécessitent l'utilisation de pré-imprégnés sous forme de draps ou de bandes qui sont déposés de manière automatique ou manuelle. Ainsi, les principales méthodes de mise en œuvre de composites à partir de pré-imprégnés à matrice thermoplastique sont :

- le moulage, qui correspond à la mise en forme de pièces composites thermoplastiques par compression de pré-imprégnés au sein d'un moule rigide, qui permet de maintenir les préimprégnés à la forme souhaitée. Cette méthode requiert l'utilisation de presses mécaniques ou hydrauliques
- le thermoformage, aussi appelé « cold compression molding », qui consiste à pré-chauffer hors du moule un stratifié à une température supérieure à sa température de fusion à partir de lasers ou de lampes haute intensité. Le stratifié est ensuite transférer dans un moule et presser par moyen mécanique ou par pression hydrostatique. Une fois la forme souhaitée obtenue, la pièce est refroidie, tout en étant soumise à une pression « normale » : il s'agit de la phase de consolidation. Dans l'aérospatial, les deux catégories de thermoformage sont le « press forming » (deux parties du moule sont en métal permettant ainsi d'avoir deux surfaces de bonne qualité et une épaisseur uniforme) et le « thermo-folding» (chauffe d'une zone précise du stratifié afin, par exemple, de le courber) [5] [8].
- le procédé autoclave qui permet d'atteindre des pressions d'environ 6 – 7 bar. Ce procédé comporte un drapage manuel des préimprégnés qui sont ensuite placés sous

bâche. Celle-ci permet l'application d'une pression de compaction qui s'ajoute à la pression imposée par l'autoclave. Cette technique permet d'obtenir des pièces avec d'importantes propriétés mécaniques et des taux de porosité faibles.

- le placement de fibres/bandes aussi appelé Automated Tape Placement (ATP) qui permet de produire des pièces composites par dépose de fibres imprégnées de résine thermoplastique. Ce procédé contrairement aux procédés précédents correspond à une consolidation en continue de la pièce, i.e. que les étapes de drapage et de consolidation par chauffage et compression sont réalisées simultanément. Cependant la consolidation obtenue par ce procédé reste à ce jour imparfaite et dans la majeure partie des cas une étape supplémentaire de consolidation en autoclave est nécessaire [9] [10].
- la compaction hors-autoclave par application d'une pression de tirage à vide, aussi appelé Vacuum Bag Only (VBO). Le système est le même que celui de la consolidation en autoclave : l'empilement de pré-imprégnés est placé sous une bâche et l'application d'une pression de tirage à vide permet la compaction du stratifié. En revanche, aucune pression supplémentaire n'est ajoutée. La pression maximale applicable est donc de l'ordre de 1 bar. Cette méthode constitue le sujet d'étude de cette thèse, qui a pour but de proposer des conditions optimales d'élaboration pour ce type de procédés, tout en étudiant les principaux phénomènes de consolidation pour des pressions réduites d'élaboration.

## B) Etude des phénomènes de consolidation

La consolidation des composites thermoplastiques se déroule suivant différentes étapes qui sont régies thermiquement (cf. Figure 1-1). Les principales phases de consolidation identifiées d'un stratifié sont la mise en contact des plis (aussi nommée phénomène de contact intime), la cicatrisation aux interfaces correspondant à une diffusion des chaines macromoléculaires du polymère, l'écoulement de la matrice et de l'ensemble fibres/matrice à la température de fusion et la cristallisation du polymère. Cette partie sera consacrée à la présentation des principaux travaux menés sur ces phénomènes de consolidation. Il est cependant intéressant de noter qu'à ces principales étapes peuvent être couplés d'autres phénomènes tels que la dégradation du polymère, l'évacuation des porosités, la création de contraintes internes ou encore la déformation viscoélastique du matériau. Ces phénomènes ne seront cependant pas traités dans cet état de l'art [8].

### B.1) Le phénomène de mise en contact des plis

La première étape de la consolidation interpli est la mise en contact des pré-imprégnés. L'avancée de ce phénomène est quantifiée par un critère appelé degré de contact intime ($D_{ic}$), compris entre 0 (pas de contact) et 1 (contact parfait). Physiquement $D_{ic}$ correspond à la fraction de l'aire interfaciale en contact à un instant lagrangien $\tau$. Cette proportion de surface en contact augmente au cours de l'élaboration, lorsque les aspérités se déforment sous l'effet de la pression et de la température. $D_{ic}$ est donc représenté comme fonction de la température, de la pression et du temps [6] [8].

### *B.1.1) Modélisation du contact intime*

Différents modèles sont proposés afin de décrire le phénomène de mise en contact de pré-imprégnés. Ces modèles représentent le contact entre une surface lisse et rigide et une surface rugueuse et déformable. *Dara et Loos* [9] décrivent la surface rugueuse par des créneaux de taille différente. Ce modèle est ensuite simplifié par *Lee et Springer* [10] qui représentent la surface des plis par des créneaux de taille identique. Lors de la mise en contact et sous l'effet de la pression, les éléments rectangulaires se répandent le long de la surface (cf. Figure 1-4), améliorant ainsi le degré de contact intime (cf. Equation 1-1).

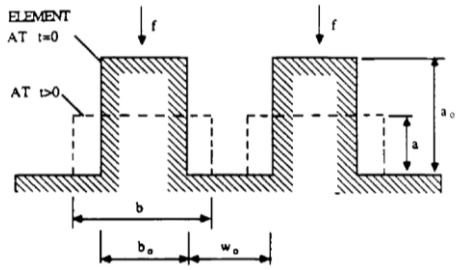



**Figure 1-4 : Schéma du modèle de Springer-Lee**

$$D_{ic} = \frac{b}{w_0 + b_0}$$ **Equation 1-1**

Dic : degré de contact intime
$w_0$ : distance initiale entre deux créneaux successifs (m)
$b_0$ : largeur initiale des créneaux (m)
b : largeur des créneaux à l'instant t (m)

En supposant que le matériau est incompressible, que le mélange fibres/matrice est homogène avec un comportement newtonien, que l'écoulement est laminaire et que la pression entre deux créneaux est égale à la pression ambiante, le degré de contact intime peut alors s'écrire suivant l'Equation 1-2 [9], [15]–[17].

$$D_{ic} = D_{ic0}\sqrt[5]{1 + C_1 \int_0^{t_p} \frac{P_{app}}{\eta_{mf}(T)}\,dt}$$ **Equation 1-2**

$$D_{ic0} = \frac{1}{1 + \frac{w_0}{b_0}}$$ **Equation 1-3**

$$C_1 = 5(1 + \frac{w_0}{b_0})(\frac{a_0}{b_0})^2$$ **Equation 1-4**

$\eta_{mf}$ : viscosité fibres/matrice (Pa.s)
$D_{ic0}$ : degré de contact intime initial
$a_0$ : hauteur initiale des créneaux (m)
$t_p$ : temps d'application de la pression (s)
$P_{app}$ : pression de consolidation (Pa)

L'Equation 1-2 montre que le degré de contact intime dépend de la pression appliquée et de la viscosité de l'ensemble fibres-matrice qui, elle-même, ne dépend que de la température dans le cas d'un fluide newtonien.

Cette expression du degré de contact intime peut être modifiée en fonction des hypothèses établies. Ainsi dans le cas de temps très longs, l'expression du degré de contact intime peut être simplifiée selon l'Equation 1-5, qui montre que le degré de contact intime diminue lorsque la rugosité augmente.

$$D_{ic} = R_g\left(\int_0^{t_p} \frac{P}{\eta_{mf}(T)}\,dt\right)^{\frac{1}{5}} \qquad \textbf{Equation 1-5}$$

$$R_g = D_{ic0}C_1^{\frac{1}{5}} \qquad \textbf{Equation 1-6}$$

$R_g$ : paramètre de rugosité compris entre 0 (surface très rugueuse) et 1 (surface idéalement lisse)

L'une des difficultés de ce modèle est de déterminer les paramètres géométriques de rugosité. Dans la littérature, ils sont le plus souvent obtenus en identifiant expérimentalement les temps d'établissement de contact intime. Ainsi *Xiong et al* [5] instrumentent un essai de compression en étuve pour mesurer le déplacement du matériau au cours de l'essai. Ils évaluent ainsi l'évolution du degré de contact intime au cours du temps pour différentes conditions de température et de pression. Cette méthode permet de déterminer les rapports géométriques du modèle ($a_0/b_0$ et $w_0/b_0$). L'une des autres possibilités envisagées pour déterminer la géométrie de surface des pré-imprégnés est la micrographie. Cependant *Butler* [14] montre que les données obtenues par méthode profilométrique ou déduites de micrographies ne sont pas en accord avec le modèle de *Lee et Springer,* car la rugosité de surface est apériodique. De plus le modèle géométrique de *Lee et Springer* ne reflète pas le caractère multi-échelle de la rugosité de surface d'un préimprégné.
Pour améliorer cette représentation de la rugosité, *Yang et Pitchumani* [15] proposent d'utiliser des fractales de Cantor pour décrire la structure multi-échelle des aspérités. Ils démontrent qu'une étude par transformée de Fourier d'un scan profilométrique de surface présente une structure fractale des aspérités. L'allure des fractales de Cantor dépend des paramètres choisis (cf. Figure 1-5 et Figure 1-6). Une quantité de 10 – 15 générations dans la fractale de Cantor est nécessaire pour décrire au mieux le phénomène de mise en contact. L'évaluation du degré de contact intime est obtenu en utilisant de manière successive le modèle de *Lee et Springer* à chaque génération de fractales [18] [19].

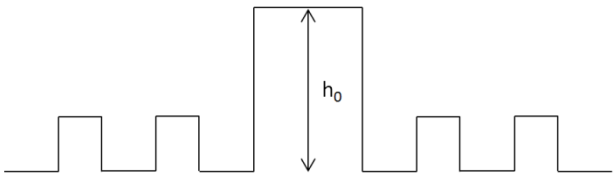



**Figure 1-5 : Schéma d'une fractale de Cantor à deux échelles**

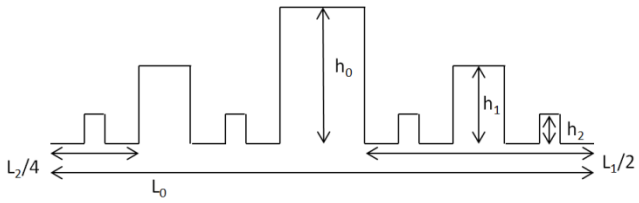



**Figure 1-6 : Schéma d'une fractale de Cantor à trois échelles**

L'une des limites communes aux modèles de *Lee et Springer* et de *Yang et Pitchumani* est le fait de ne pas prendre en compte les déformations d'aspérités liées aux fibres. D'autres modèles proposent ainsi d'intégrer l'action des fibres dans la modélisation de la mise en contact. *Lindt* [17] modélise le système à consolider comme une suite de cylindres alignés sans effet élastique. *Donnellan et al* [18] prennent, eux, en compte l'effet élastique (causé par la déformation des fibres) et considèrent un cas 1D en compression. Quant à *Bartlett* [19], il inclue les effets élastiques de manière empirique et considère un cas 2D en compression. Différentes pistes d'amélioration ont ainsi été proposées.

### *B.1.2) Influence des paramètres procédé*

D'après les modèles précédents, deux principaux paramètres procédé influent sur la mise en contact des plis : la température et la pression. En effet, plus la température est élevée, plus le contact intime s'établit rapidement, car une hausse de la température entraine une diminution de la viscosité de l'ensemble fibres/matrice [5].
Concernant la pression, il existe une valeur seuil ($P_{seuil}$), de l'ordre de 1 MPa d'après les travaux de *Ageorges et al*.[20], qui influe sur les temps d'établissement du contact intime et la qualité de la consolidation. Au-dessus de cette valeur seuil, le temps de contact intime peut être négligé par rapport aux autres temps caractéristiques tels que le temps d'interdiffusion des chaines. En revanche, lorsque la pression est inférieure à cette valeur seuil, le temps de contact intime est très long. *Ageorges et al*. considèrent que cette valeur seuil est de l'ordre de 1MPa [11] [15]. Dans cette thèse, nous nous plaçons à des pressions bien inférieures à la valeur seuil identifiée par *Ageorges et al*., d'après ces différents travaux, nous pouvons donc supposer que les temps de contact intime sont très longs dans le cas de nos élaborations. Pour cette raison, une majeure partie des travaux de cette thèse est consacrée à l'étude de ce phénomène.

### *B.1.3) Etude de la résistance thermique de contact*

Comme le contact interpli est imparfait au cours de la consolidation, une résistance thermique de contact peut être mesurée aux interplis et diminue les transferts thermiques transverses au sein du stratifié. Des travaux ont été menés sur ce sujet et définissent la résistance thermique de contact suivant l'Equation 1-7.

$$\emptyset_z = \frac{1}{R_c}(T^+ - T^-) = K_{interface}(T^+ - T^-) \qquad \textbf{Equation 1-7}$$

$\boldsymbol{\phi}_z$ : flux de chaleur à travers l'interface (W)
$R_c$ : résistance thermique de contact (K/W)
$T^i$ : température de chaque côté de l'interface (K)
$K_{interface}$ : conductance thermique de l'interface (W/K)

Selon *Levy et al* [12], négliger le phénomène de résistance thermique de contact pourrait entrainer une erreur de 50 % sur le calcul de la conductivité thermique globale du matériau. Il est donc important de définir correctement ce paramètre, qui est fonction du degré de contact intime. La résistance thermique de contact dépend donc de la pression, de la dureté du matériau, de la forme des aspérités de surface, de l'écoulement interstitiel et des propriétés thermiques des matériaux mis en contact [21] [22].

### B.1.3.a) Modélisation de la résistance thermique de contact

Différents modèles ont été développés pour décrire la résistance thermique de contact, en représentant l'interface par une couche résistive d'épaisseur 2a, correspondant à deux fois la hauteur d'une aspérité. En considérant l'interface comme un mélange homogène de fibres et de matrice, la valeur moyenne de la résistance thermique de contact s'exprime suivant l'Equation 1-8 [12].

$$R_c = \frac{2a}{k_{z-interpli}^{*}} \qquad \textbf{Equation 1-8}$$

$k_{z\text{-interlpi}}$ : conductivité thermique de l'interpli dans la direction transverse (W/m.K)

On peut aussi représenter l'interface de contact par un ensemble de blocs verticaux, on parle alors de borne de Voigt (cf. Figure 1-7). Le gradient de température est le même dans les deux phases de la couche limite. On peut alors définir la conductivité thermique de la couche suivant l'Equation 1-9.

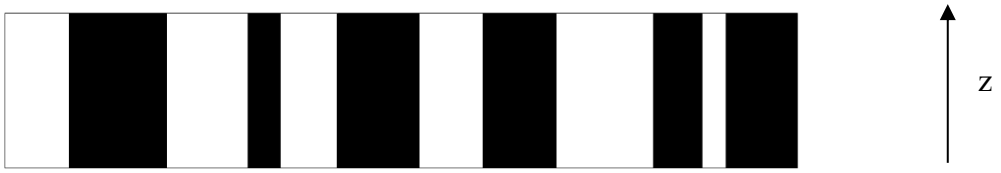



**Figure 1-7 : Schéma de la couche de contact sous forme de blocs verticaux**

$$k_{z-interpli} = D_{ic}k_{z-comp} + (1 - D_{ic})k_{air} \qquad \textbf{Equation 1-9}$$

$k_{z\text{-comp}}$ : conductivité du composite dans la direction transverse z (W/m.K)

$k_{air}$ : conductivité d'une phase d'air isotropique (W/m.K)

La conductivité thermique des poches d'air peut être négligée par rapport à celle du composite. En effet dans le cas de l'APC-2, la conductivité thermique du composite à température ambiante vaut environ 0,63W/mK et est très grande par rapport à celle de l'air qui vaut 0,03W/m.K. L'Equation 1-9 peut alors être simplifiée suivant l'Equation 1-10 [16], [56]

$$k_{z-interpli} = D_{ic}k_{z-comp} \qquad \textbf{Equation 1-10}$$

En se rapportant au modèle de *Lee et Springer*, la résistance thermique de contact peut alors être reliée au degré de contact intime et à la hauteur initiale des créneaux ($a_0$) suivant l'Equation 1-11 [12].

$$R_c = \frac{D_{ic0} 2a_0}{{D_{ic}}^2 k_{z-comp}} \qquad \textbf{Equation 1-11}$$

Il est également possible de représenter l'interface par un empilement de couches horizontales d'air et de composite alternés, on parle alors de borne de Reuss (cf. Figure 1- 8). On peut alors définir la conductivité thermique suivant l'**Equation 1-12** et la résistance thermique suivant l'Equation 1-13.

**Figure 1- 8 : Schéma de la couche de contact sous forme d'empilement**

$$\frac{1}{k_{z-interpli}} = \frac{1 - D_{ic}}{k_{air}} + \frac{D_{ic}}{k_{z-comp}} \qquad \textbf{Equation 1-12}$$

$$R_c = D_{ic0} 2a_0 \left(\frac{1 - D_{ic}}{D_{ic} k_{air}} + \frac{1}{k_{z-comp}}\right) \qquad \textbf{Equation 1-13}$$

*Levy et al.*[12] ont comparé les deux approches pour des empilements de trois plis APC-2/PEEK. Ils concluent que la borne de Voigt sous-estime la résistance thermique de contact par rapport aux valeurs expérimentales et que la borne de Reuss les surestime. Ils considèrent alors la moyenne arithmétique des résistances thermiques, obtenues à partir de ces deux modèles, comme une relation empirique entre la résistance thermique de contact et le degré de contact intime (cf. Equation 1-14). Par cette méthode les valeurs prédites sont proches de celles obtenues expérimentalement [12], [24].

$$R_c(D_{ic}) = D_{ic0} a_0 \left(\frac{1}{k_{z-comp} {D_{ic}}^2} + \frac{1 - D_{ic}}{k_{air} D_{ic}} + \frac{1}{k_{z-comp}}\right) \qquad \textbf{Equation 1-14}$$

Une modélisation de la résistance thermique de contact aux interplis est proposée dans cette thèse (cf. Chapitre 3), afin de mettre en avant la mise en contact des plis.

#### B.1.3.b) Mesures expérimentales des résistance thermiques de contact

Différentes méthodes expérimentales ont déjà été proposées pour étudier l'évolution du transfert de chaleur au cours d'une consolidation. Dans tous les cas, il est nécessaire de consolider un stratifié avec une large surface afin de pouvoir négliger les pertes par effet de bords [22].

*Baumard et al*. [12] chauffent un stratifié placé sous vide par une source infrarouge et contrôlent l'évolution de la température du côté opposé par caméra infrarouge. Cette méthode permet d'avoir une évolution globale du gradient thermique à travers l'épaisseur du stratifié.
*Schaefer et al* [25] mesurent la résistance thermique de contact en soudant des thermocouples de type K au niveau des interplis. Cette méthode permet d'avoir une estimation des valeurs à différentes épaisseurs. Cependant 30% des données obtenues par *Schaefer* dans le cadre de cette étude n'ont pas pu être exploitées car les thermocouples ont été déplacés ou ont été soumis à une trop grande pression. Ce type d'essai est donc difficile à mettre en place et peut modifier les valeurs réelles de conductivité en étant trop intrusif. Pour cette raison, nous proposons dans cette thèse une nouvelle méthode pour mesurer le gradient thermique de manière globale. Cette méthode est proche de celle proposée par *Baumard et al*. et consiste à évaluer de manière simultanée l'épaisseur du stratifié et la différence de températures entre plis inférieur et supérieur. Le système mis en place est présenté plus largement dans le Chapitre 2.

## B.2) Le phénomène d'adhésion

Dans cette partie, nous présentons brièvement les phénomènes d'adhésion. Ces phénomènes ne seront pas abordés dans cette thèse, car comme indiqué dans le paragraphe précédent les temps caractéristiques de l'adhésion sont très faibles par rapport à ceux de la mise en contact en raison notamment des basses pressions utilisées. Ce phénomène est donc négligé dans la suite de ces travaux.

### *B.2.1) Définition de l'adhésion et théorie de la reptation*

L'adhésion est un phénomène thermiquement activé pour des températures supérieures à la température de fusion et s'appuie sur la théorie de la reptation de *de Gennes* [26]. Dans le cas de deux thermoplastiques similaires, on parle d'autohésion, dont le degré peut être défini par l'Equation 1-15 ou l'Equation 1-16 [10],[12],[17],[18],[27].

$$D_{au} = \frac{\Sigma}{\Sigma_\infty} \qquad \textbf{Equation 1-15}$$

$$D_{au} = \varphi . t^{na} \qquad \textbf{Equation 1-16}$$

$D_{au}$ : degré d'autohésion
$\Sigma$ : force d'adhésion à l'instant t (N)
$\varphi$ : constante qui dépend de la température ($s^{-na}$)
t : temps d'établissement du contact (s)
$\Sigma_\infty$: force d'adhésion d'une interface complétement liée (N)
na : constante qui dépend de la nature du matériau

La théorie de la reptation définit la longueur de la chaine de polymère selon une statistique gaussienne en prenant en compte les caractéristiques chimiques du polymère. On obtient la longueur de la chaine (R) sous une forme quadratique (cf. Equation 1-17) [6].

$$< R^2 >_r = C_\infty N_{mon} {a_{mon}}^2 \qquad \textbf{Equation 1-17}$$

$C_\infty$ : caractéristique chimique du polymère, correspondant à la rigidité locale de la chaine

$a_{mon}$ : longueur d'un monomère (m)

$N_{mon}$ : nombre de monomères

Cette théorie de la reptation s'appuie sur la présence d'obstacles pour les chaînes de polymères. Ces obstacles sont considérés comme fixes et distants les uns des autres d'une distance $Ne^{1/2}a_{mon}$ (Ne : nombre de monomères entre enchevêtrements). Le modèle développé par *Edwards* [6] considère une chaîne bloquée dans un tube, dont le diamètre ($d_{tube}$) correspond à la distance entre deux enchevêtrements successifs. Ce diamètre est défini suivant l'Equation 1-18.

$$d_{tube} = Ne^{1/2}a_{mon} \qquad \textbf{Equation 1-18}$$

Le mouvement de la chaine dans ce tube est un mouvement de va-et-vient (mouvement brownien) piloté par le coefficient de diffusion dans le tube $D_{tube,}$ défini par l'**Equation 1-19**.

$$D_{tube} = \frac{k_B T}{Ne\delta} \qquad \textbf{Equation 1-19}$$

$k_B$ : constante de Boltzmann ($m^2.kg/(s^2.K)$)

$\delta$ : coefficient de frottements monomère - monomère ($m.kg/s^2$)

Le temps de reptation défini par l'Equation 1-21 correspond au temps au bout duquel la configuration initiale de la chaine est totalement perdue, i.e. le temps au bout duquel, le centre de gravité de la chaine doit parcourir une distance quadratique moyenne égale à L définie par l'Equation 1-20 [6], [11], [14].

$$L^2 = 2D_{tube}t_{rep} \qquad \textbf{Equation 1-20}$$

$$t_{rep} = \frac{L^2}{2D_{tube}} \approx \frac{\tau_0 N^3}{Ne} \qquad \textbf{Equation 1-21}$$

$t_{rep}$ : temps de reptation (s)

$\tau_0$ : temps caractéristique de la diffusion dans un fluide ($10^{-9}$ à $10^{-11}$s pour un fondu) (s)

Selon *Ageorges et al* .[20], le temps de reptation peut également s'exprimer sous la forme d'une loi d'Arrhénius (cf. Equation 1-22), où les paramètres $A_r$ et $B_r$ sont déterminés expérimentalement.

$$t_{rep} = A_r.\exp(\frac{B_r}{T}) \qquad \textbf{Equation 1-22}$$

### *B.2.2) Cicatrisation réelle*

On parle de cicatrisation idéale lorsque le phénomène de cicatrisation débute après que le contact intime ait été parfaitement établi. En réalité, le contact intime n'est pas complet lorsque la cicatrisation débute et seules les parties réellement en contact participent à la cicatrisation (cf. Figure 1-9). L'aire de contact commence effectivement à cicatriser dès que l'on applique une température égale ou supérieure à la température de fusion. Physiquement, le procédé d'autohésion se déroule au niveau de la zone c de la Figure 1-9 et le degré d'autohésion est défini selon l'Equation 1-23.

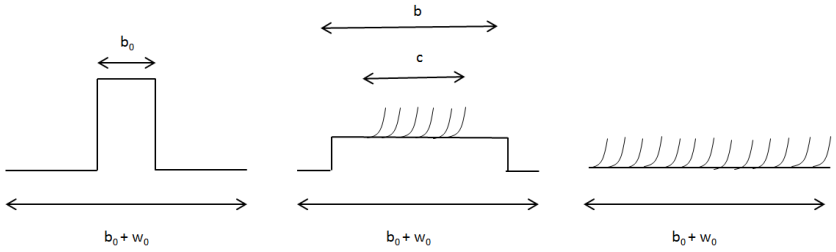



**Figure 1-9 : Evolution de la cicatrisation réelle au cours de la consolidation [20]**

$$D_{au} = \frac{c}{b}$$ **Equation 1-23**

Quant au degré de liaison ($D_b$), il est défini comme la région où a lieu à la fois le phénomène d'autohésion et celui de cicatrisation (cf. Equation 1-24). En conditions non-isothermes, le contact intime et l'autohésion ont des temps caractéristiques et des cinétiques différents. Une formule générale de convolution est alors utilisée pour définir le degré de liaison (cf. Equation **1-25**):

$$D_b = \frac{c}{w_0 + b_0}$$ **Equation 1-24**

$$D_b(t) = D_{ic}(0)D_{au}(t) + \int_0^t D_{au}(t - t')D_{ic}{}^*(t')dt'$$ **Equation 1-25**

$$D_{ic}{}^*(t') = (\frac{dD_{ic}(y)}{dy})_{y=t'}$$ **Equation 1-26**

$D_{au}(t)=1$ pour des temps très supérieurs au temps de reptation

Dans le cas d'un procédé isotherme, on peut simplifier l'expression du degré de liaison en l'exprimant comme un produit du degré de contact intime et du degré d'autohésion selon l'Equation 1-27 [20].

Dans le cas d'un procédé isotherme, on peut exprimer le degré de liaison en fonction du degré de contact intime et du degré d'autohésion selon l'Equation 1-27 [20].

$$D_b = D_{ic}D_{au}$$ **Equation 1-27**

Afin de déterminer s'il y a prédominance du phénomène de mise en contact ou du phénomène d'autohésion, on définit le critère (Ω) qui s'exprime suivant l'Equation 1-28.

$$\Omega = (\frac{P_{app}t_{rep}}{\mu_{mf}(T)})^{1/5}R_g$$ **Equation 1-28**

Ainsi, si Ω<1, le contact intime est prédominant et si Ω> 1, c'est la cicatrisation qui est prédominante [6], [14]. D'après le critère de contact (Ω), lorsque la rugosité de surface est importante, la viscosité est élevée et la pression faible, le temps de cicatrisation est négligeable par rapport au temps de contact intime. De même *Mantell et Springer* [27] affirment que lorsque $R_g$ est proche de 0, le temps de contact intime est très long (de l'ordre de $10^5$-$10^6$ s) et que lorsqu'il est proche de 1, le temps de contact intime est court (entre 1 et 10 s). Pour des

conditions intermédiaires, les temps de contact intime et de cicatrisation sont semblables, et il est alors nécessaire de faire une étude couplée de ces deux phénomènes [14]. Dans cette thèse, on se place dans le cas de faibles pressions et de matériaux ayant une viscosité de l'ensemble fibres/matrice élevée. Pour ces raisons, on négligera par la suite le phénomène de cicatrisation dont les temps caractéristiques sont très courts par rapport aux temps caractérisitiques de mise en contact des plis.

#### *B.2.3) Adhésion dans le cas de polymères semi-cristallins*

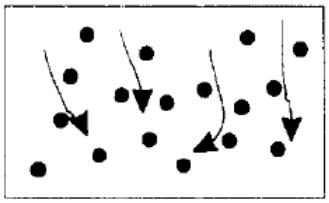
Dans le cas de polymères semi-cristallins, pour des températures inférieures à la température de fusion, des portions de chaines en phase amorphe participent au phénomène d'adhésion et à une transcristallisation à la frontière interpli dès la cristallisation froide de la matrice. La température à partir de laquelle débutent ces mouvements de molécules en phase amorphe dépend fortement du degré de cristallinité de la matrice. Ainsi pour des polymères quasi-amorphes, le phénomène d'autohésion peut débuter dès la Tg. En revanche, dans le cas de matériaux très cristallins, il n'est initié qu'à des températures proches de la température de fusion, puisqu'une fusion des parties cristallines est requise afin de libérer de grandes chaines moléculaires capables de réparer les interfaces [6]. L'étude de l'influence du degré de cristallinité sur les phénomènes de consolidation interpli cosntitue l'un des axes de recherche menés au cours de cette thèse. Ces phénomènes seront donc discutés plus amplement dans les chapitres suivants.

### B.3) Etude des phénomènes d'écoulement

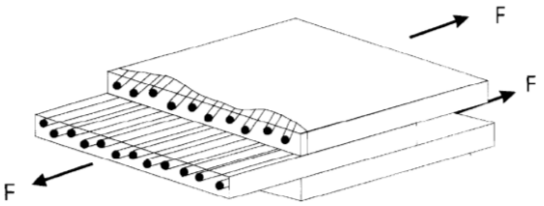
Les phénomènes de contact interpli et de cicatrisation sont, dans la littérature, très souvent dépendants de la viscosité de l'ensemble fibres/matrice. Ils sont donc couplés au phénomène d'écoulement, qui constitue également une étape-clé de la consolidation. Ainsi dans ce paragraphe, nous présentons les différents travaux qui ont été menés sur la caractérisation du comportement rhéologique d'un composite.

#### *B.3.1) Généralités et définitions*

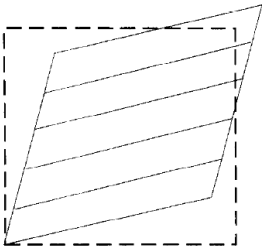
Dans le cas de la consolidation de stratifiés, *Barnes et Cogswell* [28] observent qu'il n'y a pas d'écoulement transverse du composite en raison de la présence des phénomènes de consolidation. En revanche, différentes étapes d'écoulement sont identifiées au cours de la consolidation comme le montre la Figure 1-10. Il y a l'inflitration ou percolation de la matrice dans les fibres (cf. Figure 1-10-a), qui est moins importante dans le cas de thermoplastiques que dans le cas de thermodurcissables en raison de leur plus grande viscosité. Il y a également le glissement interpli (cf . Figure 1-10-b) qui correspond à un mouvement relatif d'un pli par rapport à l'autre. Il est favorisé par la présence entre les plis de zones riches en résine. Il existe aussi des glissements intraplis (cf. Figure 1-10-c) correspondant au cisaillement des fibres au sein d'un pli. Les fibres peuvent effectivement se déplacer les unes par rapport aux autres grâce à la couche de résine présente entre elles. Enfin il y a également de l'écoulement par compression (cf. Figure 1-10-d) engendré par un gradient de pression [28]–[30].



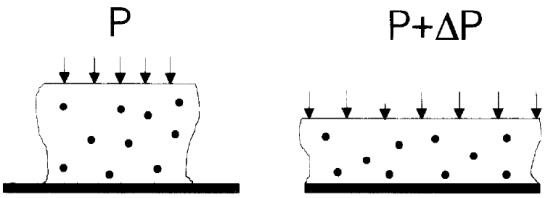
a) **Percolation de la résine**




b) **Glissement intrepli**



c) **Glissement intrapli**




d) **Ecoulement par compression**

**Figure 1-10 : Phénomènes d'écoulement et de cisaillement au cours de la consolidation [30]**

Toutes ces étapes dépendent de la viscosité du composite, qui, dans le cas de composites unidirectionnels, comprend une partie longitudinale, associée à une contrainte dans la direction des fibres et une partie transverse associée à une contrainte dans la direction perpendiculaire aux fibres. Cette viscosité du matériau est d'autant plus difficile à déterminer qu'elle dépend fortement de l'orientation des fibres, de leur diamètre et de leur fraction volumique. Ainsi pour une fraction volumique de fibres supérieure à 60%, les interactions fibres/fibres deviennent très importantes et modifient fortement la viscosité du composite. Ainsi *Robert et Jones* [31] montrent que pour une fraction volumique de fibres inférieure à 55 %, la viscosité longitudinale est plus importante que la viscosité transverse. En revanche, pour des fractions volumiques de fibres supérieures à cette valeur seuil, le rapport s'inverse et la viscosité transverse devient plus importante que la viscosité longitudinale.

### *B.3.2) Lois de comportement*

Pour modéliser l'écoulement et la déformation de matériaux fortement anisotropiques, *Rogers* [32] utilise un modèle représentant un matériau idéal et visqueux renforcé de fibres, et soumis à des contraintes d'incompressibilité et d'inextensibilité dans la direction des fibres. Ce modèle considère alors le composite comme un fluide newtonien, i.e. dont la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. La viscosité est alors définie selon l'Equation 1-29 [79], [82].

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \qquad \textbf{Equation 1-29}$$

$\sigma$ : contrainte de cisaillement (Pa)
$\eta$ : viscosité dynamique (Pa.s)
$\dot{\gamma}$ : vitesse de cisaillement ($s^{-1}$)

Dans la majeure partie des cas, cette approche ne permet pas de décrire correctement le comportement du composite, car sa viscosité dépend du taux de cisaillement. D'autres approches sont également possible en considérant les composites comme des fluides

rhéofluidifiants, i.e. que leur viscosité décroit quand la contrainte de cisaillement augmente. Différentes lois peuvent alors relier la viscosité au taux de cisaillement :

- Une loi de puissance aussi appelée loi d'Ostwald (cf. Equation 1-30) [34]

$$\eta(\dot{\gamma}) = \psi\dot{\gamma}^{n-1} \qquad \textbf{Equation 1-30}$$

$\psi$ : indice de consistance (Pa.s$^n$) — n : indice d'écoulement (<1, cas d'un fluide rhéofluidifiant)

- une loi de Carreau-Yasuda généralisée (cf. Equation 1-31) ou une loi de Carreau simplifiée (cf. Equation 1-32)

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)[1 + (\lambda\dot{\gamma})^\beta]^{(n-1)/\beta} \qquad \textbf{Equation 1-31}$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \qquad \textbf{Equation 1-32}$$

$\eta_0$ : viscosité pour un cisaillement nul (Pa.s) — $\eta_\infty$ : viscosité pour un cisaillement infini (souvent $\eta_\infty$=0) (Pa.s)
$\lambda$ : temps de relaxation - constante du matériau (s)
$\beta$ : indicie d'ampleur de transition permet d'ajuster le comportement entre un fluide newtonien (faible cisaillement) et un fluide non-newtonien(loi de puissance)

Il est également possible d'associer un composite à un fluide à seuil ou fluide de Bingham. Dans ce cas, on considère qu'il existe une valeur de contrainte seuil en-dessous de laquelle le composite ne se déforme pas et se comporte comme un solide, et au-dessus de laquelle le composite se comporte comme un fluide. La viscosité du matériau s'écrit alors suivant l'Equation 1-33.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma - \sigma_s}{\dot{\gamma}} \qquad \textbf{Equation 1-33}$$

$\sigma_s$ : contrainte seuil de cisaillement (Pa)

Dans la littérature, les deux lois les plus utilisées pour décrire le comportement rhéologique d'un composite sont celles d'Ostwald et de Carreau. C'est cette deuxième loi qui est choisie dans cette thèse pour décrire l'écoulement de l'ensemble PEKK / fibres de carbone.

### *B.3.3) Influence du réseau fibreux*

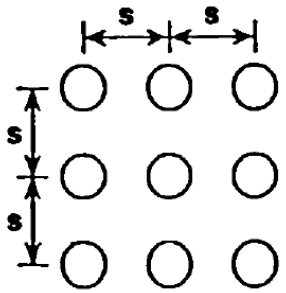
Différents modèles ont également été proposés pour relier la viscosité du composite à celle de la matrice en prenant en compte la fraction volumique de fibres et l'agencement du réseau fibreux. *Groves et al.* [35], [36] proposent de relier la viscosité transverse de l'ensemble fibres/matrice à celle de la matrice pure selon l'Equation 1-34

$$\eta_{mf} = \frac{1}{(1 - \frac{V_f}{V_{fmax}})^2}\eta_{matrice} \qquad \textbf{Equation 1-34}$$

$V_f$ : fraction volumique de fibres — $V_{fmax}$ : fraction volumique de fibres maximale (env. 0.7 dans le cas d'un agencement «carré » de fibres)
$\eta_{matrice}$ : viscosité de la résine (Pa.s)

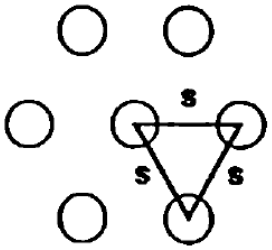
Dans le cas de composites thermoplastiques à fibres longues, *Pipes et al.* [37] définissent les différentes composantes de la viscosité du composite en fonction du diamètre et de l'agencement des fibres, et de la viscosité de la matrice (associée à un fluide newtonien)

(cf. Equation 1- 36 à Equation 1-39). La fraction volumique de fibres est, elle, définie en fonction de l'agencement des fibres par l'Equation 1-35. Avec l'Equation 1-39, on retrouve l'expression proposée par *Groves et al*. en considérant que $V_{fmax}=1/B^2$.




$$B^2 = \frac{4}{\pi}$$

**a) Agencement cubique**




$$B^2 = \frac{2\sqrt{3}}{\pi}$$

**b) Agencement hexagonal**

**Figure 1-11 : Schéma d'agencements de fibres dans une matrice [37]**

$$V_f = \frac{1}{B^2}\left(\frac{\Phi}{S}\right)^2$$ **Equation 1-35**

$V_f$ : fraction volumique de fibres
S : distance entre deux fibres (m)
Φ : diamètre des fibres (m)

$$\eta_{11} = \frac{\eta_{matrice} V_f}{2}\left(\frac{B\sqrt{V_f}}{1 - B\sqrt{V_f}}\right)\left(\frac{L}{D}\right)^2$$ **Equation 1- 36**

$$\eta_{12} = \frac{\eta_{matrice}}{2}\left(\frac{2 - B\sqrt{V_f}}{1 - B\sqrt{V_f}}\right)$$ **Equation 1-37**

$$\eta_{22} = \frac{4\eta_{matrice}}{(1 - V_f B^2)^2}$$ **Equation 1-38**

$$\eta_{23} = \frac{\eta_{matrice}}{(1 - V_f B^2)^2}$$ **Equation 1-39**

1 : orientation des fibres
$\eta_{11}$ : viscosité élongationnelle axiale
$\eta_{22}$ : viscosité élongationnelle transverse
$\eta_{12}$ : viscosité de cisaillement axiale
$\eta_{23}$ : viscosité de cisaillement transverse

### *B.3.4) Méthodes expérimentales de mesures de viscosité*

L'ensemble des études précédentes montre qu'il est difficile d'identifier une loi de comportement permettant de décrire la viscosité du composite en raison notamment de sa forte anisotropie. Cette propriété ne permet pas de mesurer la viscosité dynamique du composite par des méthodes classiques telles que l'utilisation de rhéomètre rotatif, car les réponses isotropiques et anisotropiques aux sollicitations ne sont pas facilement distinguables. Pour ces

raisons des systèmes dédiés à la caractérisation des propriétés rhéologiques de composite sont développés dans la littérature.

#### B.3.4.a) Etude sur rhéomètre rotatif

*Rogers* [34] [38] adapte l'essai sur rhéomètre rotatif en décentrant les échantillons et en utilisant des échantillons non plus ciculaires mais de forme rectangulaire. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur les composantes transverses et longitudinales de la viscosité.

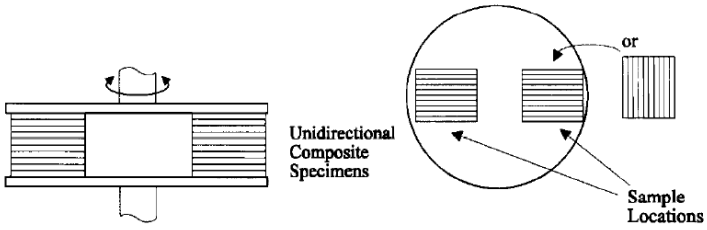



**Figure 1-12: Schéma de mesure de viscosité d'un matériau fortement anisotrope sur rhéomètre rotatif [30]**

#### B.3.4.b) Etude sur oscillateur linéaire à deux plateaux

De même pour s'adapter au caractère anisotropique d'un composite unidirectionnel, *Wheeler et al*. [87], [89] développent un viscosimètre composé de deux plateaux parallèles et permettant de solliciter le matériau selon deux directions : parallèle et perpendiculaire aux fibres. Les limites de cet essai sont l'éjection longitudinale des fibres pour des essais de trop longue durée et la difficulté à avoir des résultats reproductifs d'un échantillon à l'autre.

#### B.3.4.c) Etude sur oscillateur linéaire à trois plateaux

*Stanley et Mallon* [29] étudient, eux, le cisaillement intrapli suivant un essai développé par Monaghan (cf. Figure 1-13) et constitué d'un ensemble de trois plateaux parallèles, dont celui du milieu se déplace parallèlement aux deux autres et à vitesse constante. Pour évaluer le cisaillement intra-pli, les fibres sont placées dans la direction perpendiculaire au plateau.

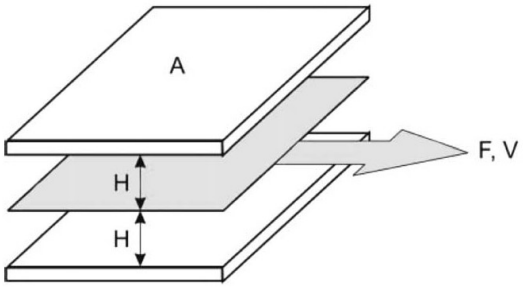


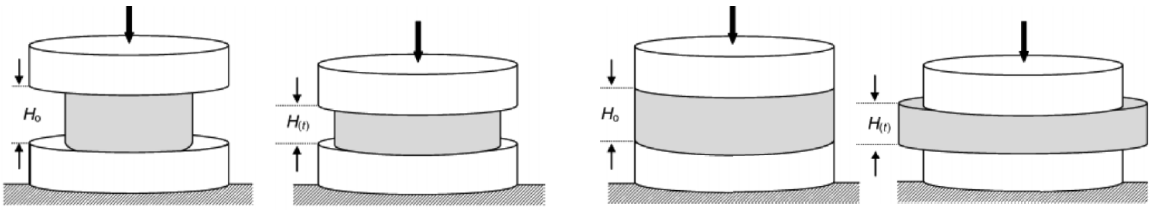

**Figure 1-13 : Schéma de mesure de cisaillement entre plateaux parallèles [29]**

### *B.3.5) Etude par essais de type « squeeze flow »*

Pour mesurer l'écoulement par compression des essais de type « squeeze flow » peuvent être menés. Cet essai correspond à un déformation cinématique d'un échantillon placé entre deux

plateaux parallèles se rapprochant. Cet essai peut être effectué à force ou à vitesse de fermeture constante et deux types de configuration peuvent être envisagés :

- essai à volume de matériau constant. Tout le matériau est contraint entre les plateaux pendant l'ensemble de l'essai (cf. Figure 1-14-a)
- essai à surface de contact entre plateaux et matériau constante. Au cours de l'essai une partie du matériau n'est plus contrainte entre les plateaux (cf. Figure 1-14-b)




**a) Essai à volume constant** **b) Essai à surface de contact constante**

**Figure 1-14 : Schéma des deux principales configurations d'un essai de "squeeze flow" [40]**

C'est cet essai en configuration « volume de matériau constant » qui est utilisé dans cette thèse pour caractériser le comportement rhéologique du matériau. Pour cette raison, nous allons détailler plus amplement les travaux déjà menés sur ce type d'essais.

#### *B.3.5.a.i) Difficultés et limites de l'essai*

Lors de ce type d'essais trois phases sont observables dans le comportement du composite. Tout d'abord une faible déformation est observée en raison du comportement hautement visqueux du matériau. Ensuite un écoulement transverse limitant apparait causé par la torsion accentuée des fibres. Ce phénomène est principalement lié aux fibres en bordure qui sont celles qui subissent les plus grandes déformations lors de la phase d'écoulement. Dans un dernier temps, il y a libération des contraintes présentes dans les fibres twistées, c'est la recouvrance élastique. Ce changement de comportement au cours de l'essai montre qu'une loi de comportement classique ne permet pas de décrire l'écoulement du composite durant tout le temps de l'essai [28], [33], [41], [42].

L'une des difficultés supplémentaires d'interprétation de cet essai réside dans l'interaction entre les plateaux et l'échantillon. On peut effectivement considérer deux cas : celui d'un glissement total et celui d'un collage total. Dans le cas d'un glissement total, le mécanisme d'écoulement ne s'effectue que dans la direction transverse aux fibres et la déformation correspond à un cisaillement pur à travers les fibres. On peut alors exprimer la force selon l'Equation 1-40. En revanche dans le cas d'un collage total, le champ d'écoulement est inhomogène. La force s'exprime alors selon l'Equation 1-41. [33]

$$F_{glissement_total} = -\frac{8\eta_T l \dot{e}}{e} \qquad \textbf{Equation 1-40}$$

$$F_{collage_total} = \frac{2\eta_T l(l^2 + 3e^2)\dot{e}}{e^3} \qquad \textbf{Equation 1-41}$$

$\eta_T$ : viscosité transverse du composite (Pa.s)
l : largeur de l'échantillon (m)
e : épaisseur de l'échantillon (m)

Dans la majeure partie des cas, la réelle condition aux limites est une condition intermédiaire entre glissement et collage. Cependant dans le cas où l'épaisseur du stratifié est très faible par rapport aux autres dimensions du stratifié, on peut faire l'hypothèse d'un essai sans glissement.

*B.3.5.a.ii) Modélisation de la viscosité*

Différents modèles sont proposés dans la littérature pour décrire le comportement d'un composite soumis à un essai de type « squeeze flow ». Ainsi en supposant qu'il n'y a aucun glissement et en posant les hypothèses selon lesquelles le composite peut être assimilé à un fluide incompressible (sans porosité) et newtonien, et la fraction volumique de fibres est constante, on peut relier la viscosité transverse de l'ensemble fibre/matrice pour chaque isotherme à la variation d'épaisseur par l'Equation 1-42 [16], [41], [43] .

$$\eta_T = \frac{5}{8}\frac{Ft}{D_0 {W_0}^3}\frac{{e_0}^2 {e_f}^5}{{e_0}^5 - {e_f}^5}$$ **Equation 1-42**

$D_0$ : longueur initiale de l'échantillon (sens fibres) (m) F : force appliquée (N)
$W_0$ : demi-largeur initiale de l'échantillon (sens transverse) (m) t : temps d'application 's)

Cependant ces hypothèses ne sont généralement pas vérifiées. En effet, la viscosité du composite n'est pas constante au cours de l'essai, elle augmente fortement quand l'épaisseur diminue. Ceci s'explique par le principe de verrouillage décrit par *Barnes* [28], [44], qui prend en compte la perte de résine et donc l'augmentation de la fraction volumique de fibres mais aussi l'enchevêtrement des fibres [30]. D'autres modèles qui n'associent pas le composite à un fluide newtonien sont également proposés.

*Wang et Gutowski* [45] se placent dans le cas de l'application d'une charge constante et d'un collage total. Ils s'intéressent principalement au mouvement des fibres lors de l'essai pour un composite unidirectionnel et choisissent de modéliser le comportement du composite par une loi de puissance.

*Shuler et Advani* [46] font également l'hypothèse d'un collage total mais utilisent une loi de Carreau pour décrire le comportement du matériau. Dans ces conditions, ils parviennent à une bonne corrélation entre les prévisions du modèle et les données expérimentales pour un composite de type APC-2. Les valeurs à 370°C définies par *Shuler et Advani* sont présentées dans le Tableau 1-3.

| $\eta_0$ (Pa.s) | $\lambda$ (s) | n |
|---|---|---|
| 2.5 $10^6$ | 50 | 0.65 |

**Tableau 1-3 : Valeurs des paramètres de la loi de Carreau dans le cas d'un composite APC-2 définies par Shuler et Advani à 370°C [46]**

De même dans le cas de PEEK renforcées de fibres de carbone *Levy et al* [47] considèrent l'écoulement suivant deux étapes. Lors de la première, la viscosité du matériau est modélisable par une loi de Carreau. Lors de la seconde étape, l'épaisseur du matériau n'évolue plus, une asymptote comme expliquée par le processus de verrouillage de Barnes est identifiée. Ainsi la loi de Carreau ne permet de prédire les données expérimentales que pour des temps courts (< 1min). Ainsi *Levy et al*. [41] définissent alors un temps visqueux critique ($t_c$) pendant lequel la déformation du composite peut-être modélisée par une loi de Carreau. Ce temps correspond à

la limite au-delà de laquelle l'écart entre les données expérimentales et les prévisions du modèle dépasse 5 %.
Ainsi les lois classiques de viscosité ne permettent de décrire correctement le comportement d'un composite unidirectionnel soumis à un essai de « squeeze flow » que dans le cas de petites déformations.

*B.3.5.a.iii) Influence de l'orientation des plis*

Les essais menés au cours de cette thèse caractérisent le comportement rhéologique de composites unidirectionnels. Il est cependant intéressant de souligner que dans la littérature ce type de travaux a également été réalisé sur des stratifiés multidirectionnels par *Shuler et Advani* [42]. Le composite ne peut alors plus être considéré comme un matériau transversalement isotrope. Ils distinguent deux cas : les stratifiés macro-plis et les stratifiés à plis croisés (cf. Figure 1-15).
Dans le cas des stratifiés macro-plis, chaque pli se déforme de manière indépendante par rapport à ses plis voisins. Seuls des phénomènes de « glissement-collage » sont à prendre en compte au niveau des interfaces entre deux plis d'orientation différente.
En revanche, dans le cas de stratifiés à plis croisés la déformation est très différente de celle d'un stratifié unidirectionnel. En effet, l'interaction entre les plis croisés peut être considérée comme une condition de non-glissement qui bloque l'écoulement du matériau. Le comportement de ce type de stratifiés lors d'un essai « squeeze flow » est donc très instable.

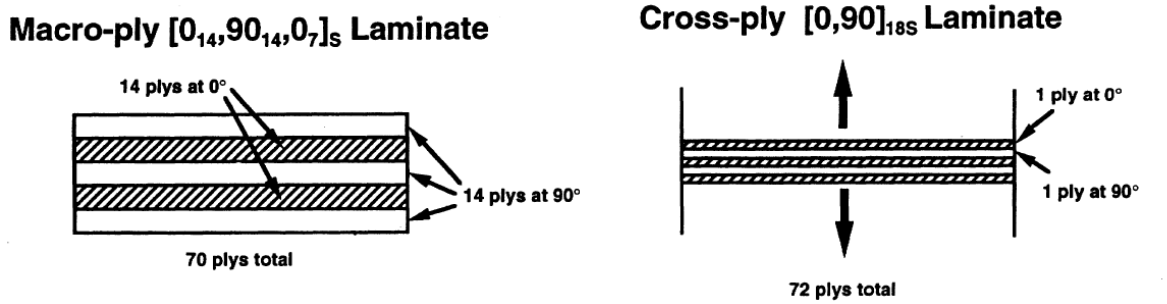



**Figure 1-15 : Stratifiés multi-axiaux : stratifiés maco-plis et stratifiés à plis croisés [42]**

## B.4) Le phénomène de cristallisation

La dernière étape de la consolidation présentée dans cet état de l'art est la cristallisation de la matrice. Ce changement d'état se déroule à deux instants du cycle : lors de la phase de chauffe (cristallisation froide) et lors de la phase de refroidissement (cristallisation chaude) pour des températures comprises entre Tg et Tm.

### *B.4.1) Définitions*

On dit d'un polymère qui contient à la fois des zones amorphes et cristallines qu'il est semi-cristallin. Il est alors nécessaire de distinguer degré de cristallinité et taux de cristallisation. Le degré de cristallinité ($X_c$) s'exprime selon l'Equation 1-43 et correspond à la proportion de molécules présentes sous forme cristalline dans le matériau. Ce degré peut atteindre une valeur maximale de 80 % dans le cas d'un polymère pur. La cristallinité représente l'un des critères qualité du matériau. Dans le domaine aéronautique, une valeur minimale de

35 % de cristallinité est ainsi exigée. Le taux de cristallisation (α) s'exprime, lui, suivant l'Equation 1-44 et correspond à l'avancement du phénomène de cristallisation. Il est donc compris entre 0 et 1 [1], [28], [50].

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_{100\%}}} \qquad \textbf{Equation 1-43}$$

$$\alpha(t) = 1 - \exp(\frac{v(t)}{vt}) \qquad \textbf{Equation 1-44}$$

$\Delta H_f$ : enthalpie de fusion du matériau (J)
$\Delta H_{f100\%}$ : enthalpie de fusion du matériau 100% cristallin (J)
vt : volume disponible ($m^3$)
α(t) : taux de cristallisation
v(t) : volume occupé ($m^3$)

Pour des lamelles cristallines de faibles épaisseurs, les polymères cristallins présentent un point de fusion ($T_m$) inférieur au point de fusion thermodynamique ($T_m°$), qui correspond à la fusion d'un cristal hypothétique d'épaisseur infinie. On appelle surfusion l'écart entre ces deux valeurs, qui sont reliées par la relation de Gibbs-Thomson (cf. Equation 1-45).

$$T_m = T°_m(1 - \frac{2E_e}{l_{lamelle}\rho_c \Delta H_f}) \qquad \textbf{Equation 1-45}$$

$\rho_c$ : masse volumique du cristal ($g/m^3$)
$E_e$ : énergie de surface du cristal par unité de surface ($J/m^2$)
$l_{lamelle}$ : épaisseur des lamelles (m)

### *B.4.2) Structure de la phase cristalline*

Différentes échelles d'organisation cristallines peuvent être définies. À l'échelle de l'Angström, les chaines s'organisent sous forme de maille cristalline. À l'échelle du nanomètre, il y a formation des lamelles cristallines (ou cristallites) qui s'organisent à l'échelle du micromètre sous forme de sphérolites, gerbes ou « shish-kebabs » (sphérolites de structures lamellaires qui croissent de manière radiale.
On peut également classer les cristaux en fonction de leur stabilité. Par exemple, dans le cas du PA6, on observe trois catégories : α, β et ϒ. La phase α est la phase la plus stable issue du refroidissement le plus lent. La phase ϒ est stable thermodynamiquement et qui est issue d'un refroidissement plus rapide. Enfin la phase β est métastable et issue de la trempe du matériau depuis le fondu. Cette dernière phase peut se transformer en phase α par recuit ou étirage [8] [51] [52]:

### *B.4.3) Phénomène de croissance cristalline*

La cristallisation se déroule suivant trois principales étapes. Tout d'abord, une étape de germination/nucléation est amorcée. Elle correspond à la formation de germes initiaux de nucléation appelés nucléi. Cette étape est suivie d'une croissance cristalline, au cours de laquelle, les germes se développent de manière générale sous forme rayonnante d'après la théorie de *Lovinger et Davis* (cf. Figure 1-16). Enfin une étape de cristallisation secondaire peut également avoir lieu. Elle correspond à un perfectionnement des entités cristallines par épaississement des lamelles ou par réorganisation des zones intrasphérolitiques. Les étapes de

croissance cristalline et de cristallisation secondaire peuvent entrer en compétition dans le cas de matériaux très cristallins [8] [51] [53].

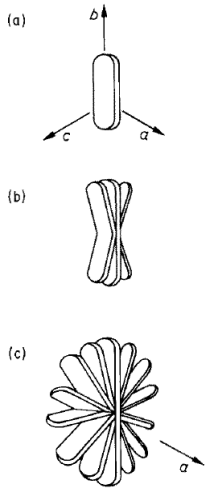



**Figure 1-16 : Développement d'une structure cristalline [52]**

Différents types de cristallisation peuvent être définis en fonction du moment d'activation des germes. Lorsque les germes potentiels sont activés tout au long de la cristallisation, on parle de germination sporadique. En revanche quand tous les germes sont activés au début de cristallisation, on parle de cristallisation instantanée [54] [55].

Un classement des cristallisations peut également être fait en fonction des sites initiaux de cristallisation. Ainsi lorsque la croissance cristalline se déroule sur des sites favorables et non de manière homogène en tout point du volume, il s'agit d'une nucléation hétérogène. En effet, dans le cas de composites, les zones privilégiées de cristallisation sont les points de contact entre les fibres et les interfaces libres fibre-polymère en raison des cristaux de graphite. À proximité d'une fibre, la croissance cristalline n'est plus rayonnante comme décrite par le modèle de *Lovinger et Davis (*cf. Figure 1-16*)*. Les plans contenant la croissance en 2D s'arrangent alors parallèlement aux fibres et l'axe (a) est perpendiculaire aux fibres (cf. Figure 1-17).

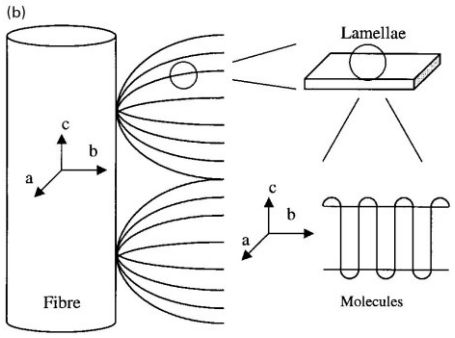



**Figure 1-17 : Schéma de transcristallinité [56]**

Ce phénomène de croissance cristalline à proximité des fibres est d'autant plus important pour de faibles vitesses de refroidissement. En effet, lors du refroidissement, un gradient de température est généré par l'écart de conductivité thermique (k) entre la fibre et la matrice. La fibre, généralement meilleur conducteur, a une surface plus froide que la matrice, ce qui mène à un refroidissement plus important à proximité des fibres. Pour ces raisons la

transcristallisation est d'autant plus importante dans le cas de composites à fibres de carbone que dans le cas de composites à fibres de verre. ($k_{fibre_graphite}$ = 151 W/m.K ; $k_{fibre_verre}$ = 1 /m.K ; $k_{matrice}$ = 0,1-0,3 W/m.K). Pour de faibles vitesses de refroidissement, les échantillons avec fibres ont une densité de germination plus importante que les échantillons sans fibre, et dans une grande partie des cas, les sphérolites n'atteignent pas leur maturité car la densité de nucléation est trop grande et provoque un empiétement. Ainsi *Hsiao et al*. [4] qui ont étudié la cristallisation d'un PEKK renforcé de fibres de carbone et *Chabert et al*. [57] qui se sont intéressés à la cristallisation d'un composite de PA66/ fibres de verre mettent en avant les mêmes étapes de cristallisation. Pour de faibles taux de transformation (inférieur à 0,4), la vitesse de croissance cristalline est plus importante que dans le cas de polymères purs en raison du plus grand nombre de germes initiaux. En revanche, pour des coefficients de transformation supérieurs à 0,6, la présence de fibres et le grand nombre de germes initiaux gênent la croissance des entités cristallines et des phénomènes d'empiètement apparaissent. La croissance cristalline est alors moins importante que dans le cas de polymères purs [2] [4] [35] [52] [53] [58] [59] [60].

### *B.4.4) Influence des paramètres procédé sur la cristallisation*

#### B.4.4.a) Influence de la température

La température influence fortement la cristallisation de la matrice et notamment l'architecture cristalline, comme le montre le Tableau 1-4 [6] [51] [61].

| $T_f >> T_m$ | $T_f \sim T_m$ | $T_f \sim T_m - 20$ | $T_f << T_m$ |
|---|---|---|---|
| Elimination irréversible des noyaux cristallins | Cristallisation lente<br>Présence de sphérolites de grande taille | Combinaison des processus de fusion et de recristallisation<br>Perfectionnement et/ou épaississement des lamelles pré-existantes<br>Formation de défauts cristallins | Augmentation de la nucléation<br>Cristallisation rapide<br>Présence de sphérolites de petite taille |

**Tableau 1-4 : Evolution de la structure cristalline en fonction de la température**

#### B.4.4.b) Influence de la vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement est l'un des principaux paramètres influençant la cristallinité du matériau. Plus la vitesse de refroidissement est importante, plus le nombre de germes initiaux augmente. Cette augmentation de germes accroit le risque d'empiètement des sphérolites à l'origine de la formation de défauts et de sphérolites de petite taille. Ainsi sous de très hautes vitesses de refroidissement, l'échantillon reste alors essentiellement amorphe. A contrario plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la taille des sphérolites est grande avec un haut degré de perfection moléculaire. Cela s'explique par la mobilité des chaines de polymères, qui croit avec la température [6] [55] [56] [58] [63].

### *B.4.5) Etude cinétique de la cristallisation*

#### B.4.5.a) Théorie de Lauritzen et Hoffman

Le phénomène de cristallisation est un phénomène thermiquement activé. La vitesse de croissance est notamment définie par la théorie de Lauritzen et Hoffman détermine la vitesse linéaire de croissance des entités semi-cristallines (G) à partir du fondu suivant l'Equation 1-46. Le premier terme de cette équation correspond à la diffusion des chaines macromoléculaires dans le fondu, et le second au dépôt de germes à la surface de la lamelle en croissance [2], [10], [65], [44].

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-U*}{R(T-T_\infty)}\right) \quad \exp\left(\frac{-K_g}{T\left(T^\circ_f - T\right)}\right) \qquad \textbf{Equation 1-46}$$

G : vitesse linéaire de croissance des entités semi-cristallines (m/s)
$G_0$ : grandeur indépendante de la température et caractéristique de la cinétique de croissance des sphérolites (m/s)
$U^*$ : énergie d'activation apparente du mouvement des macromolécules (J/mol)
$K_g$ : taux de croissance thermodynamique ($K^2$)
$T_\infty$ (=$T_g$-30) : température au-dessus de laquelle tout mouvement est rendu possible (K)

#### B.4.5.b) Lois de transformation

Les lois de cinétique de cristallisation découlent principalement toutes de la théorie d'Evans décrite par l'Equation 1-47**,** qui correspond à une loi de Poisson, décrivant la probabilité (Pn) que n entités géométriques soient placées en un point M du milieu à un instant t donné [48]**.**

$$\mathrm{Pn(t)} = \frac{\mathrm{E(t)^n}}{\mathrm{n!}} * \exp(-\mathrm{E(t)}) \qquad \textbf{Equation 1-47}$$

E(t) : Espérance mathématique correspondant au nombre total d'entités qui ont eu la possibilité de passer en M au temps t
$\mathrm{E(t)} = \sum \mathrm{n} * \mathrm{Pn(t)}$ n=0, correspondant à la probabilité de non transformation ($P_0$)

À partir de la théorie d'Evans, la probabilité de transformation peut être définie suivant l'Equation 1-48. À partir de cette théorie, *Kolmogorov* exprime le taux de cristallinité selon l'Equation 1-49 [66].

$$\alpha(\mathrm{t}) = 1 - \mathrm{P0(t)} = 1 - \exp(-\mathrm{E(t)}) \qquad \textbf{Equation 1-48}$$

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(\frac{-4\pi}{3}\int_0^t \dot{N}_{germ}(t')\left(\int_{t'}^t G(u)du\right)^3 dt'\right) \qquad \textbf{Equation 1-49}$$

$\dot{\mathbf{N}}_{\mathbf{germ}}$ : taux de germination par unité de volume et de temps

#### B.4.5.c) Conditions d'isotherme : modèle d'Avrami

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la cristallisation d'un polymère est le modèle d'Avrami, qui propose une loi d'évolution du taux de cristallisation dans le cas d'une transformation isotherme. Les hypothèses initiales de ce modèle sont une répartition initiale uniforme des germes potentiels dans le volume, un volume total de matière et une température

constants. Dans ces conditions, le taux de transformation (α) des germes potentiels à un instant donné (t) évolue selon l'Equation 1-50.

$$\alpha(t) = 1 - e^{K_{av}(T) * t^{n_{Av}}} \qquad \textbf{Equation 1-50}$$

$K_{av}(T)$ : fonction de la température ($s^{-nAv}$) intégrant les paramètres de germination et de croissance, correspondant à l'aptitude du polymère à cristalliser

$n_{Av}$: exposant d'Avrami dépendant de la géométrie des structures cristallines et du type de germination

D'après ce modèle, la valeur de coefficient d'Avrami et l'expression de la fonction d'Avrami sont directement liées aux structures cristallines et aux types de germination (cf. Tableau 1-5 et Tableau 1-6)

| Forme des cristaux | Germination sporadique ou homogène | Germination instantanée ou hétérogène |
|---|---|---|
| **Sphères** | $n_{Av}=4$ | $n_{Av}=3$ |
| **Disques** | $n_{Av}=3$ | $n_{Av}=2$ |
| **Bâtonnets** | $n_{Av}=2$ | $n_{Av}=1$ |

**Tableau 1-5 : Interprétation de la valeur du coefficient d'Avrami [66]**

| Géométrie de croissance | Germination hétérogène | Germination homogène |
|---|---|---|
| **Sphères** | $\frac{4\pi N_{germ} G^3}{3}$ | $\frac{\pi \dot{N_{germ}} G^3}{3}$ |
| **Disques** | $\pi G^2 N_{germ}$ | $\frac{\pi \dot{N_{germ}} G^2}{3}$ |
| **Bâtonnets** | $N_{germ} G$ | $\frac{\dot{N_{germ}} G}{2}$ |

**Tableau 1-6 : Expression du coefficient d'Avrami en fonction des conditions de cristallisation [64]**

#### B.4.5.d) Modèles non isothermes

Différentes lois issues du modèle d'Avrami ont été développées dans la littérature pour décrire le taux de cristallisation en conditions anisothermes.

Le modèle d'Ozawa propose une expression du coefficient de transformation dans le cas d'un refroidissement à vitesse constante suivant l'Equation 1-51. Les hypothèses de ce modèle sont une vitesse d'apparition des germes constante avec la température et la présence d'un seul type de germination au cours du temps ($n_{Av}$=cte). Par ailleurs, ce modèle ne prend donc pas en compte la cristallisation secondaire, i.e. le chevauchement potentiel des sphérolites en fin de cristallisation [67] [68].

$$\alpha(T, v) = 1 - e^{\frac{-\chi(T)}{|v|^{n_{Av}}}} \qquad \textbf{Equation 1-51}$$

v : vitesse de refroidissement (K/s)

$\chi(T)$ : fonction paramétrique de la température (T) indépendante de la vitesse de refroidissement, liée à la vitesse et au type de cristallisation ($s^{nAv}/K^{nAv}$)

$n_{Av}$ : exposant d'Avrami dépendant de la géométrie des structures cristallines et du type de germination (cf.Tableau 1-5)

Dans le cas d'un refroidissement à vitesse non constante, *Nakamura* propose une autre définition du taux de cristallisation qui suit l'Equation 1-52. On retrouve ainsi une expression équivalente à celle proposée par Kolmogorov (cf. Equation 1-49) [54], [69].

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-(\int_0^t K_{nak}(T(t))dt)^{n_{Av}}) \qquad \textbf{Equation 1-52}$$

$K_{nak}=K_{av}^{1/nAv}$

Ces différents modèles de cristallisation présentent de nombreuses limites. Tout d'abord dans la majeure partie des études expérimentales, le nombre d'Avrami n'est pas un nombre entier, car la germination est souvent intermédiaire entre sporadique et instantanée. La vitesse de croissance des entités ne peut effectivement pas être constante pendant toute la cristallisation, car les défauts de chaines sont rejetés au fur et à mesure dans le fondu, ce qui peut provoquer un ralentissement en fin de cristallisation. Ainsi, l'interprétation du coefficient d'Avrami n'est pas évidente, en raison des changements de volumes dus à des transitions de phase, à une cristallisation incomplète ou encore à une différence de densité entre les phases amorphes et cristallines. L'hypothèse d'un échantillon isochore posée par Avrami n'est donc pas respectée. Par ailleurs un autre phénomène n'est pas pris en compte dans ces modèles, il s'agit de la cristallisation secondaire. Elle a lieu soit à la fin de la cristallisation primaire, soit de manière simultanée, lorsque les sphérolites empiètent les uns sur les autres. Il y a alors deux sous-phénomènes : la cristallisation de molécules amorphes et le perfectionnement de certains cristaux. Pour pourvoir appliquer les modèles issus de celui d'Avrami, il est donc préférable de se placer à un taux de cristallisation inférieur à 0,5 car au-dessus de cette valeur la cristallisation secondaire peut devenir prépondérante [7] [12] [48] [56] [54].
Pour améliorer ces modèles et prendre en compte la cristallisation secondaire, *Hillier* [70] propose une expression de la cristallisation selon deux termes, l'un correspondant à la cristallisation primaire et le second à la cristallisation secondaire (cf. Equation 1-53). Dans ce modèle, la cristallisation primaire débute avant la cristallisation secondaire. L'expression du taux de transformation est alors une convolution de la fonction d'Avrami et d'une fonction exponentielle décroissante. *Velisaris et Seferis* [71] proposent, eux, une expression du taux de transformation sous la forme d'une somme pondérée de deux fonctions d'Avrami (cf. Equation 1-54). Dans le cas du modèle de *Velisaris et Seferis*, on considère que les cristallisations primaires et secondaires sont simultanées, contrairement au modèle d'Hillier [4] [54].

$$\alpha(t) = w_1(1 - \exp(-K_1 t^{n_1}) + w_2 K_2 n_2 \int_0^t (1 - \exp(-K_1 \theta^{n_1}))(t-\theta)^{n_2-1}\exp(-K_2(t-\theta))^{n_2} d\theta \qquad \textbf{Equation 1-53}$$

$$\alpha(t) = \omega_1(1 - \exp(-K_{av1}(T)t^{n1})) + (1-\omega_1)(1 - \exp(-K_{av2}(T)t^{n2})) \qquad \textbf{Equation 1-54}$$

$n_1$ : coefficent d'Avrami de la cristallisation primaire
$n_2$ : coefficent d'Avrami de la cristallisation secondaire
$K_1$ : coefficient d'Avrami de la cristallisation primaire
$K_2$ : coefficient d'Avrami de la cristallisation secondaire

$K_{av1}$ : fonction d'Avrami de la cristallisation primaire
$K_{av2}$ : fonction d'Avrami de la cristallisation secondaire
$w_1$ : coefficient pondéré associé à la cristallisation primaire
$w_2$ : coefficient pondéré associé à la cristallisation secondaire

#### B.4.5.e) Cas du PEKK

Dans ce paragraphe, on s'intéresse plus particulièrement aux travaux menés sur la cinétique de cristallisation du PEKK.
Une étude de cristallisation isotherme du PEKK a été réalisée par *Choupin et al.*[72], qui montrent que la nucléation est quasi-instantanée dans le cas d'un polymère pur et que les sphérolites apparaissent dans tout le fondu. Le diamètre des sphérolites obtenus dans un polymère pur est compris entre 6 µm et 15 µm. Pour prévoir la cinétique de cristallisation en conditions isothermes, *Choupin et al*. utilisent un modèle d'Hillier (cf. Equation 1-53), dont les fonctions d'Avrami $K_1(T)$ et $K_2(T)$ s'expriment selon la théorie de Lauritzen et Hoffman.

$$K_1(T) = K_{01}\exp(\frac{-2U^*}{R(T-T_\infty)})\exp(\frac{-2K_{g1}}{fT\Delta T}) \quad \textbf{Equation 1-55}$$

$$K_2(T) = K_{02}\exp(\frac{-U^*}{R(T-T_\infty)})\exp(\frac{-K_{g2}}{fT\Delta T}) \quad \textbf{Equation 1-56}$$

$$K_{01} = \pi N_{01} {G_{01}}^2 \quad \textbf{Equation 1-57}$$

$$K_{02} = N_{02}G_{02} \quad \textbf{Equation 1-58}$$

$T_c$ : Température de cristallisation (K)
f : coefficient de correction $(\frac{2T}{T_f^\circ+T})$
$\Delta$T= $T_f^\circ$-$T_c$ (K)

Dans le cas d'une cristallisation anisotherme, *Choupin* [59] considère une succession de cristallisations isothermes et fait l'hypothèse de continuité pour passer d'un palier de température à l'autre à la fois pour les cristallisations primaires et secondaires. Ce système peut être résolu par une méthode d'Euler implicite. Avec cette première approche, les prévisions surestiment le taux de cristallisation et ce d'autant plus pour d'importantes vitesses de refroidissement. Pour palier à cette surestimation *Choupin* ajoute un temps d'induction non-isotherme qui provoque un retard en début de cristallisation [59].

### *B.4.6) Influence de la cristallinité sur les propriétés finales du matériau*

La compréhension des phénomènes de cristallisation est un point essentiel pour l'élaboration de composites car le degré de cristallinité ainsi que la structure cristalline ont un impact sur les propriétés mécaniques et chimiques du matériau.

#### B.4.6.a) Influence du degré de cristallinité

Un haut degré de cristallinité apporte une importante résistance à la fois chimique et en température au polymère ainsi qu'un point de fusion précis. En revanche à basse température, un haut degré de cristallinité provoque un abaissement des propriétés en fracture et en dureté

du matériau. Le degré de cristallinité influe également sur les propriétés optiques du matériau. Ainsi plus le matériau est cristallin , plus il est opaque [49] [73].

#### B.4.6.b) Influence de la morphologie cristalline

En plus du degré de cristallinité, il est important de prendre en compte la morphologie des sphérolites et son influence sur les propriétés du matériau. *Talbott et al.*[74] indiquent que si la phase cristalline est composée de nombreux petits sphérolites, il peut y avoir une déformation plastique intra-sphérolitique. Le matériau a alors une capacité d'absorption d'énergie importante et est plus ductile. Au contraire, si le diamètre des sphérolites est grand, la déformation inter-sphérolitique provoquera une concentration des contraintes à l'interface entre les sphérolites, provoquant la propagation de fissures inter-sphérolitiques. Le matériau a alors un comportement plus fragile [8].

## C) Etude des porosités

L'une des principales propriétés du stratifié contrôlées suite à son élaboration est son taux de porosité. En effet, les porosités constituent l'un des principaux facteurs d'abaissement des propriétés mécaniques de pièces composites. Il est donc utile de les contrôler sur le matériau final mais également de comprendre les phénomènes de leur création et de leur réduction.

### C.1) Estimation et classification des porosités

Différentes méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour mesurer la porosité :

- la digestion par acide, qui est une méthode destructive
- la microscopie et l'analyse d'images. Cette méthode dépend fortement des conditions d'acquisition et est notamment très sensible à l'éclairage et au polissage. Le taux de porosité estimé par cette méthode est souvent inférieur au taux réel.
- les ultrasons, qui dépendent fortement du positionnement et de la taille des porosités
- la tomographie
- la thermographie infra-rouge, qui détecte les changements dans la diffusivité thermique causés par des inhomogénéités dans le matériau composite. Cette méthode n'est généralement valable que pour des défauts de surface ou peu profonds [6] [24] [77].

Ces différentes méthodes permettent d'évaluer le taux de porosité. Mais pour certaines, elles sont aussi un moyen d'étudier la localisation et la forme des porosités, qui peuvent ainsi être regroupées en deux catégories : les porosités de surface (importance esthétique et aérodynamique) et les porosités de volume, ayant un impact sur les propriétés mécaniques. Ces dernières porosités peuvent elles-mêmes être divisées en trois catégories :

- Les porosités inter-laminaires situées entre les plis et qui sont de forme allongée. Il s'agit principalement d'air piégé pendant le processus d'empilement de pré-imprégnés rugueux. Ces porosités constituent des canaux d'évacuation permettant le passage rapide des espèces volatiles au cours de la consolidation. [54]

- Les porosités de matrice présentes sous forme de bulles. Elles sont principalement issues de dégagement d'espèces volatiles formées lors de la production du pré-imprégné. L'humidité est l'une des principales causes de ce type de porosités.
- Les porosités de mèche, liées à des mèches mal imprégnées. Contrairement aux porosités précédentes qui sont souvent isolées les unes des autres, les porosités de mèche sont plus ou moins continues dans le plan. Elles peuvent elles aussi constituer des canaux d'évacuation lors de la consolidation du stratifié [54], [24], [75], [76].

### C.2) Causes de porosités

#### *C.2.1) Influence de la température*

Les effets de la température sur l'évolution des porosités sont encore mal compris et peuvent être antagonistes. Une hausse de température provoque une augmentation du diamètre des porosités déjà existantes d'après la loi des gaz parfaits. Mais la température favorise également la diffusion des gaz et peut donc potentiellement permettre l'évacuation des espèces volatiles et ainsi diminuer le taux final de porosité. La loi de Henry définit également la solubilité d'un gaz comme fonction de la température et de la pression partielle de ce gaz. Selon cette loi, il existe une valeur optimale de la température pour solubiliser le gaz [78] [77] [24].

#### *C.2.2) Influence de la pression*

En plus de l'effet de la température s'ajoute celui de la pression. En effet, l'application de pressions importantes favorise la formation de cavités de petite taille et de forme arrondie. A contrario des pressions faibles entrainent la formation de prosoités de grandes tailles et de forme allongée. *Lystrup et al* [79] montrent également que l'application d'une pression relativement élevée dès le début du cycle thermique va permettre de limiter les effets de la température et donc d'inhiber la croissance des porosités en début d'élaboration par minimisation des gradients de concentration des espèces diffusantes. Il est cependant important de ne pas appliquer une pression trop élevée afin de ne pas essorer la résine et donc de ne pas produire des pièces hors tolérance en taux de matrice. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre les taux acceptables de porosités et la quantité de matrice pour définir la valeur de pression à appliquer [64] [65] [75] [77].

Dans le cas d'une élaboration uniquement sous bâche, la pression maximale atteignable est de l'ordre de 1000 mbar, ce qui est inférieur à celle des espèces volatiles présentes dans le système. Pour cette raison l'élimination des gaz piégés et des espèces volatiles dépend fortement, dans ce cas, des mécanismes de transport de gaz tels que la diffusion et l'advection [2] [60].

### C.3) Phénomènes de réduction des porosités

Les études de *Louis* [82] montrent que, dans le cas de pré-imprégnés, le phénomène de diffusion a un impact négligeable sur les transports de gaz que le phénomène d'advection. Pour cette raison, nous nous intéresserons principalement à ce phénomène au cours de cette thèse. Le phénomène d'advection est principalement lié aux macro-pores et résulte d'un potentiel de pression. Il est décrit par la loi de Darcy, qui peut s'exprimer dans le cas d'un flux laminaire en

1D suivant l'Equation 1-59. Le temps caractéristique de ce phénomène est défini par l'Equation 1-60 [24] [54] [75] [83] [84] [85].

$$v = \frac{-K_{perm}}{\eta_{gaz}} \frac{\partial P}{\partial x}$$ **Equation 1-59**

$$t_{Darcy} = \frac{Q \eta_{air} L^2}{K_{perm} \Delta P}$$ **Equation 1-60**

$K_{perm}$ : perméabilité du composite ($m^2$)
L : longueur caractéristique du flux (m)
Q : débit d'air ($m^3/s$)
$\eta_{gaz}$ : viscosité dynamique du gaz (Pa.s)
$\eta_{air}$ : viscosité de l'air (Pa.s) ( = $1{,}8.10^{-5}$)

Dans le cas de stratifiés, on distingue deux types de perméabilité : la perméabilité interlaminaire et la perméabilité intralaminaire. La perméabilité interlaminaire est une à deux fois plus élevée que la perméabilité intralaminaire et est fortement affectée par la forme et la qualité de surface du pré-imprégné. La perméabillité d'une surface rugueuse est plus importante que celle d'une surface lisse. De plus la présence d'une couche de matrice en surface du pré-imprégné réduit la perméabilité transverse du stratifié, en gênant le transport de gaz dans la direction de l'épaisseur. Par ailleurs, ces perméabilités plan et hors-plan du stratifié sont amenées à diminuer au cours de la consolidation en raison des transformations des aspérités de surface et de l'évolution de la viscosité de la matrice [24] [27] [63] [71] [75] [83] [84] [87].

### C.4) Conséquences des porosités

On considère que la valeur du taux de porosités doit être inférieure à 1% et que les porosités doivent être iso-réparties pour que le matériau ait de bonnes propriétés mécaniques. Pour des taux plus élevés, la porosité réduit les propriétés mécaniques et notamment les propriétés en fatigue du matériau. Dans le milieu aéronautique, une valeur maximale du taux de porosité de 5 % est tolérée. Concernant les propriétés statiques, la présence de porosités diminue notamment la résistance au cisaillement interlaminaire. Cette diminution de l'ILSS est causée par une réduction de l'aire de la section transverse due aux porosités (cf. Equation 1-61)

$$S(V_v) = S(0\%) \sqrt{\frac{4.V_v}{\pi}}$$ **Equation 1-61**

S(0%) : ILSS théorique pour un matériau non poreux
$V_v$ : fraction volumique de porosités

Cependant l'impact des porosités sur les propriétés mécaniques des pièces reste difficile à modéliser en raison du fort impact de la distribution et de la forme des porosités. En effet, une porosité présente à un endroit critique peut être beaucoup plus dangereuse qu'un grand nombre de porosités réparties sur l'ensemble de l'échantillon. De plus certaines formes de porosités peuvent favoriser des initiations de fissures prématurées [54] [77] [87] [88] [89] [90] [91].

## Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les principaux travaux qui ont déjà été menés dans le domaine de l'élaboration de stratifiés thermoplastiques. La consolidation d'un composite est ainsi soumise à de nombreux phénomènes physico-chimiques qui sont, la plupart du temps, couplés entre eux. Il est important de prendre en compte l'ensemble de ces étapes de consolidation (mise en contact des plis, adhésion, écoulement fibres/matrice, cristallisation…) pour définir les conditions optimales du procédé et les caractéristiques du matériau initial permettant de produire un composite final de bonne qualité (bonne adhésion interpli, faible taux de porosités, propriétés mécaniques élevées…). L'étude des phénomènes de consolidation réalisée au cours de cette thèse s'appuie donc sur l'ensemble des travaux présentés dans ce chapitre.
L'état de l'art réalisé souligne également le peu d'études portant sur la consolidation de stratifiés en conditions de basse pression. Or la mise en place de nouveaux procédés sous vide, par le milieu industriel, nécessite la compréhension des phénomènes physico-chimiques, responsables de la consolidation, dans ces nouvelles conditions d'élaboration. Pour étudier ces phénomènes, de nouvelles méthodes de suivi d'élaboration ont été développées au cours de cette thèse.

## Bibliographie


[1] D. Veazey, T. Hsu, et E. D. Gomez, « Next generation high-performance carbon fiber thermoplastic composites based on polyaryletherketones: REVIEW », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, nº 6, févr. 2017.

[2] K. H. Gardner, B. S. Hsiao, R. R. Matheson, et B. A. Wood, « Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone) », *Polymer*, vol. 33, nº 12, p. 2483‑2495, janv. 1992.

[3] L. E. Quiroga Cortes, « Composites thermoplastiques conducteurs à finalité aéronautique PEKK/fibres de carbone/fils submicroniques d'argent: de l'élaboration aux comportements électrique et mécanique », Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2016.

[4] B. S. Hsiao, I. Y. Chang, et B. B. Sauer, « Isothermal crystallization kinetics of poly(ether ketone ketone) and its carbon-fibre-reinforced composites », *Polymer*, vol. 32, nº 15, p. 2799‑2805, janv. 1991.

[5] H. Xiong, A. Rusanov, N. Hamila, et P. Boisse, « Consolidation modelling for thermoplastic composites forming simulation », 2016, p. 170044.

[6] J.-F. Lamèthe, « Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins; application à la mise en oeuvre par soudure », Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 2005.

[7] C. Nicodeau, « Continuous welding modeling of thermoplastic matrix composites », phdthesis, Arts et Métiers ParisTech, 2005.

[8] F. Lemarchand, « Étude de l'apparition des contraintes résiduelles dans le procédé d'empilement par soudage et consolidation en continu de composites thermoplastiques », phdthesis, Arts et Métiers ParisTech, 2008.

[9] P. H. Dara et A. C. Loos, « Thermoplastic matrix composite processing model », sept. 1985.

[10] W. I. Lee et G. S. Springer, « A model of the manufacturing process of thermoplastic matrix composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 21, nº 11, p. 1017–1055, 1987.

[11] C. Ageorges, L. Ye, et M. Hou, « Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites: a review », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, nº 6, p. 839‑857, juin 2001.

[12] A. Levy, D. Heider, J. Tierney, et J. W. Gillespie, « Inter-layer thermal contact resistance evolution with the degree of intimate contact in the processing of thermoplastic composite laminates », *J. Compos. Mater.*, vol. 48, nº 4, p. 491‑503, févr. 2014.

[13] R. Schledjewski et M. Latrille, « Processing of unidirectional fiber reinforced tapes—fundamentals on the way to a process simulation tool (ProSimFRT) », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, nº 14, p. 2111‑2118, nov. 2003.

[14] C. A. Butler, R. L. Mccullough, R. Pitchumani, et J. W. Gillespie, « An Analysis of Mechanisms Governing Fusion Bonding of Thermoplastic Composites », *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 11, nº 4, p. 338‑363, juill. 1998.

[15] F. Yang et R. Pitchumani, « A fractal Cantor set based description of interlaminar contact evolution during thermoplastic composites processing », *J. Mater. Sci.*, vol. 36, nº 19, p. 4661–4671, 2001.

[16] M. A. Khan, P. Mitschang, et R. Schledjewski, « Identification of some optimal parameters to achieve higher laminate quality through tape placement process », *Adv. Polym. Technol.*, vol. 29, nº 2, p. 98‑111, juill. 2010.

[17] J. Lindt, « Engineering principles of the formation of epoxy resin composites. I Mathematical model of the fluid flow », présenté à National SAMPE Symposium and Exhibition, 27 th, San Diego, CA, 1982, p. 141‑149.

[18] J. Williams, T. Donnellan, et R. Trabocco, « A predictive model for resin flow during composite processing », présenté à National SAMPE, 16 th, 1984.

[19] C. J. Bartlett, « Use of the Parallel Plate Plastometer To Characterize Glass-Reinforced Resins: I. Flow Model », *J. Elastomers Plast. - J ELASTOM PLAST*, vol. 10, p. 369‑376, oct. 1978.
[20] C. Ageorges, L. Ye, Y.-W. Mai, et M. Hou, « Characteristics of resistance welding of lap shear coupons.: Part II. Consolidation », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, nº 8, p. 911–919, 1998.
[21] T. Baumard, O. De Almeida, G. Menary, Y. Le Maoult, F. Schmidt, et J. Bikard, « Determination of thermal contact conductance in vacuum-bagged thermoplastic prepreg stacks using infrared thermography », présenté à AIP Conference Proceedings 1769, 2016, p. 110002.
[22] S. F. Cassidy et P. F. Monaghan, « Effect of contact resistances on the thermal conductivity of an unconsolidated fibre-reinforced thermoplastic prepreg stack », *Compos. Manuf.*, vol. 5, nº 4, p. 225–230, 1994.
[23] C. Ageorges, L. Ye, Y.-W. Mai, et M. Hou, « Characteristics of resistance welding of lap shear coupons. Part I: Heat transfer », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, nº 8, p. 899‑909, août 1998.
[24] T. Centea, L. K. Grunenfelder, et S. R. Nutt, « A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 70, p. 132‑154, mars 2015.
[25] P. Schaefer, S. Kreuzhage, S. Zaremba, et K. Drechsler, « Experimental investigation of inter-layer thermal contact resistance and its relevance for consolidation of thermoplastic composites », présenté à ECCM17, München, 2016.
[26] P. G. De Gennes, « The Formation of Polymer/Polymer Junctions », in *Tribology Series*, vol. 7, J. M. Georges, Éd. Elsevier, 1981, p. 355‑367.
[27] S. C. Mantell et G. S. Springer, « Manufacturing Process Models for Thermoplastic Composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 26, nº 16, p. 2348‑2377, janv. 1992.
[28] J. A. Barnes et F. N. Cogswell, « Transverse flow processes in continuous fibre-reinforced thermoplastic composites », *Composites*, vol. 20, nº 1, p. 38‑42, janv. 1989.
[29] W. F. Stanley et P. J. Mallon, « Intraply shear characterisation of a fibre reinforced thermoplastic composite », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, nº 6, p. 939‑948, juin 2006.
[30] G. B. McGuinness et C. M. ÓBrádaigh, « Characterisation of thermoplastic composite melts in rhombus-shear: the picture-frame experiment », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, nº 1‑2, p. 115‑132, janv. 1998.
[31] R. W. Roberts et R. S. Jones, « Rheological characterization of continuous fibre composites in oscillatory shear flow », *Compos. Manuf.*, vol. 6, nº 3‑4, p. 161‑167, janv. 1995.
[32] T. G. Rogers, « Squeezing flow of fibre-reinforced viscous fluids », *J. Eng. Math.*, vol. 23, nº 1, p. 81‑89, mars 1989.
[33] T. A. Martin et D. Bhattacharyya, « Squeeze flow in thermoplastic composites », in *Polypropylene*, vol. 2, J. Karger-Kocsis, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999, p. 776‑782.
[34] E. Guazzelli, « Rhéologie des fluides complexes ». oct-2001.
[35] D. J. Groves, A. M. Bellamy, et D. M. Stocks, « Anisotropic rheology of continuous fibre thermoplastic composites », *Composites*, vol. 23, nº 2, p. 75–80, 1992.
[36] D. J. Groves et D. M. Stocks, « Rheology of thermoplastic-carbon fibre composite in the elastic and viscoelastic states », *Compos. Manuf.*, vol. 2, nº 3‑4, p. 179–184, 1991.
[37] R. B. Pipes, J. W. S. Hearle, A. J. Beaussart, A. M. Sastry, et R. K. Okine, « A Constitutive Relation for the Viscous Flow of an Oriented Fiber Assembly », *J. Compos. Mater.*, vol. 25, nº 9, p. 1204‑1217, sept. 1991.
[38] T. G. Rogers, « Rheological characterization of anisotropic materials », *Composites*, vol. 20, nº 1, p. 21‑27, janv. 1989.

[39] A. B. Wheeler et R. S. Jones, « A characterization of anisotropic shear flow in continuous fibre composite materials », *Compos. Manuf.*, vol. 2, nº 3‑4, p. 192‑196, janv. 1991.
[40] M. G. Corradini et M. Peleg, « Consistency of dispersed food systems and its evaluation by squeezing flow viscometry », 2005.
[41] G.-P. Picher-Martel, A. Levy, et P. Hubert, « Compression molding of Carbon/Polyether ether ketone composites: Squeeze flow behavior of unidirectional and randomly oriented strands », *Polym. Compos.*, vol. 38, nº 9, p. 1828‑1837, sept. 2017.
[42] S. F. Shuler et S. G. Advani, « Flow Instabilities during the Squeeze Flow of Multiaxial Laminates », *J. Compos. Mater.*, vol. 31, nº 21, p. 2146‑2160, nov. 1997.
[43] H.-R. Lin et S. G. Advani, « Processing models and characterization of thermoplastic composite wound parts », *Polym. Compos.*, vol. 18, nº 3, p. 405‑411, juin 1997.
[44] R. Balasubramanyam, R. S. Jones, et A. B. Wheeler, « Modelling transverse flows of reinforced thermoplastic materials », *Composites*, vol. 20, nº 1, p. 33‑37, janv. 1989.
[45] E. L. Wang et T. G. Gutowski, « Laps and gaps in thermoplastic composites processing », *Compos. Manuf.*, vol. 2, nº 2, p. 69‑78, janv. 1991.
[46] S. F. Shuler et S. G. Advani, « Transverse squeeze flow of concentrated aligned fibers in viscous fluids », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 65, nº 1, p. 47–74, 1996.
[47] A. Levy et G.-P. Picher-Martel, « Modeling the squeeze flow of a thermoplastic composite tape during forming », présenté à 2012 COMSOL Conference, Boston, 2012.
[48] C. Ageorges, L. Ye, Y.-W. Mai, et M. Hou, « Characteristics of resistance welding of lap-shear coupons. Part III. Crystallinity », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, nº 8, p. 921‑932, août 1998.
[49] J. Aucher, « Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable », INSA de Rouen, 2009.
[50] G. da Cunha Vasconcelos et R. Mazur, « Evaluation of crystallization kinetics of poly (ether-ketone-ketone) and poly (ether-ether-ketone) by DSC », p. 155‑162, 2010.
[51] A. Franbourg, « Influence d'un traitement à l'état fondu sur la structure cristalline et les propriétés mécaniques du poyl(oxymethylene) et du poly(ether-ethercetone) », Université Lille 1, 1990.
[52] D. J. Blundell, R. A. Crick, B. Fife, J. Peacock, A. Keller, et A. Waddon, « Spherulitic morphology of the matrix of thermoplastic PEEK/carbon fibre aromatic polymer composites », *J. Mater. Sci.*, vol. 24, nº 6, p. 2057–2064, 1989.
[53] A. J. Lovinger et D. D. Davis, « Electron-microscopic investigation of the morphology of a melt-crystallized polyaryletherketone », *J. Appl. Phys.*, juin 1998.
[54] J. Faraj, « Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d'un composite à base d'une résine thermoplastique (Ployamide 66) », Université de Nantes, 2016.
[55] M. Avrami, « Kinetics of Phase Change. I General Theory », *J. Chem. Phys.*, vol. 7, nº 12, p. 1103‑1112, déc. 1939.
[56] S.-L. Gao et J.-K. Kim, « Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, nº 6, p. 517–530, 2000.
[57] B. Chabert, J. Chauchard, et J. Cinquin, « Etude par DSC de la cristallisation non isotherme de matrices PA66 en presence de fibres de verre », in *Macromolecular Symposia*, 1987, vol. 9, p. 99–111.
[58] J. Wang, X. Yang, G. Li, et E. Zhou, « Isothermal and nonisothermal crystallization of poly(aryl ether ketone ketone) with all-para phenylene linkage », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, nº 14, p. 3431‑3438, déc. 2001.
[59] T. Choupin, « Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters », Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2017.
[60] S. L. Hafsaoui, « Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage », Paris, ENSAM, 2013.

[61] F. Détrez, « Nanomécanismes de déformation des polymères semi-cristallins : Etude in situ par microscopie à force atomique et modélisation », Universié des sciences et technologies de Lille, 2008.
[62] M. L. Di Lorenzo et C. Silvestre, « Non-isothermal crystallization of polymers », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, nº 6, p. 917‑950, août 1999.
[63] N. Barhoumi, « Elaboration et mise en forme de matériaux polymères à base de l'ε-caprolactame (PA6) par le procédé de rotomoulage réactif », phdthesis, INSA de Lyon, 2013.
[64] M. Aressy, « Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage », Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2013.
[65] J. I. Jr. Lauritzen et J. D. Hoffman, « Formation of Polymer Crystals with Folded Chains from Dilute Solution », *The Journal of Chemical Physics*, p. 73‑102, 1960.
[66] X. Tardif, « Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression », phdthesis, Université de Nantes, 2012.
[67] T. Ozawa, « Kinetics of non-isothermal crystallization », *Polymer*, vol. 12, nº 3, p. 150‑158, mars 1971.
[68] Y. Long, R. A. Shanks, et Z. H. Stachurski, « Kinetics of polymer crystallisation », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 20, nº 4, p. 651‑701, janv. 1995.
[69] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, et T. Amano, « Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, nº 5, p. 1077‑1091, 1972.
[70] I. H. Hillier, « Modified avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers », *J. Polym. Sci. A*, vol. 3, nº 9, p. 3067‑3078, sept. 1965.
[71] C. N. Velisaris et J. C. Seferis, « Crystallization kinetics of polyetheretherketone (PEEK) matrices », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, nº 22, p. 1574‑1581, décembre 1986.
[72] T. Choupin, C. Paris, J. Cinquin, B. Fayolle, et G. Régnier, « Isothermal Crystallziation Kinetic of Poly (etherketoneketone)(PEKK) with meta linkages ».
[73] R. McCool *et al.*, « Thermoforming carbon fibre-reinforced thermoplastic composites », *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Mater. Des. Appl.*, vol. 226, nº 2, p. 91‑102, avr. 2012.
[74] M. F. Talbott, G. S. Springer, et L. A. Berglund, « The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK », *J. Compos. Mater.*, juill. 2016.
[75] L. Farhang, « Void evolution during processing of out-of-autoclave prepreg laminates », University of British Columbia, 2014.
[76] L. K. Grunenfelder et S. R. Nutt, « Void formation in composite prepregs – Effect of dissolved moisture », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, nº 16, p. 2304‑2309, déc. 2010.
[77] Y. Ledru, « Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques », Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
[78] Y. Gu, M. Li, Z. Zhang, et Z. Sun, « Measuring method and process analysis of void formation conditions for resin matrix composites ».
[79] T. Løgstrup Andersen et Å. Lystrup, *Autoclave consolidation of fibre composites with a high-temperature thermoplastic matrix*. Tåstrup: Center for plastbaserede kompositmaterialer, 1992.
[80] T. G. Gutowski, T. Morigaki, et Z. Cai, « The consolidation of laminate composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 21, nº 2, p. 172–188, 1987.
[81] T. G. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J. Kingery, et S. Wineman, « Consolidation Experiments for Laminate Composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 21, nº 7, p. 650‑669, juill. 1987.
[82] B. M. Louis, « Gas transport in out-of-autoclave prepreg laminates », University of British Columbia, 2010.
[83] K. Hsiao, « Gas transport and water vapourization in out-of-autoclave prepreg laminates », University of British Columbia, 2012.

[84] J. Wells, « Behaviour of resin voids in out-of-autoclave prepreg processing », University of British Columbia, 2015.
[85] S. M. R. Kazmi, R. Das, et K. Jayaraman, « Sheet forming of flax reinforced polypropylene composites using vacuum assisted oven consolidation (VAOC) », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, nº 11, p. 2375‑2386, nov. 2014.
[86] T. Kourkoutsaki, S. Comas-Cardona, C. Binetruy, R. K. Upadhyay, et R. Hinterhoelzl, « The impact of air evacuation on the impregnation time of Out-of-Autoclave prepregs », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 79, p. 30‑42, décembre 2015.
[87] T. Centea et P. Hubert, « Out-of-autoclave prepreg consolidation under deficient pressure conditions », *J. Compos. Mater.*, vol. 48, nº 16, p. 2033‑2045, juill. 2014.
[88] P. Olivier, J. P. Cottu, et B. Ferret, « Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates », *Composites*, vol. 26, nº 7, p. 509–515, 1995.
[89] X. Liu et F. Chen, « A review of void formation and its effects on the mechanical performance of carbon fiber reinforced plastic », *Eng. Trans.*, vol. 64, nº 1, p. 33–51, 2016.
[90] L. Liu, B.-M. Zhang, D.-F. Wang, et Z.-J. Wu, « Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates », *Compos. Struct.*, vol. 73, nº 3, p. 303‑309, juin 2006.
[91] M. R. Wisnom, T. Reynolds, et N. Gwilliam, « Reduction in interlaminar shear strength by discrete and distributed voids », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 56, nº 1, p. 93–101, 1996.

# CHAPITRE 2 : PROPRIETES MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour objectif de définir les propriétés thermomécaniques des matériaux utilisés au cours de cette thèse, ainsi que de présenter les méthodes expérimentales permettant de réaliser un suivi des phénomènes de consolidation durant tout le cycle d'élaboration.

La première partie de ce chapitre présente les méthodes de caractérisation des propriétés des deux pré-imprégnés ainsi que les résultats obtenus par ces techniques. La seconde partie est consacrée aux méthodes de consolidation développées et à leur instrumentation. Enfin la dernière partie porte sur les techniques de contrôle des pièces élaborées.

Deux pré-imprégnés unidirectionnels de type PEKK (Poly-Ether-Ketone-Ketone) / fibres de carbone provenant de deux fournisseurs différents sont utilisés au cours de cette thèse. Ils seront par la suite notés *Pré-imprégné A* et *Pré-imprégné B*.

**A) Présentation des pré-imprégnés PEKK/fibres de carbone ..... 52**
A.1) Critères matériau du domaine aéronautique ..... 52
A.2) Caractérisation de la matrice ..... 53
A.3) Caractérisation des pré-imprégnés ..... 62
A.4) Conclusion ..... 68
**B) Mise en place de systèmes de consolidation hors-autoclave ..... 68**
B.1) Système de consolidation sous bâche en étuve ..... 69
B.2) Système de consolidation sous bâche sur plateau chauffant ..... 70
B.3) Conclusion ..... 76
**C) Contrôle qualité des stratifiés ..... 76**
C.1) Contrôle par thermographie infrarouge active ..... 77
C.2) Observations microscopiques des stratifiés ..... 78
C.3) Essais de flexion trois points sur appuis rapprochés ..... 78
C.4) Conclusion ..... 80
**D) Conclusion ..... 81**
**E) Bibliographie ..... 82**

# A) Présentation des pré-imprégnés PEKK/fibres de carbone

## A.1) Critères matériau du domaine aéronautique

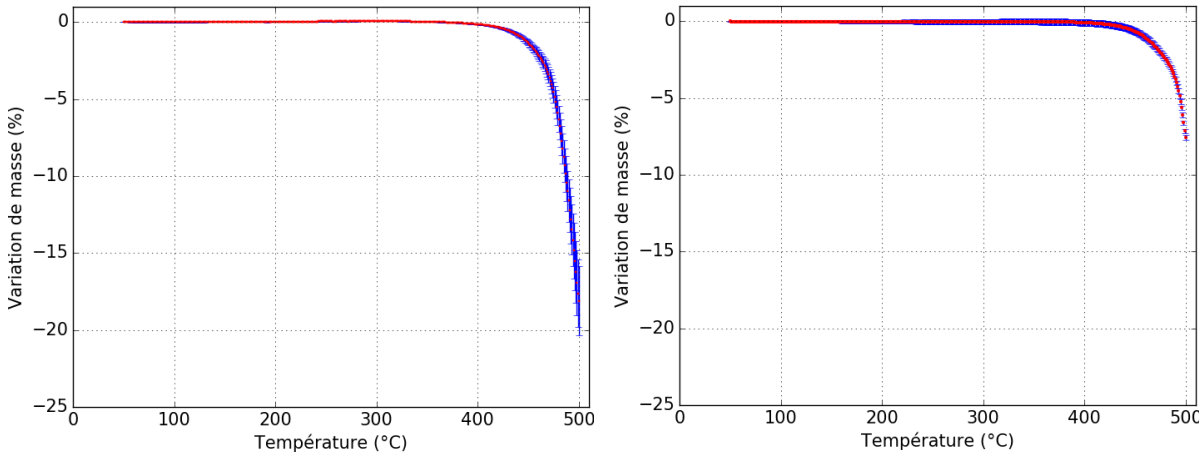
Les matériaux composites utilisés dans le milieu aéronautique doivent répondre à de nombreux critères que ce soit en température, en contraintes mécaniques ou encore en résistance aux conditions environnementales. Ces critères varient en fonction du domaine d'application, civil ou militaire, et du type de pièces (fuselage, ailes…). Dans les conditions les plus sévères, les matériaux doivent tenir à d'importantes températures d'utilisation (aux environs de 200 °C – 250 °C), avoir un module d'Young et une contrainte à rupture élevés sur l'ensemble de la gamme de températures de service, une bonne résistance à l'humidité ou encore une faible densité (inférieure à 1,5). Par ailleurs, les conditions de mise en œuvre et le coût de la matière première constituent également des critères de sélection pour le milieu industriel.
Les matrices thermoplastiques à haute performance telles que le PPS ou les PAEKs représentent des matériaux de choix car ils remplissent un grand nombre de ces critères. Ces matrices ont effectivement des températures d'utilisation supérieures à 200 °C, ce qui les distingue d'une matrice époxy. Leur module d'Young reste effectivement élevé pour des températures supérieures à leur Tg, en raison de leur caractère semi-cristallin (existence d'un plateau caoutchoutique). La résistance à l'humidité est également très importante dans le cas du PPS ou des matrices de PAEKs, avec une reprise en humidité plus de dix fois inférieure pour ces matériaux à celle de l'époxy. Le choix entre ces deux types de matrice, PPS et PAEKs, se fait principalement sur le critère de la contrainte maximale à rupture. En effet la contrainte en traction des PAEKs est environ supérieure de 25 % par rapport à celle du PPS. Pour l'ensemble de ces raisons, la famille des PAEKs représente de bons candidats pour répondre aux exigences du milieu aéronautique. Parmi ces polymères, le PEKK offre des résistances en traction et en compression parmi les plus importantes et une haute température de transition vitreuse c'est pourquoi elle est de plus en plus utilisée dans milieu aéronautique.
Les fibres de carbone sont sélectionnées au dépend des fibres de verre et d'aramide car elles présentent à la fois des propriétés mécaniques élevées (résistance en traction et module d'élasticité importants), une bonne résistance à la température et une faible reprise en humidité.
Enfin les matériaux semi-finis sont des pré-imprégnés unidirectionnels, qui permettent de conserver d'importantes propriétés mécaniques grâce à la longueur des fibres. De plus, l'architecture unidirectionnelle permet d'obtenir un matériau avec une fraction volumique de fibres élevée et d'adapter l'empilement du stratifié en fonction du type de pièce à élaborer [1] [2].
Les pré-imprégnés utilisés au cours de cette thèse sont des préimprégnés unidirectionnels PEKK/fibres de carbone de grammage (145 g/m$^2$) et de fraction massique de fibres (66%) identiques. Dans un premier temps, une caractérisation des propriétés de la matrice est réalisée et dans un second temps ce sont les propriétés de l'ensemble fibres/matrice qui sont présentées.

## A.2) Caractérisation de la matrice

### *A.2.1) Analyse thermogravimétrique des pré-imprégnés (ATG)*

Afin de s'assurer que l'on ne dégrade pas la résine PEKK lors de l'élaboration, on réalise une Analyse ThermoGravimétrique (ATG) des deux matériaux. L'ATG consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon placé dans une atmosphère donnée en fonction du temps et / ou de la température. L'appareil d'ATG contient deux nacelles, une de référence et une contenant l'échantillon, reliées à des balances de précision. La comparaison des variations de masse de ces deux nacelles permet d'identifier clairement les transformations physico-chimiques du matériau telles que des phénomènes d'évaporation d'eau ou de solvants, d'oxydation ou encore de décomposition

Pour les deux pré-imprégnés cette étude est réalisée sous air. On se place donc dans des conditions favorables à l'oxydation du matériau, et bien plus sévères que celles observées par les stratifiés lors de leur consolidation qui est réalisée sous vide. Ces conditions nous permettent d'identifier la température maximale atteignable pour toutes valeurs de vide. Les températures d'étude sont comprises entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de chauffe de 1°C/min, qui correspond à la vitesse de chauffe minimale utilisée lors des élaborations (cf. Chapitre 3 et Chapitre 6). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 2-1. Jusqu'à 400 °C, aucune importante diminution d'épaisseur n'est observée pour les deux matériaux. En revanche au-dessus de cette température, les matériaux se dégradent, et tout particulièrement le matériau A. Cet écart de dégradation observée entre les deux matériaux nous permet de supposer que les deux matrices ne sont pas semblables dans les deux préimprégnés.




**a) Pré-imprégné A** **b) Pré-imprégné B**

**Figure 2-1 : Etude de la dégradation des matériaux en fonction de la température par essais ATG**

Cette étude nous permet d'affirmer que les cycles thermiques d'élaboration des stratifiés utilisés au cours de cette étude pourront atteindre des températures proches de 400°C sans entrainer d'importantes libérations de solvants. Elle permet aussi de s'assurer que les études DSC seront bien effectuées à masse constante.

La dégradation de la matrice PEKK ne fait pas l'objet d'une étude dans cette thèse. D'après la littérature, les mécanismes de dégradation sont principalement dus à des mécanismes de ruptures de chaines macromoléculaires au niveau des liaisons éther et cétone [3], [4]. Ces phénomènes ont principalement été étudiés dans le cas de PEKK 6002 pour des températures

supérieures à 400 °C. Dans la suite de cette thèse, nous ferons donc l'hypothèse que les matériaux ne se dégradent pas lors du cycle d'élaboration.

### *A.2.2) Etude des propriétés thermiques de la matrice*

Une étude par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) est menée sur les deux pré-imprégnés afin de déterminer les températures caractéristiques de la matrice et d'étudier les phénomènes de cristallisations froide et chaude de la matrice.

#### A.2.2.a) Principe de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) et de la Calorimétrie Différentielle à Balayage Modulée (MDSC)

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry) est une technique permettant de caractériser un matériau par suivi de ses échanges thermiques avec son environnement. L'endothermie ou exothermie de ces échanges permet alors l'identification des réactions en cours (cf. Figure 2-2) : la fusion est par exemple un phénomène endothermique alors que la cristallisation un phénomène exothermique.

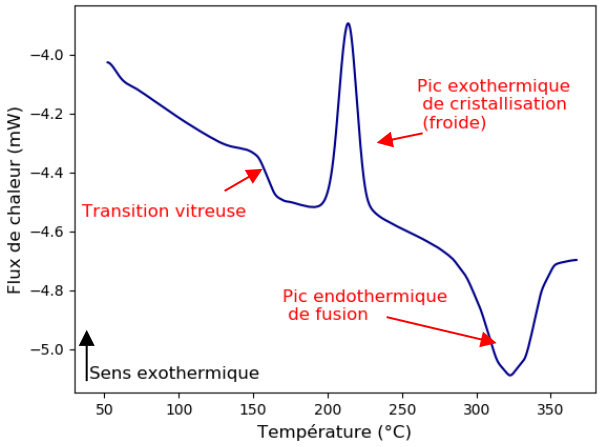



**Figure 2-2 : Exemple de résultats d'essais DSC (obtenu sur le matériau A en phase de chauffe)**

L'appareil de DSC est constitué, tout comme l'appareil d'ATG, de deux capsules identiques. L'une contient l'échantillon et l'autre, vide, est utilisée comme référence (cf. Figure 2-3). L'appareil DSC détermine la différence entre les flux de chaleur échangés entre la capsule contenant l'échantillon et le four d'une part, et entre la capsule de référence et le four d'autre part. Un gaz inerte (ex : argon) est diffusé dans l'enceinte de l'appareil afin d'en homogénéiser la température tout en empêchant toute réaction parasite.

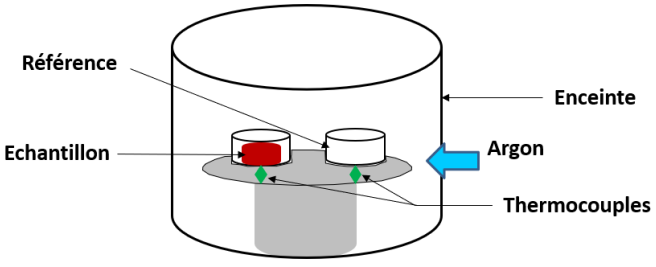



**Figure 2-3 : Schéma d'une cellule de DSC**

L'utilisation d'une DSC modulée permet par ailleurs de distinguer les flux de chaleurs réversibles, associés par exemple au passage de transition vitreuse ou au phénomène de fusion, des flux de chaleur non-réversibles, correspondant à des phénomènes cinétiques tels que la cristallisation. En effet une DSC modulée permet d'ajouter au profil thermique linéaire une composante sinusoïdale et d'étudier la réponse du matériau à cette nouvelle sollicitation. Le flux de chaleur du matériau peut alors être décrit par l'Equation 2-1[5]. Cette technique permet de séparer les événements thermiques lorsque ceux-ci se superposent, d'optimiser la sensibilité et la résolution de la mesure et également d'obtenir une mesure directe de la capacité calorifique du matériau en faisant le rapport du flux de chaleur modulée sur la vitesse de chauffe modulée.

$$\frac{dH}{dT} = \underbrace{C_p \frac{dT}{dt}}_{\text{Flux de chaleur réversible}} + \underbrace{f(T,t)}_{\text{Flux de chaleur irréversible}} \qquad \textbf{Equation 2-1}$$

$\frac{dH}{dT}$ : flux de chaleur (W)
Cp : capacité thermique (J/K)

$\frac{dT}{dt}$ : vitesse de chauffe (°C/min)
f(T,t) : flux de chaleur à une température absolue en fonction du temps (W)

### A.2.2.b) Présentation des essais

Les essais de DSC modulée sont réalisés pour les deux matériaux à l'aide d'une DSC TA Instrument Q100. Dans un premier temps, une étude des températures caractéristiques de la matrice et de la cristallisation froide de la matrice est réalisée pour différentes rampes de chauffe. Dans un second temps, une étude de la cristallisation froide de la matrice est réalisée suivant le cycle thermique présenté en Figure 2-4. Dans ce cas, on s'assure de la suppression de l'histoire thermique de la matrice en effectuant un palier à 365°C (≈$T_m$+30°C) pendant 5min. Le choix de réaliser deux cristallisations successives pour chaque échantillon est motivé par l'étude des différences éventuelles entre les deux cristallisations potentiellement provoquées par la présence de cristaux préexistants ou de sites favorisant la germination de la matrice [6].

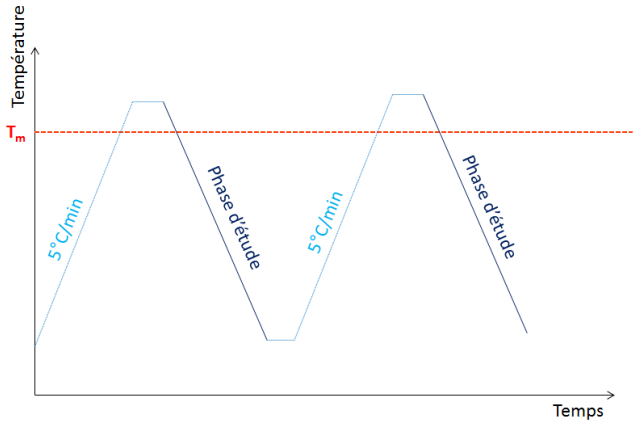



**Figure 2-4: Cycle thermique appliqué aux échantillons pour l'étude de la cristallisation chaude en DSC**

Les vitesses de chauffe et de refroidissement étudiées sont présentées dans le Tableau 2-1. Elles correspondent aux gammes classiques de vitesses utilisées pour l'élaboration de pièces

thermoplastiques dans l'industrie aéronautique. Les paramètres de la DSC modulée sont sélectionnés afin d'être en chauffage ou refroidissement exclusifs, i.e. que la modulation ne doit pas, par exemple, provoquer de refroidissement lors de la phase de chauffe. Ces paramètres correspondent à l'amplitude et la période de modulation et dépendent de la rampe de chauffe ou de refroidissement sélectionnée. La valeur de l'amplitude de modulation en fonction de la rampe de chauffe (ou de refroidissement) et de la période de modulation est présentée en Tableau 2-2. Pour l'ensemble de cette étude, on considère une période de modulation de 60 s.

| **Vitesse de chauffe (°C/min)** | **Vitesse de refroidissement (°C/min)** |
|---|---|
| 1 | 1 |
| 5 | 3 |
| 10 | 5 |
| 15 | 8 |
| | 10 |

**Tableau 2-1 : Présentation des vitesses de chauffe et de refroidissement étudiées**

| | | **Période (sec)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **40** | **50** | **60** | **70** | **80** | **90** | **100** |
| **Rampe (°C/min)** | **0.1** | 0.011 | 0.013 | 0.016 | 0.019 | 0.021 | 0.024 | 0.027 |
| | **0.2** | 0.021 | 0.027 | 0.032 | 0.037 | 0.042 | 0.048 | 0.053 |
| | **0.5** | 0.053 | 0.066 | 0.08 | 0.093 | 0.106 | 0.119 | 0.133 |
| | **1** | 0.106 | 0.133 | 0.159 | 0.186 | 0.212 | 0.239 | 0.265 |
| | **2** | 0.212 | 0.265 | 0.318 | 0.371 | 0.424 | 0.477 | 0.531 |
| | **5** | 0.531 | 0.663 | 0.796 | 0.928 | 1.061 | 1.194 | 1.326 |

**Tableau 2-2: Paramètres de la DSC modulée**

### A.2.2.c) Résultats et discussion

Les températures caractéristiques identifiées par cette campagne DSC sont présentées dans le Tableau 2-3. D'après la littérature, la température de fusion est fortement dépendante de la proportion d'acide téréphtalique (T) et d'acide isophtalique (I) utilisée, la valeur de 335°C permet d'identifier un rapport T/I compris entre 60/40 et 70/30 [7], [8].

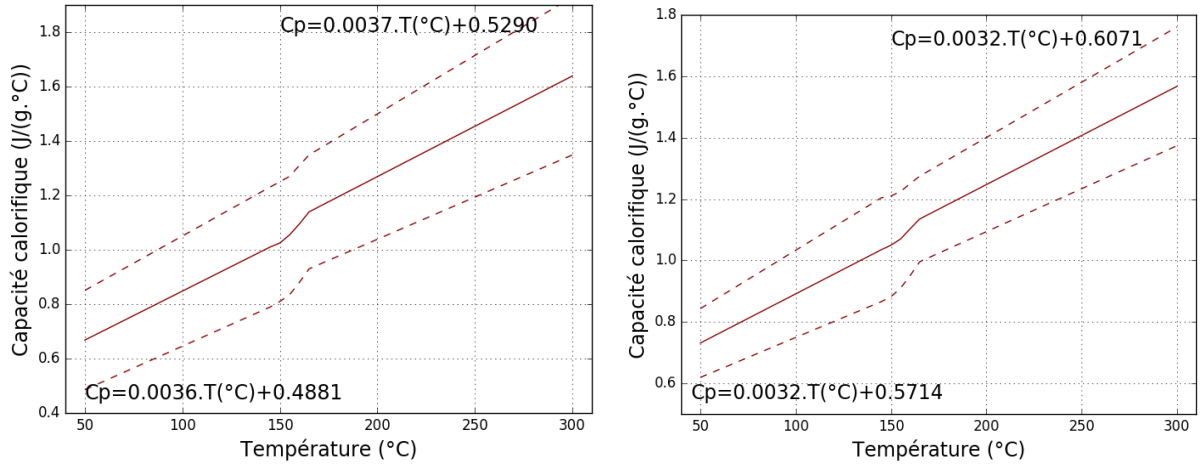
| | |
|---|---|
| **$T_g$** | 155°C |
| **$T_m$** | 335°C |

| | |
|---|---|
| **$T_c$ froide** | [195°C - 215°C] |
| **$T_c$ chaude** | [285°C – 305°] |

**Tableau 2-3 : Températures caractéristiques de la matrice déterminées par étude DSC**

### *A.2.2.c.i) Détermination de la capacité calorifique*

Les essais de DSC modulée permettent également de déterminer la capacité calorifique des deux matériaux en fonction de la température. La transition vitreuse étant une transition de second ordre, elle implique non pas un changement de chaleur latente mais un changement de capacité calorifique. À la température de transition vitreuse, la capacité calorifique évolue suivant une marche plus ou moins arrondie. On obtient alors les valeurs présentées en Figure 2-5 qui sont exprimées en J/(g.°C).

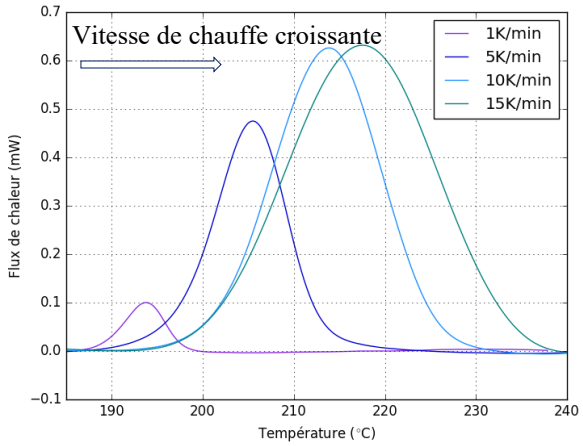



**a) Matériau A** **b) Matériau B**

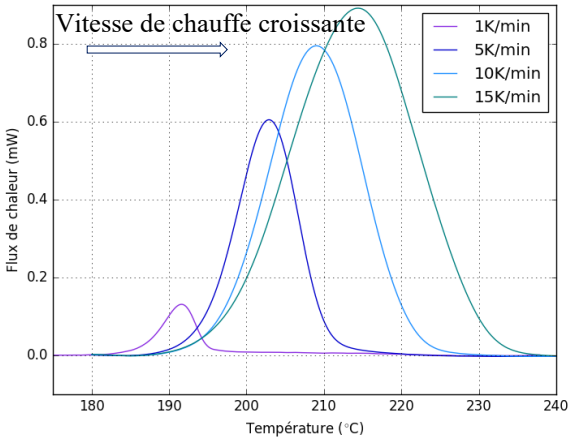
**Figure 2-5 : Etude de la capacité calorifique des matériaux déterminées par essais MDSC**

### *A.2.2.c.ii) Etude de la cristallisation*

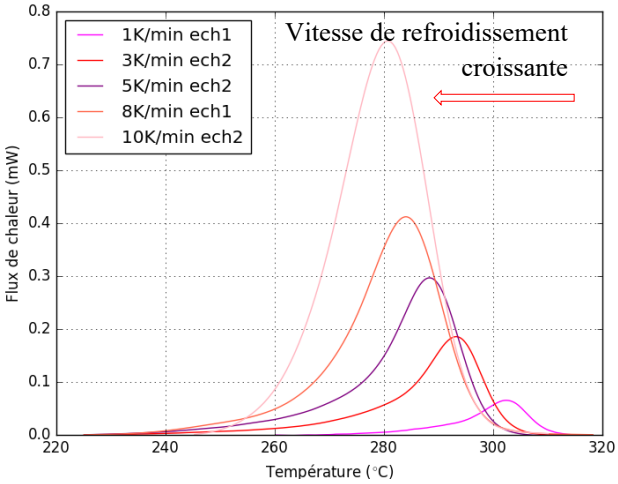
Les températures de cristallisation froide et chaude sont très dépendantes des vitesses respectivement de chauffe et de refroidissement (cf. Figure 2-6). Plus la vitesse est lente, plus la cristallisation débute tôt. L'évolution de ces températures est identique pour les deux matériaux aussi bien pour la cristallisation froide que pour la cristallisation chaude. Par ailleurs, la comparaison des cristallisations chaudes lors des deux cycles successifs met en avant des températures et des enthalpies de cristallisation similaires (cf. Figure 2-7). Cela peut s'expliquer par une fusion complète des cristaux préexistants dès le premier palier en température. L'enthalpie de cristallisation évolue peu en fonction de la vitesse de refroidissement et est comprise entre 33 et 40 J/g. D'après la littérature l'enthalpie de fusion du PEKK est de 130J/g [8], on peut donc considérer qu'à la fin du cycle thermique le degré de cristallinité du matériau est compris entre 25 et 30 %.



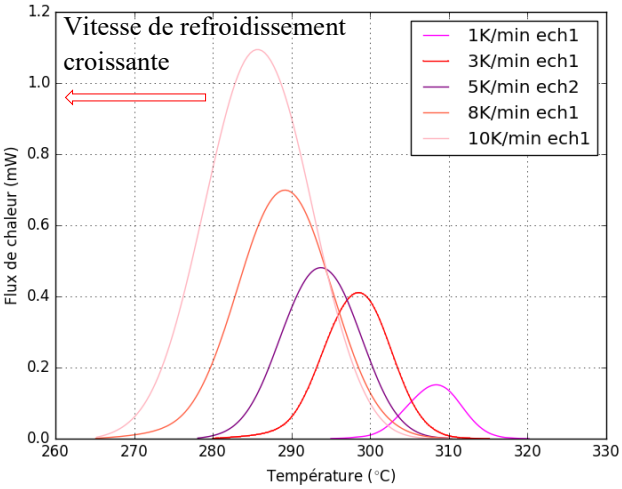

**a) Etude de cristallisation froide du matériau A**




**b) Etude de cristallisation froide du matériau B**

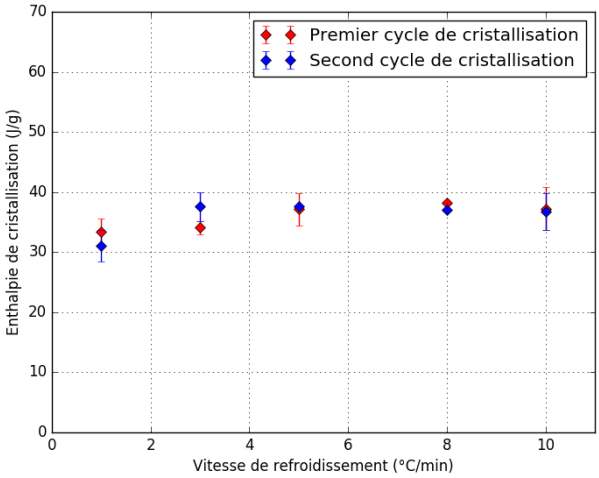



**c) Etude de cristallisation chaude du matériau A**

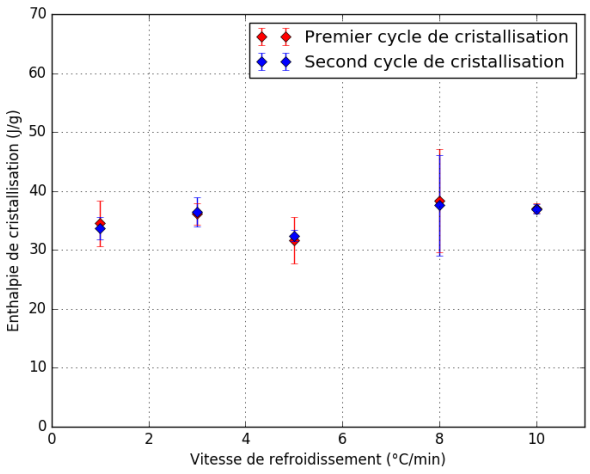



**d) Etude de la cristallisation chaude du matériau B**

**Figure 2-6 : Etude par DSC des enthalpies de cristallisation lors des phases de chauffe et de refroidissement pour les deux pré-imprégnés**




**a) Etude du matériau A**




**b) Etude du matériau B**

**Figure 2-7 : Enthalpie de cristallisations lors des phases de refroidissement**

### *A.2.3) Etude des propriétés thermomécaniques de la matrice (DMA)*

Une étude des propriétés thermomécaniques est réalisée par essais mécaniques dynamiques (Dynamic Mechanical Analysis – DMA). Cette méthode permet comme la DSC de déterminer la température de transition vitreuse ($T_g$) du matériau. Mais elle est également utilisée pour définir le comportement thermomécanique du matériau.

#### A.2.3.a)Principe de la DMA

Le principe d'un essai DMA est d'étudier la réponse d'un matériau soumis à une sollicitation dynamique. La réponse du matériau permet effectivement de déterminer un coefficient de raideur défini selon l'Equation 2-2, qui peut, en fonction du type d'essais réalisés, être relié à un module d'Young ou de cisaillement. Par ailleurs, le déphasage (δ) entre la sollicitation et la réponse du matériau permet d'identifier le comportement du matériau (cf. Tableau 2- 4).

$$K_{raideur} = \frac{F_{dynamique}}{D_{dynamique}}$$ **Equation 2-2**

$K_{raideur}$ : coefficient de raideur (N/m)
$F_{dynamique}$ : force de sollicitation dynamique (N)
$D_{dynamique}$ : Déplacement dynamique (m)

Les sollicitations dynamiques peuvent être effectuées à force ou déplacement constant et à fréquences connues. Les essais sont également maîtrisés en température. Il est ainsi possible de travailler sur des paliers de température ou en rampe de température (mode cinétique). Enfin les montages mécaniques utilisés dans cet appareil permettent de solliciter les matériaux en flexion, en traction, en compression ou encore en cisaillement.

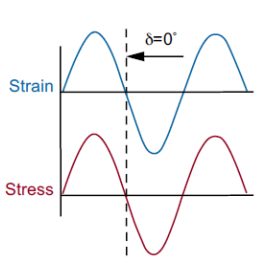
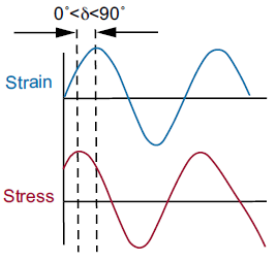
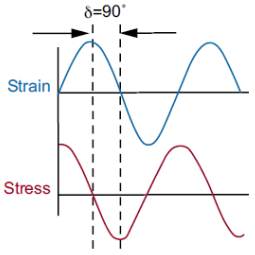
| **δ** | **0°** | **] 0° ; 90° [** | **90°** |
|---|---|---|---|
| **comportement** |  Purement élastique |  Viscoélastique |  Purement visqueux |

**Tableau 2- 4 : Comportement viscoélastique du matériau en fonction de l'angle de déphasage [9]**

Dans le cas de matériaux viscoélastiques tels que les composites, les modules, notamment d'Young et de cisaillement, sont constitués d'une composante élastique et d'une composante visqueuse (cf. Equation 2-3 et Equation 2-4).

$$E^* = E' + iE''$$ **Equation 2-3**

$$G^* = G' + iG''$$ **Equation 2-4**

E* : module d'Young complexe (Pa)
E' : module de conservation (Pa)
E'' : module de perte (composante visqueuse) (Pa)
G* : module de cisaillement complexe
G' : module de conservation de cisaillement
G'' : module de perte de cisaillement

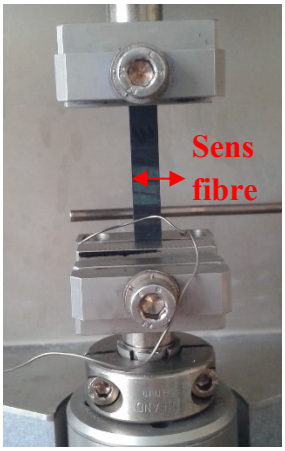
Ces différentes composantes des modules peuvent être associées aux propriétés rhéologiques de la matrice. Lors d'un essai DMA, la température de transition vitreuse (Tg) peut notamment être corrélée à la composante visqueuse du matériau. Pour l'identifier, on trace le coefficient de perte ($\tan\delta = \frac{E''}{E'}$) en fonction de la température.

#### A.2.3.b) Conditions d'essais

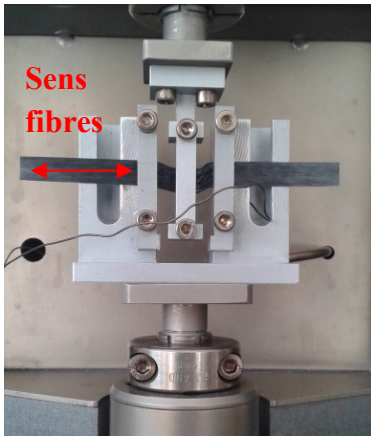
Les essais DMA sont réalisés sur un appareil *Metravib* (DMA+1000) piloté par le logiciel *Dynatest*.

Des essais de traction avec des sollicitations dans le sens transverse (cf. Figure 2-8-a) sont réalisés afin de déterminer le module d'Young de la matrice PEKK. Un déplacement dynamique de 2 µm est imposé et trois fréquences de 1, 10 et 100 Hz sont utilisées. Ces essais sont des essais en rampe de température, afin de déterminer l'évolution du module d'Young entre 25 °C et 350 °C.

Des essais de cisaillement pour films (cf. Figure 2-8-b). sont effectués sur un pli de pré-imprégné pour déterminer le module de cisaillement. Un déplacement dynamique de 10 µm est imposé et les trois mêmes fréquences de 1, 10 et 100 Hz sont utilisées. Ces essais sont également effectués sur une rampe de température entre 25 °C et 350 °C.




**a) Montage d'un essai de traction**




**b) Montage d'un essai de cisaillement de film**

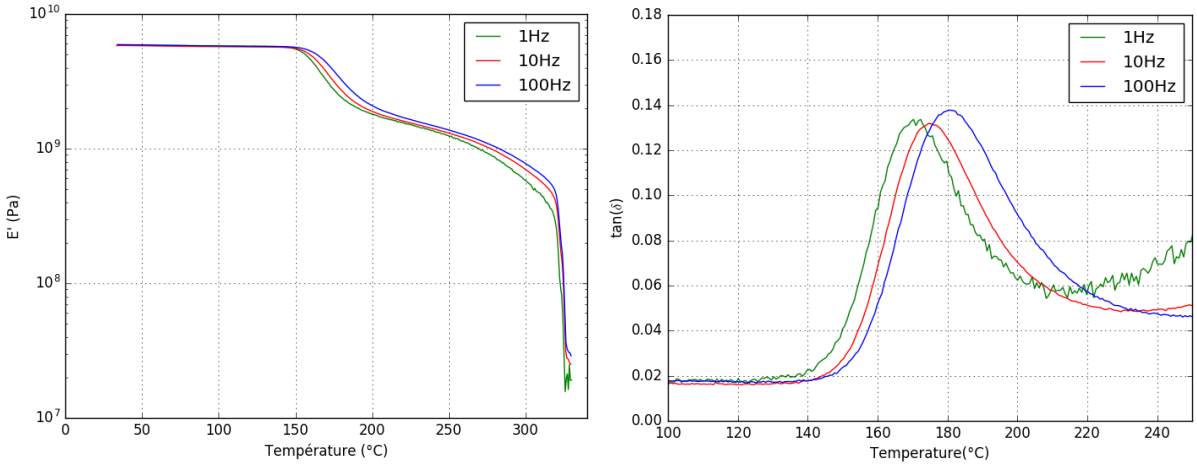
**Figure 2-8 : Montages des essais de caractérisation des propriétés mécaniques réalisés en DMAs**

#### A.2.3.c) Résultats et discussions

##### *A.2.3.c.i) Résultats des essais de traction*

Les essais de traction dans la direction transverse permettent d'identifier les parties réelles et imaginaires du module d'Young. La valeur de ces modules ne varie que légèrement en fonction de la fréquence des sollicitations. L'évolution des composantes du module de la matrice A est présentée en Figure 2-9-a. Le module est quasiment constant et égal à 5.8GPa jusqu'à 145°C. D'après l'étude DSC, cette température correspond au début de la transition vitreuse du matériau. Lors de ce phénomène de transition, le module chute fortement jusqu'à environ 185°C, qui correspond au début de la cristallisation froide du matériau. Les cristaux créés rigidifient la matrice. Au-dessus de cette température, le module continue donc à décroître mais

moins fortement. Enfin à 320°C, la fusion du matériau débute, ce qui se traduit par une chute très importante du module.
En traçant le coefficient de perte en fonction de la température (cf. Figure 2-9-b), on identifie une valeur de $T_g$ aux environs de 170°C pour une fréquence de 1Hz. Plus la fréquence des sollicitations est importante, plus la valeur de la $T_g$ est élevée.




**a) E=f(T) à 1, 10 et 100 Hz** **b) tan(δ)=f(T) à 1, 10 et 100Hz**

**Figure 2-9 : Résultats des essais de traction dans la direction transverse sur matériau A (DMA)**

### *A.2.3.c.ii) Résultats des essais de cisaillement*

Les essais de cisaillement permettent de définir le module de cisaillement de l'ensemble fibres/matrice et par ce biais d'avoir une première approximation de la viscosité dynamique transverse de l'ensemble fibres/matrice en fonction de la température et pour différentes fréquences de sollicitations (Figure 2-10). Plus la fréquence de sollicitations est élevée, plus la viscosité dynamique du matériau est faible.
L'évolution du module conservatif de cisaillement en fonction de la température est présentée en Figure 2-11-a. Le module de cisaillement est pratiquement constant jusqu'à 160°C et vaut environ 1,7 GPa. La transition viscoélastique du comportement de la matrice aux environs de la $T_g$ se traduit par une diminution du module de cisaillement. Le matériau est alors caoutchoutique, ce qui se traduit par un seuil du module conservatif de cisaillement jusqu'à environ 195°C. A cette température, la cristallisation froide de la matrice débute, ce qui provoque une hausse du module. Une fois ce phénomène finit, le matériau ne change plus de comportement jusqu'à la fusion et le module reste constant. Ces résultats sont en accord avec la littérature (cf. Figure 2-11b). En raison du palier obtenu après la cristallisation froide, on peut supposer que la matrice utilisée dans le pré-imprégné A est un polymère de type PEKK 70/30 [10]. Le module dissipatif traduit une relaxation des contraintes à la $T_g$ et à $T_c$ froide.

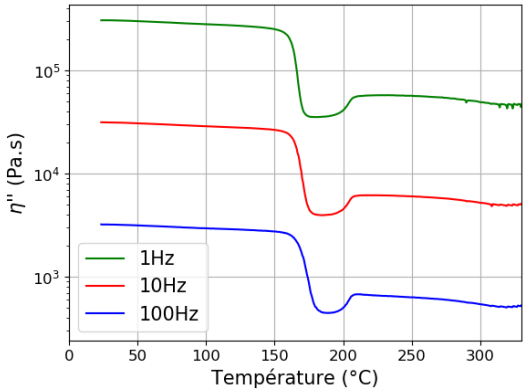
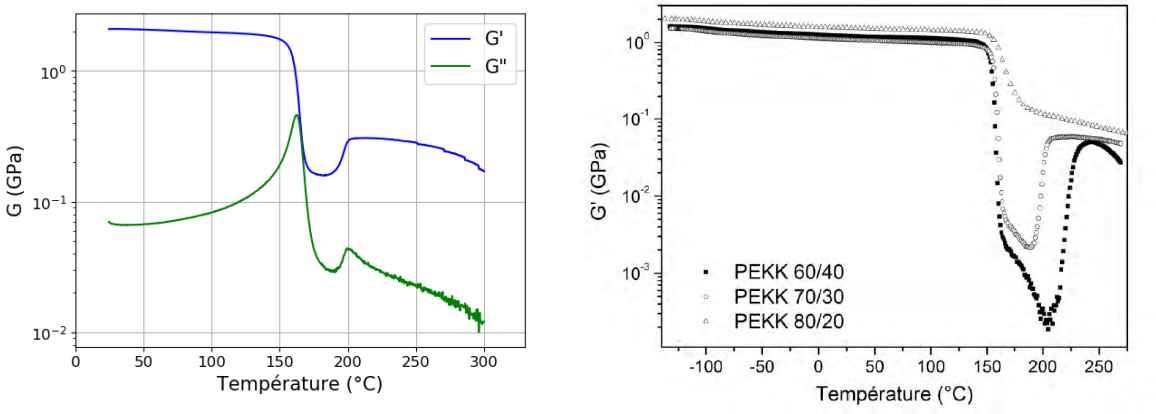



**Figure 2-10 : Estimation de la viscosité dynamique transverse pour 1, 10 et 100 Hz par essais de cisaillement (DMA)**




**a) Evolution des composantes de G en fonction de la température à 1Hz**

**b) Evolution de G' à 1 rad/s en fonction du grade de PEKK [10]**

**Figure 2-11 : Résultats des essais de cisaillement sur le matériau A (DMA)**

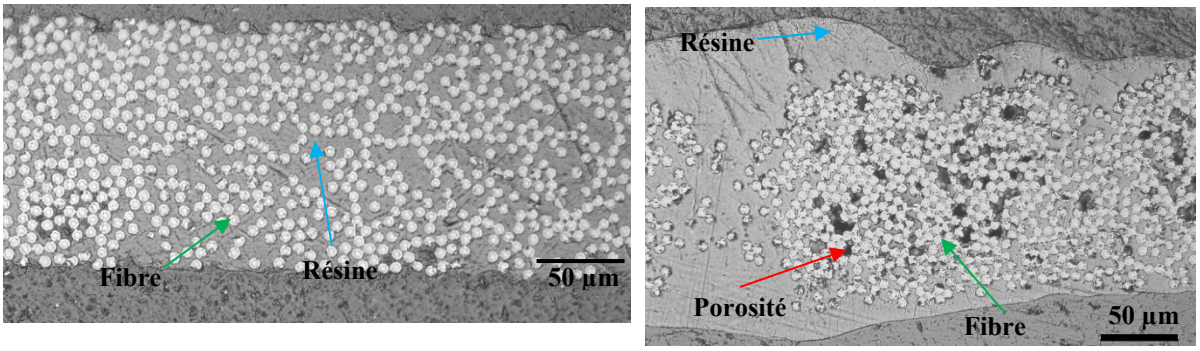
## A.3) Caractérisation des pré-imprégnés

Pour rappel, les pré-imprégnés utilisés au cours de cette thèse sont des pré-imprégnés unidirectionnels PEKK/fibres longues de carbone. D'après les fiches techniques de ces produits, les fibres de carbone sont identiques et correspondent à des fibres de carbone AS4D développées pour le secteur aéronautique. Par ailleurs, ces deux pré-imprégnés ont un grammage identique et égal à 145g/m² et une même fraction massique et volumique de fibres respectivement de 66% et 45%. Une différence d'épaisseur est mesurée entre les deux pré-imprégnés : le premier a une épaisseur régulière de 0,15 mm alors que l'épaisseur du second est plus irrégulière et est proche de 0,18 mm.

### *A.3.1) Etudes microscopiques des pré-imprégnés*

Une observation microscopique de la coupe transversale des pré-imprégnés, pré-séchés en étuve afin de s'affranchir des questions d'humidité, est réalisée. Les deux matériaux présentent de nombreuses différences (cf. Figure 2-12). Tout d'abord, la répartition des fibres dans la matrice est homogène dans le cas du matériau A (pas de toron visible), alors que le matériau B comprend des paquets de fibres et des zones riches en matrice. On constate notamment qu'une couche de matrice pure est présente en surface du pré-imprégné B, alors que dans le cas du pré-imprégné

A, les fibres affleurent à la surface du matériau. De plus, le pré-imprégné A a une épaisseur régulière, contrairement au pré-imprégné B qui présente de nombreuses irrégularités de surface. Cette différence d'état de surface entre les deux matériaux est plus largement étudiée en A.3.2) et peut avoir des conséquences sur les phénomènes de consolidation tels que la mise en contact des plis, l'évacuation des porosités ou encore l'écoulement de la matrice fondue
Enfin, le taux de porosité initiale diffère entre les deux matériaux. On n'observe effectivement aucune porosité dans le pré-imprégné A contrairement au pré-imprégné B (taux égal à 7,0 ± 3,2 %). L'une des difficultés éventuelles liée à cette propriété du matériau B est la réduction des porosités au cours du cycle d'élaboration, afin d'avoir un stratifié final le plus sain possible. Une étude de l'influence des porosités en fonction de leur taille et de leur position pourrait également être menée.




**a) Pré-imprégné A** **b) Pré-imprégné B**

**Figure 2-12: Observations microscopiques de la section transversale des pré-imprégnés**

### *A.3.2) Etude profilométrique des pré-imprégnés*

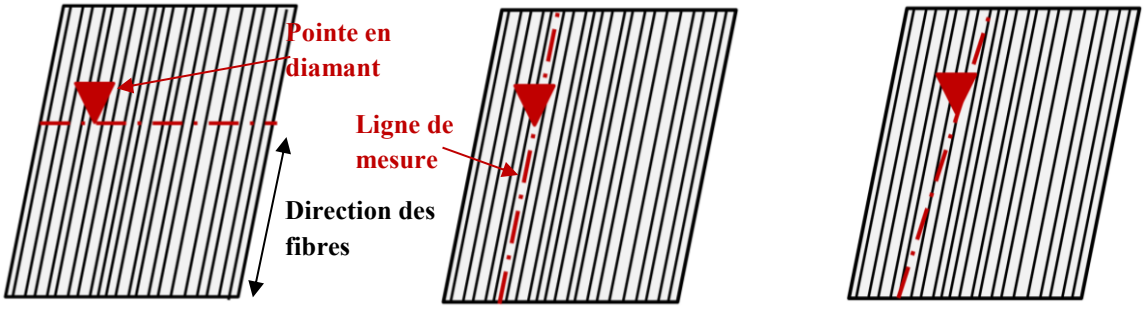
#### A.3.2.a) Rappel bibliographique

L'aspect de surface du pré-imprégné régit les phénomènes de consolidation des stratifiés, et notamment le phénomène de mise en contact des plis. *Lee et Springer* et *Yang et Pitchumani* caractérisent cette surface de manière géométrique [11], [12]. Ainsi *Springer et Lee* représentent la surface du pré-imprégné par des créneaux rectangulaires de taille identique. *Yang et Pitchumani* utilisent eux des fractales de Cantor pour en décrire la surface. Dans ces deux approches le degré de contact intime évolue comme une fonction des paramètres géométriques de surface. Pour ces raisons une étude de la rugosité de surface des deux matériaux est menée.

#### A.3.2.b) Conditions d'étude

Une étude de l'état de surface des pré-imprégnés est réalisée l'aide d'un profilomètre à contact *Mahr MarSurf M 400*. Le profilomètre est constitué d'une pointe en diamant qui est placée au contact de la surface et qui mesure l'altitude en chaque point. Les mesures sont faites sur les deux faces de chaque pré-imprégné perpendiculairement et parallèlement aux fibres et à différentes échelles (cf. Figure 2-13-a-b).

La vitesse de déplacement du palpeur imposée est de 0,50mm/s avec un intervalle de mesure de 4µm pour les deux matériaux. Dans le cas du matériau A, on effectue en plus, des mesures à 0,10mm/s avec un intervalle de mesure de 0,4µm.
Pour les deux matériaux, on ne constate pas de différence de rugosité entre les deux faces du pré-imprégné. L'étude du profil dans la direction des fibres ne permet pas de définir une rugosité dans cette direction. Elle dépend fortement de l'alignement des fibres et de celui du palpeur par rapport aux fibres (cf. Figure 2-13-c).

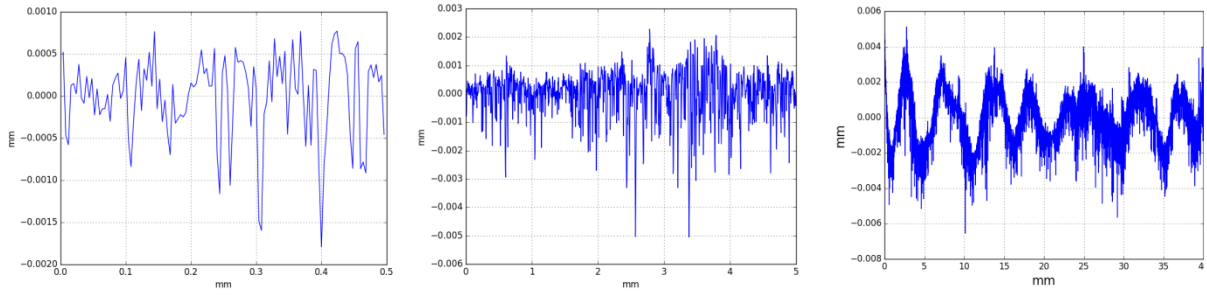



**a) Etude perpendiculaire aux fibres** **b) Etude parallèle aux fibres (Cas idéal)** **c) Risque de désalignement lors de l'étude parallèle aux fibres**

**Figure 2-13 : Schéma de l'étude profilométrique d'un préimprégné**

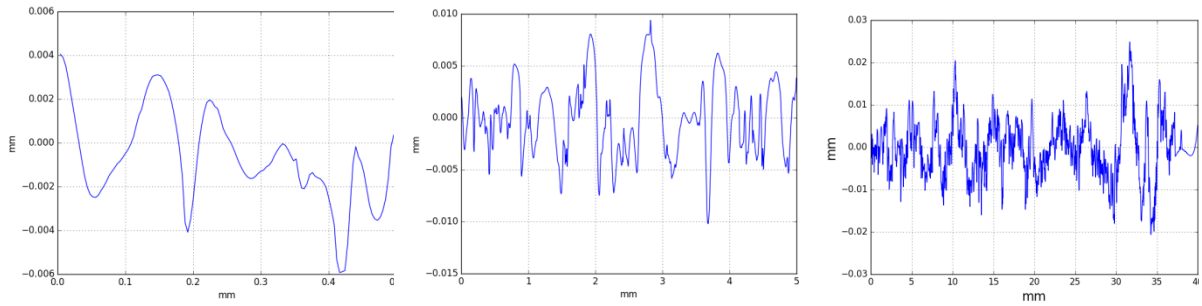
### A.3.2.c) Résultats et discussions

Dans la suite de ce paragraphe, on s'intéresse donc à la rugosité des matériaux dans la direction perpendiculaire aux fibres. On étudie la rugosité des pré-imprégnés à différentes échelles (0,5 mm, 5 mm et 40 mm). Les profils de surface obtenus sont présentés en Figure 2-14 et Figure 2-15. Dans le cas du pré-imprégné A, la rugosité du matériau ne présente un profil pseudo-périodique qu'à la plus grande échelle (40 mm). Pour le pré-imprégné B, aucune périodicité n'est observable quel que soit l'échelle d'étude. Par ailleurs, la transformée de Fourier des profils de surface met en avant l'absence de périodicité pour les deux matériaux (cf. Figure 2-16). Ainsi une représentation de la surface des pré-imprégnés suivant une forme de créneaux périodiques comme le proposent *Springer et Lee* n'est pas adaptée dans le cas de ces pré-imprégnés. L'une des difficultés de ce modèle est effectivement d'identifier les différents paramètres géométriques. De plus, pour identifier les paramètres du modèle de *Yang et Pitchumani*, il est nécessaire d'identifier plus d'ordres de génération que les trois utilisées (0,5 5 et 40mm). Pour cette raison et pour des questions de simplification, le modèle de *Yang et Pitchumani* n'est pas utilisé dans la suite de cette étude.



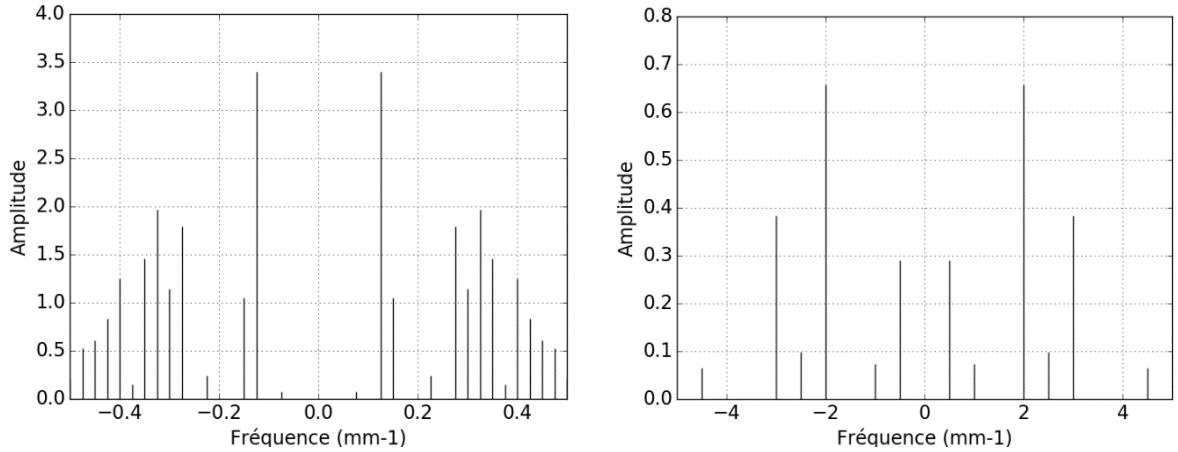

**a) l=0.5 mm** **b) l=5 mm** **c) l=40mm**

**Figure 2-14 : Etude profilométrique du pré-imprégné A dans la direction perpendiculaire aux fibres**




**a) l=0.5 mm** **b) l=5 mm** **c) l=40mm**

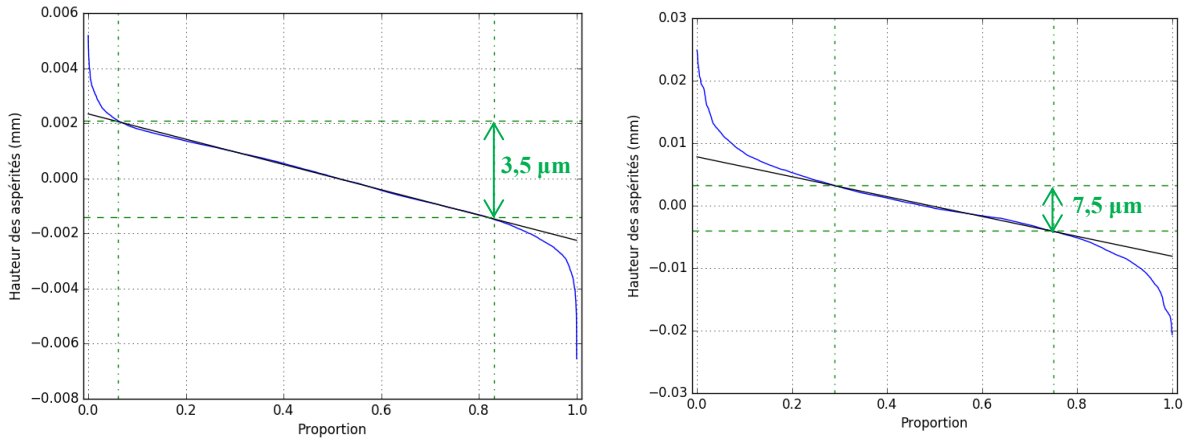
**Figure 2-15: Etude profilométrique du pré-imprégné B dans la direction perpendiculaire aux fibres**




**a) Matériau A** **b) Matériau B**

**Figure 2-16 : Etude FFT des profils de rugosité des pré-imprégnés**

L'étude profilométrique nous permet d'avoir un ordre de grandeur de la taille des aspérités de surface pour les deux matériaux. Ce paramètre est estimé en écrêtant les rugosités. On trace ainsi une courbe d'Abbott-Firestone qui définit le taux de longueur portante en fonction du niveau de coupe (cf. Figure 2-17). La partie linéaire de cette courbe correspond à la zone écrêtée du profil. C'est l'amplitude de cette zone que l'on identifie comme la hauteur moyenne des aspérités. La hauteur des aspérités du pré-imprégné B est plus de deux fois plus importante que celle des aspérités du pré-imprégné A. De plus, l'ordre de grandeur des aspérités du matériau A (3,5 µm) correspond à celui du rayon d'une fibre de carbone (≈ 3,3 µm). On peut donc supposer à partir de ce résultat et des observations microscopiques (cf. A.3.1), que la rugosité dans le cas du pré-imprégné A est due aux fibres qui sont à la surface, contrairement à celle du pré-imprégné B qui est causée par la couche de matrice en surface. La hauteur de ces aspérités permettra par la suite de caractériser géométriquement les zones d'interplis. Elle permettra notamment de définir la résistance thermique de contact aux interfaces.




**a) Pré-imprégné A** **b) Pré-imprégné B**

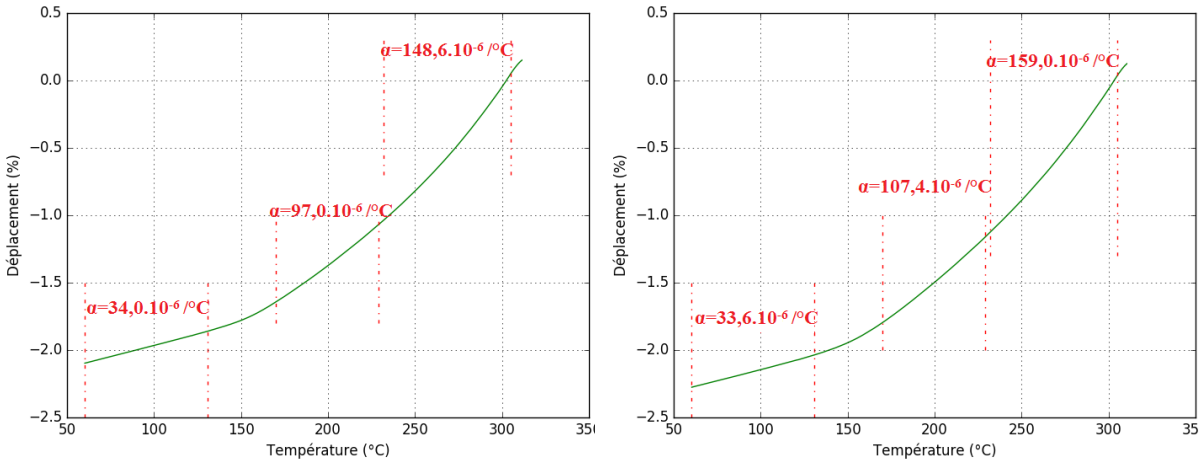
**Figure 2-17: Courbes d'Abbott-Firestone des profils de rugosité des deux matériaux**

### *A.2.2) Etude de la dilatation thermique*

L'objectif de cette partie est de définir les coefficients de dilatation thermique des matériaux. Les essais sont réalisés sur une station *ATG-ATD Setsys Evolution 16/18*. Les échantillons testés sont des échantillons unidirectionnels consolidés sous presse avec une épaisseur d'environ 4,3 mm. Ils sont séchés en étuve pendant 80 min à 110 °C avant l'essai afin de s'affranchir des problèmes d'humidité, de contraintes résiduelles et d'évolution de la structure cristalline.

Les essais sont réalisés sous gaz neutre (argon) afin de se rapprocher des conditions d'élaboration sous bâche, i.e. sans air. Le cycle thermique imposé lors de cet essai est une chauffe de 40 °C jusqu'à 300°C (environ 35°C en-dessous de $T_m$) à 5°C/min suivi d'un refroidissement jusqu'à 40°C à -5°C/min. On mesure la dilatation thermique dans la direction de l'épaisseur, qui est la même que celle dans la direction transverse du matériau. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 2-18. Les coefficients de dilatation thermique sont du même ordre de grandeur pour les deux matériaux. Le type de matrice et la fraction volumique de fibres sont effectivement les mêmes dans les deux pré-imprégnés. Le coefficient de dilatation est fortement modifié à la $T_g$. Au-dessus de cette température le coefficient vaut environ $100.10^{-6}$/°C jusqu' à 230 °C alors qu'avant la Tg, il est plus de quatre fois inférieur à cette valeur. Enfin entre 230 °C et 300 °C, le coefficient de dilatation thermique est, en moyenne sur les deux pré-imprégnés, d'environ $154.10^{-6}$/°C.

Dans le cas du pré-imprégné A, une mesure de la dilatation dans la direction des fibres est également réalisée. Dans cette direction, le coefficient n'est pas dépendant de la température et vaut environ $3.10^{-6}$/°C. Pour de hautes températures (supérieures à 250 °C), la dilatation thermique dans la direction des fibres est donc plus de 50 fois inférieure à celle observée dans la direction transverse des fibres.




**a) Pré-imprégné A** **b) Pré-imprégné B**

**Figure 2-18 : Essais de dilatation des deux matériaux au cours du refroidissement de 300°C à 40°C**

### *A.3.3) Etude de la conductivité thermique transverse des matériaux*

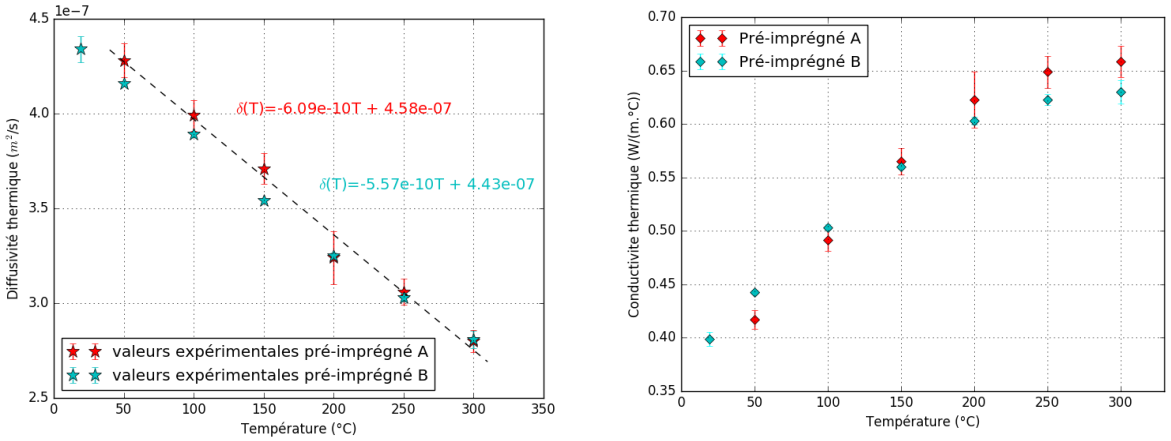
Afin de suivre la consolidation de l'empilement, des mesures du gradient thermique transverse du stratifié sont effectuées tout au long de l'élaboration (cf. B.2.2.a). Pour cette raison, une évaluation de la conductivité thermique transverse du matériau est menée pour des températures comprises entre l'ambiante et la température de fusion. La conductivité thermique d'un matériau est définie suivant l'Equation 2-5. Ainsi pour évaluer cette propriété des composites dans la direction transverse, des mesures de diffusivité thermique à travers l'épaisseur sont réalisées sur des stratifiés 16 plis unidirectionnels dont l'épaisseur vaut environ 2,30 mm.

$$k(T) = \delta(T).\rho(T).c_p(T)$$ **Equation 2-5**

k(T) : conductivité thermique (W/m.K) ρ(T) : masse volumique (kg/m$^3$)
δ(T) : diffusivité thermique (m$^2$/s) $c_p$(T) : capacité thermique massique (J/K.kg)

Lors des mesures, par méthode dite « flash face arrière », l'échantillon est placé au sein d'un four à température contrôlée. Une sollicitation énergétique est imposée via un laser sur une face du matériau. On mesure alors l'évolution de la température de la face opposée par une caméra IR. Des mesures sont effectuées tous les 50°C entre 50°C et 300°C. Les valeurs de diffusivité ainsi mesurées sont présentées en Figure 2-19a. On peut considérer que les deux matériaux ont la même diffusivité thermique transverse.

Pour estimer la conductivité thermique du matériau, on considère que la masse volumique des stratifiés ne dépend pas de la température et est égale à 1,46.10$^3$ kg/m$^3$. Les valeurs de chaleur massique utilisées sont celles du Figure 2-5. À partir de l'ensemble de ces données, on obtient l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température jusqu'à 300°C pour les deux matériaux. Les résultats sont présentés en Figure 2-19b. On constate que les deux matériaux ont des propriétés thermiques similaires. Ils sont effectivement constitués du même type de matrice et de fibres et une fraction volumique de fibres identique. La présence de porosités au sein du pré-imprégné B (taux d'environ 7%) n'entraine pas de différence significative de conductivité thermique entre les deux matériaux.




**a) Diffusivité thermique transverse** **b) Conductivité thermique transverse**

**Figure 2-19: Evolution des propriétés thermiques transverses des matériaux en fonction de la température**

### A.4) Conclusion

L'ensemble de cette campagne de caractérisation permet d'identifier les propriétés matériaux des pré-imprégnés non transmises par les fournisseurs. Ces données pourront par la suite être utilisées pour définir au mieux les conditions d'élaboration des stratifiés et pourront également être nécessaires à la modélisation du procédé.
De plus, cette étude met en avant des propriétés de matrice similaires pour les deux matériaux aussi bien au niveau des propriétés thermiques (cristallinité, conductivité thermique, libération de solvants…). Elle participe donc à la caractérisation du PEKK, matrice encore peu étudiée dans la littérature. Cette caractérisation des matériaux souligne également que les seules différences entre les deux matériaux sont des différences liées à l'organisation spatiale des fibres dans la matrice. Ces fibres sont d'ailleurs les mêmes dans les deux pré-imprégnés ; il s'agit effectivement de fibres de carbone AS4D.
Ainsi, le matériau B se distingue de matériau A par son taux initial de porosité élevé, sa rugosité plus importante, et par une distribution des fibres dans la matrice moins homogène.

## B) Mise en place de systèmes de consolidation hors-autoclave

Dans ce paragraphe, nous présentons les deux systèmes d'élaboration hors-autoclave sous bâche développés au cours de cette thèse. Il s'agit dans un premier temps d'un système en étuve et dans un second temps d'un système sur plateau chauffant. Dans les deux cas, les pièces produites sont des stratifiés de forme carrée. L'élaboration d'un stratifié requiert l'application d'une pression et d'un cycle thermique. Dans le cas de consolidations en autoclave, une haute pression (environ 6-8 bar) est appliquée sur le stratifié à laquelle s'ajoute une pression de compaction par tirage à vide. Dans notre cas d'étude, on supprime la haute pression et on applique uniquement une pression de compaction par le tirage à vide. Le vide réalisé est un vide primaire inférieur à quelques millibars.

## B.1) Système de consolidation sous bâche en étuve

Les pièces réalisées par ce système ont pour dimensions 115x115 mm$^2$. L'épaisseur dépend du nombre de plis sélectionné. Le système de consolidation en étuve est régulé en pression et en température (cf. Figure 2-20). L'avantage de l'étuve est d'assurer une source homogène de chaleur et donc de limiter les gradients thermiques au sein du stratifié lors du cycle d'élaboration.

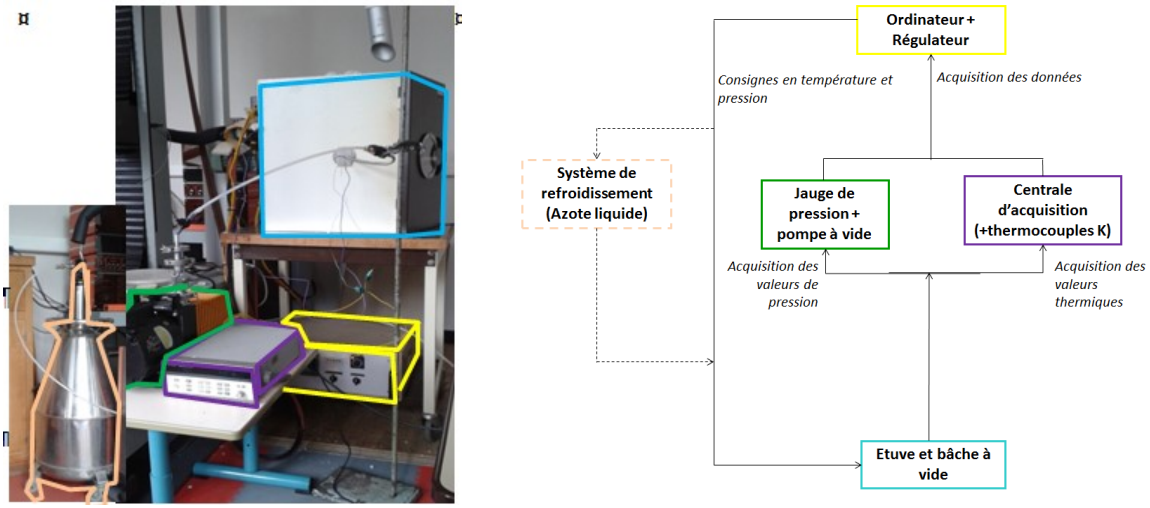
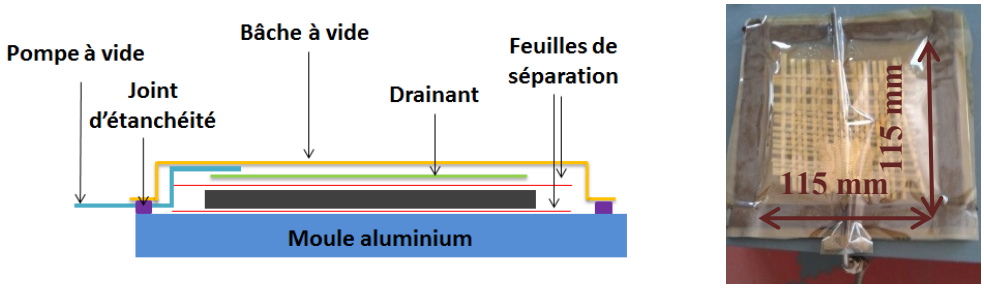



**Figure 2-20 : Présentation du système de consolidation en étuve**

### *B.1.1) Présentation du système sous bâche*

Le système de drapage sélectionné est présenté en Figure 2-21. La bâche joue le rôle de contre-moule et la différence de pression ainsi appliquée permet la compaction du matériau. On utilise des feuilles de séparation d'une part entre la plaque et les plis et d'autre part entre les plis et le drainant, afin de faciliter le démoulage de la pièce finale. Le drainant est utilisé pour permettre une meilleure répartition du vide et faciliter l'évacuation de gaz résiduels et des solvants libérés lors de la phase de chauffe. Les tissus d'environnement ont été sélectionnés afin de tenir à des températures proches de 400°C.




**a) Schéma de drapage** **b) Vue supérieure du drapage**

**Figure 2-21 : Drapage de consolidation sous vide**

### *B.1.2) Cycles thermiques*

Au cours de l'élaboration, on impose un cycle thermique à l'empilement. Le cycle de référence utilisé au cours de cette thèse est celui présenté en Figure 2-22. Une vitesse de chauffe de

5°C/min est imposée jusqu'à 360°C (≈$T_m$+25°C). A cette température, on impose un palier d'une quinzaine de minutes. Enfin on applique une vitesse de refroidissement de -5°C/min jusqu'à 40°C. L'influence d'un grand nombre de ces paramètres tels que les rampes de chauffe et de refroidissement ou encore le temps et la température du palier sur la qualité finale du stratifié est étudiée plus largement dans le dernier chapitre de cette thèse.

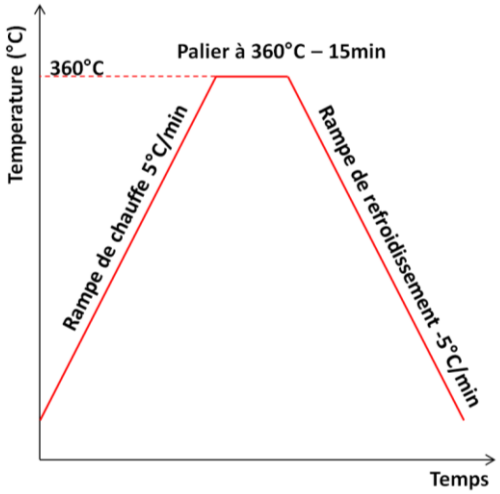



**Figure 2-22 : Cycle thermique de référence**

Le cycle thermique est imposé par un régulateur de température de marque Eurotherm. La température est contrôlée par des thermocouples de type K insérés au sein du moule en aluminium et qui viennent au plus près de la face inférieure du stratifié (cf. Figure 2-23). On s'assure donc de l'homogénéité de la température à travers la largeur de l'empilement.

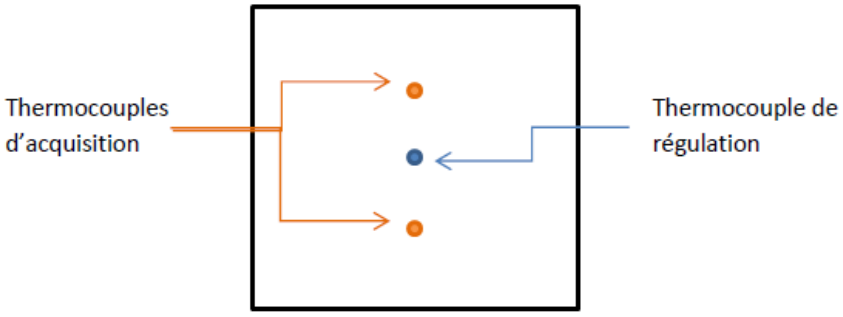



**Figure 2-23 : Contrôle thermique du stratifié au cours de la consolidation en étuve**

### B.2) Système de consolidation sous bâche sur plateau chauffant

Un second système de consolidation par tirage à vide a été développé au cours de cette thèse : il s'agit d'un système de consolidation sur plateau chauffant qui permet d'instrumenter le procédé de consolidation afin de suivre les phénomènes de consolidation interpli au cours de l'élaboration. Les pièces consolidées par ce système ont des dimensions réduites par rapport à celles produites en étuve : elles mesurent 60x60 $mm^2$. Différents systèmes d'instrumentation sont utilisés : caméras de corrélation d'images, pyromètre et/ou caméra à thermographie

infra-rouge et/ou thermocouples de type K et débitmètre. En revanche, il n'y a pas de système de refroidissement utilisé lors de ces élaborations, le refroidissement des échantillons est donc naturel.

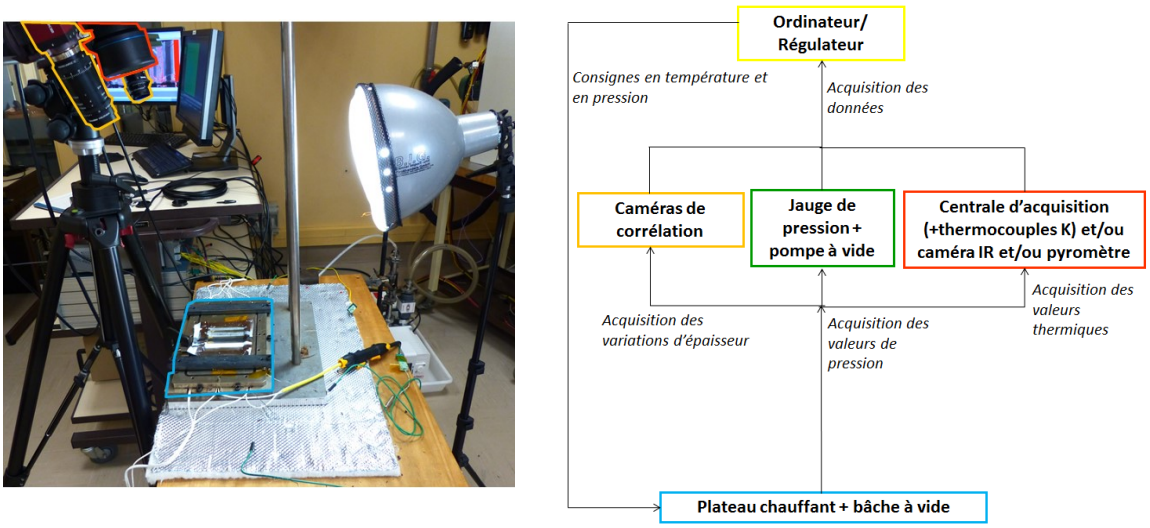



**Figure 2-24 : Présentation du système de consolidation sur plateau chauffant**

### *B.2.1) Présentation du système sous bâche*

Afin de suivre au mieux l'évolution du stratifié, on modifie le drapage du système de consolidation par rapport au système de consolidation en étuve. On supprime ainsi le drainant et la feuille de séparation présents sur la partie supérieure du stratifié (cf. Figure 2-21 et Figure 2-25) afin d'avoir le moins de perturbation sur les mesures d'épaisseur. Pour ces mêmes raisons, on modifie la géométrie du tuyau de pompage afin de répartir plus uniformément le pompage sur la largeur du stratifié. De plus, on ajoute un thermocouple sous bâche au-dessus de l'empilement afin de mesurer le gradient thermique au cours de la consolidation. Enfin pour mesurer les variations d'épaisseur du composite pendant l'essai, on réalise un mouchetis fin sur la face supérieure de la bâche de pompage. Les tissus d'environnement sont les mêmes que pour la consolidation en étuve car les températures atteintes dont du même ordre de grandeur.

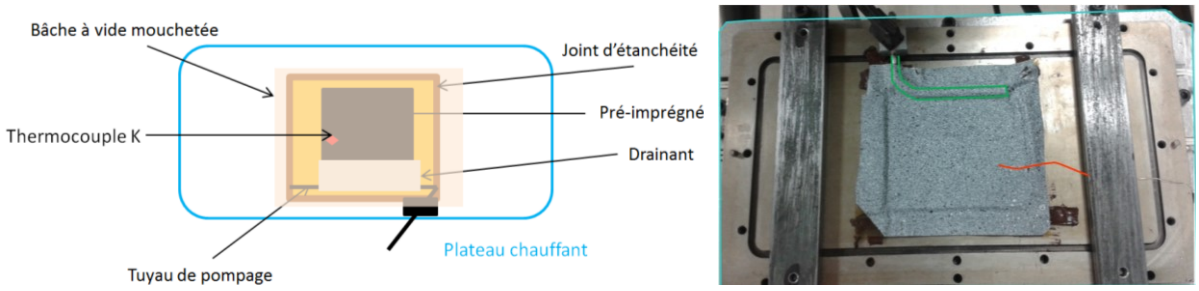



**Figure 2-25 : Système d'empilement de la consolidation sur plateau chauffant**

### *B.2.2) Instrumentation du système de consolidation*

#### B.2.2.a) Mesures thermiques au cours de la consolidation

Au cours de la consolidation, on souhaite contrôler la température du stratifié à la fois pour s'assurer que les conditions requises à l'élaboration d'une plaque saine sont obtenues mais surtout pour évaluer le gradient thermique au cours de l'élaboration. Cette information nous permettra effectivement d'étudier l'évolution des résistances thermiques de contact aux interplis et donc d'identifier les phénomènes de consolidation. Pour cela, différents outils ont été envisagés. La solution retenue est l'utilisation de thermocouples. Cependant des essais de suivi de températures par caméra thermique ont également été réalisés. La démarche suivie et les difficultés de cette instrumentation sont présentées en Annexe 1.

Le montage utilisé pour consolider le stratifié est un plateau chauffant. Il est constitué de deux plaques d'acier entre lesquelles sont placés des éléments chauffants. La régulation thermique de l'essai se fait via un régulateur Eurotherm et un thermocouple de type K placé à cœur de la face supérieure du plateau chauffant. Ainsi on régule la température au plus proche de l'échantillon.
Dans un premier temps, on contrôle l'homogénéité en température de la plaque. Pour cela on quadrille la plaque avec des thermocouples de type K de 0,25 mm de diamètre et on effectue un essai sans pli. On se place ainsi dans les mêmes conditions de vide que lors des essais et on applique le même cycle thermique. On constate au cours de cet essai, un écart maximal de 15°C au palier (T=360°C) entre les différents thermocouples. On remarque également que la zone la plus chaude est celle qui se trouve à proximité du tuyau de pompage et qu'au contraire la zone la plus froide est la plus éloignée du tuyau. Pour cette raison on distingue différentes zones d'étude pour le traitement des données de stéréocorrélation (cf. B.2.2.b).

**Figure 2-26 : Schéma de quadrillage du plateau chauffant pour contrôler l'homogénéité en température du moule**

Dans un second temps, on s'assure de la reproductibilité des essais en termes de température. Ainsi pour deux essais identiques, on compare l'écart mesuré par un même thermocouple situé en un même point du plateau chauffant. Lors du palier en température, la différence moyenne en un point du plateau chauffant entre deux essais est de 0,74 °C ± 0, 78 °C. On a donc une bonne reproductibilité de l'essai, quand on se place dans les mêmes conditions thermiques.

### B.2.2.b) Suivi d'épaisseur par stéréocorrélation

L'évolution de l'épaisseur du stratifié au cours du cycle d'élaboration est évaluée par corrélation d'images, qui permet de déterminer des champs de déplacement et/ou de déformation. La difficulté de cette application est de réussir à suivre un déplacement faible, de l'ordre de quelques dizaines de microns.

*Principe succinct de la corrélation d'images [13]–[15]*

La corrélation d'images est une méthode utilisée pour suivre des champs de déplacement à partir d'une image de l'état initial et d'une image de l'état déformé. L'image initiale est découpée en sous-sections, chacune associée à une distribution de niveau de gris. En faisant l'hypothèse que la distribution en niveau de gris reste identique à l'état déformé, il est alors possible de relier chacune des sous-sections de l'image initiale (f(x)) à sa sous-section correspondante à l'état déformé (g(x)) (cf. Equation 2-6). Comme une relation directe entre l'état initial et l'état déformé est rendue impossible par l'existence d'un signal aléatoire, la méthode de corrélation d'images cherche à minimiser l'écart entre f et g par la méthode des moindres carrés (cf. Equation 2-7). Dans ce but, on peut utiliser soit une approche locale, soit une approche globale.

$$f(x) = g\big(x + u(x)\big) + b(x) \qquad \textbf{Equation 2-6}$$

f : image numérique initiale
g : image numérique déformée
x : position
u(x) : déplacement
b(x) : signal aléatoire

$$E_2[u] = \int_{\Xi} [f(x) - g(x + \big(u(x)\big)]^2 dx \qquad \textbf{Equation 2-7}$$

En approche locale, la déformation de chaque sous-section est traitée de manière indépendante. En revanche, en approche globale, les sous-sections sont reliées entre elles au niveau de leur nœuds. Des hypothèses initiales sont alors faites notamment concernant la continuité des champs de déplacement afin de réduire le nombre d'inconnues.

*Principe de la stéréocorrélation [13]–[15]*

Pour obtenir une déformation hors-plan, on ajoute une deuxième caméra permettant ainsi de réaliser une étude 3D. On obtient ainsi des paires d'images qui sont comparées entre elles suivant les mêmes méthodes que présentées ci-dessus (approche locale et approche globale). On a ainsi deux repères correspondant aux deux caméras. Le passage du repère de l'objet au repère d'une caméra se fait par une matrice de transformation $T^i$. De même, la projection de l'espace 3D en image 2D de chacune des caméras se fait via une matrice de passage $P^i$. Pour identifier ces matrices P et T, des étapes de calibration sont nécessaires.
Il est également possible de traiter séparément les images des deux caméras dans un premier temps, puis de recombiner les données par utilisation des matrices P et T.

*Méthode du logiciel Vic3D [16]*

Le logiciel de traitement utilisé est le logiciel Vic3D, qui utilise une approche locale. Ce dernier décompose l'image de la caméra de référence en un grand nombre de sous-images. Ces sous-images sont dans notre cas de forme carrée et leur côte comprend $N_{subset}$ pixels. Le logiciel

détermine le déplacement au centre de cette sous-image à partir d'une mesure sur un nuage de points espacés d'un écart de $N_{step}$ pixels. Enfin une déformation filtrée est obtenue en réalisant une interpolation de déplacement sur un nombre $N_{filter}$ de sous-images. Lors de l'exploitation des essais, il est donc nécessaire de définir la valeur de ces trois paramètres ($N_{subset}$, $N_{step}$, $N_{filter}$). Ces derniers déterminent la taille de la jauge virtuelle ($J_v$) suivant l'Equation 2-8.

$$J_v = N_{step}\left(N_{filter} - 1\right) + N_{subset} \qquad \textbf{Equation 2-8}$$

La vitesse de calcul classique par ce logiciel pour les champs de déplacement et de déformation est de l'ordre de 50 000 pts/seconde. Le profil de surface est reconstitué par triangulation.

*Conditions d'essais*

Au cours de l'essai des caméras optiques avec une résolution de 4,2Mpx associées à des bagues allonges de 41 mm sont utilisées. L'angle entre les caméras est compris entre 29° et 34°. Elles sont placées à environ 1 m du centre du stratifié et à environ 30 cm l'une de l'autre. Avec ces conditions, on parvient à étudier l'évolution de l'épaisseur sur des zones de 100x100 $mm^2$. Sachant que les dimensions du stratifié sont de 60x60 $mm^2$, ces conditions géométriques nous permettent à la fois d'étudier l'évolution de l'épaisseur en tout point du stratifié et d'avoir l'évolution de l'épaisseur du plateau chauffant en référence. Comme le temps d'élaboration est long (environ 3-4 h), le pas de temps sélectionné est de 30 s. On utilise le logiciel VicSnap pour faire l'acquisition des images.

Pour le traitement des essais on utilise le logiciel Vic3D 7. On utilise les valeurs par défaut du triplet $N_{subset}$, $N_{step}$, $N_{filter}$ = 29, 7, 15, qui permet d'avoir un compromis entre le niveau d'incertitude en déplacement hors-plan et le temps de calcul (cf. Figure 2-27). Par ailleurs, on constate que la valeur du $N_{filter}$ quand elle est comprise entre 5 et 27 n'influe pas sur l'incertitude ou le temps de déplacement. Avec ces paramètres on obtient une incertitude d'environ 1,4 µm sur le déplacement hors-plan.

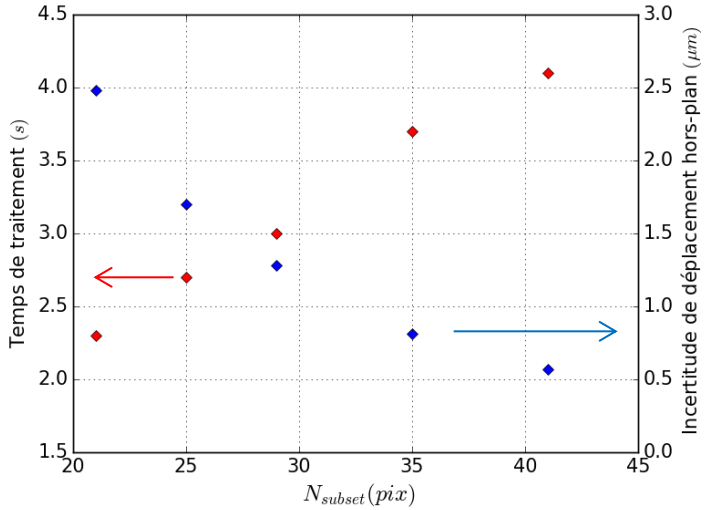



**Figure 2-27 : Influence du paramètre $N_{subset}$ à $N_{step}$=7 et $N_{filter}$=15**

En raison des conditions thermiques (cf. B.2.2.a) et de pression (cf. B.2.2.c) qui varient d'une zone à l'autre du plateau chauffant en fonction de la distance au tuyau de pompage, on découpe

le stratifié par zones en fonction de la distance au tuyau de pompage (cf. Figure 2-28). On fait ensuite une évaluation du déplacement hors-plan pour chaque zone (parties orangées).

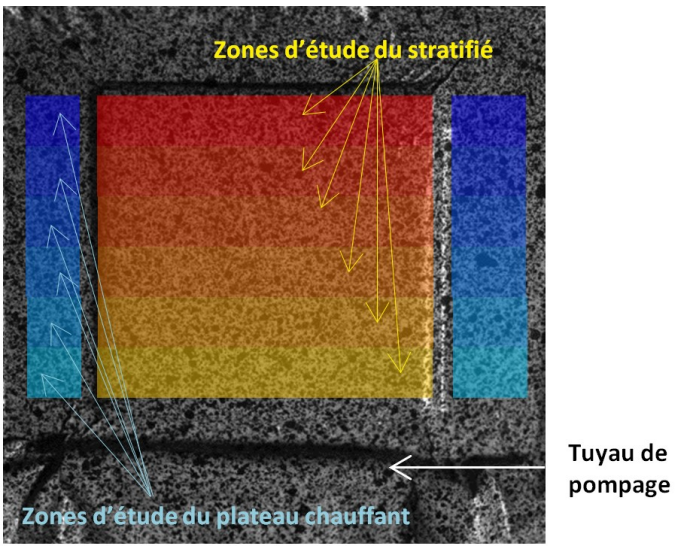
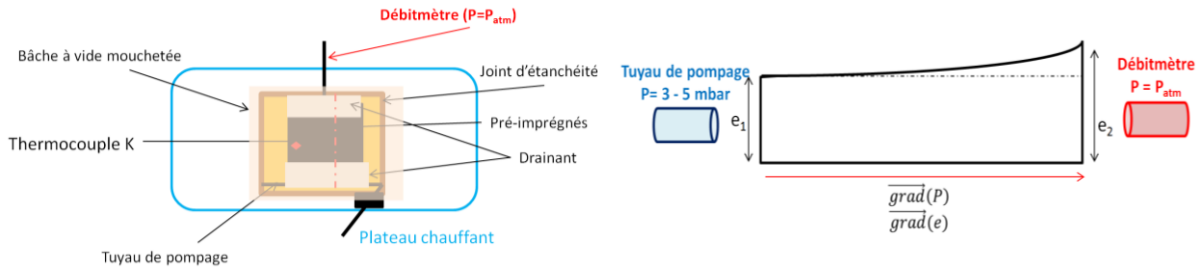



**Figure 2-28 : Découpe par zones des données de stéréocorrélation**

Afin d'obtenir une évaluation du déplacement du stratifié et non de l'ensemble {stratifié + plateau chauffant}, on soustrait pour chaque zone le déplacement moyen hors-plan du plateau chauffant évalué en des zones proches (parties bleues).

### B.2.2.c) Suivi des pertes de charge par mesures de débit

Dans un second temps, des essais complémentaires ont été réalisés afin de comprendre au mieux les phénomènes de mise en contact. Ainsi en plus d'un suivi d'épaisseur et d'un suivi thermique, un contrôle de la perméabilité planaire des interfaces au cours du cycle d'élaboration est mené. L'adaptation du système d'élaboration est présentée en Figure 2-29. On ajoute effectivement un débitmètre du côté opposé au tuyau de pompage.




**a) Système vue de dessus** **b) Coupe transverse du système**

**Figure 2-29 : Système de consolidation avec mesure de pertes de charges**

Deux principales difficultés sont issues de ce montage. La première correspond à la mesure par le débitmètre des fuites sur les côtés du stratifié. Elles représentent une valeur seuil de la perte de charge pouvant être observable par ce système. La seconde difficulté est le gradient d'épaisseur présent le long du stratifié. En effet, la présence du débitmètre introduit un gradient de pression entre la zone proche du tuyau de pompage, sous vide, et celle proche du tuyau du débitmètre, à la pression atmosphérique. Comme les plis ne sont pas consolidés en début

d'essai, les interplis sont plus importants au niveau du débitmètre. Cette variation d'épaisseur le long du stratifié ne permet pas d'utiliser une loi de Poiseuille classique pour décrire l'écoulement entre deux plans (cf. Equation 2-9). Une loi de Poiseuille à géométrie variable doit être considérée. Ce point sera plus largement détaillé au Chapitre 4.

### B.3) Conclusion

Deux voies principales d'élaboration « basse pression » ont été développées au cours de cette thèse. En revanche, deux systèmes de chauffe sont testés : l'étuve permettant une homogénéité de la température et un contrôle des rampes de refroidissement et le plateau chauffant permettant une instrumentation du système d'élaboration.

$$Q_v = \frac{h^3.w}{12\eta_{air}}\frac{\Delta P}{L} \qquad \textbf{Equation 2-9}$$

$Q_v$ : débit volumique ($m^3/s$) — $\eta_{air}$ : viscosité du fluide (Pa.s)
$\Delta P$ : différence de pression (Pa) — L : des plateaux (m)
h : distance entre deux plans (m) — w : largeur des plateaux (m)

Ainsi l'élaboration en étuve permet de se rapprocher des conditions d'élaboration industrielle actuellement utilisée et de proposer ainsi une optimisation des paramètres procédés d'élaboration. L'élaboration sur plateau chauffant est, elle, développée dans le but d'étudier les phénomènes physiques ayant lieu lors de la consolidation interpli. Afin de répondre à cet objectif, différentes instrumentations ont été utilisées. L'utilisation de caméras optiques permet ainsi de suivre l'évolution de l'épaisseur du stratifié, et donc des interplis, par stéréocorrélation. Des thermocouples sont utilisés afin d'avoir des informations sur le gradient thermique et donc la résistance thermique des interplis au cours de la consolidation. Enfin l'emploi d'un débitmètre permet d'étudier les pertes de charges au cours du cycle d'élaboration et donc de suivre l'évolution des canaux d'évacuation de porosités. Dans cette thèse, le système sur plateau chauffant n'a pas été optimisé pour permettre une industrialisation de cette voie d'élaboration. En revanche, les essais réalisés montrent le potentiel important de cette méthode pour augmenter les cadences de production. En effet, la possibilité de produire des plaques saines avec un système très peu encombrant a été montrée au cours de la consolidation des stratifiés.

## C) Contrôle qualité des stratifiés

La qualité d'un matériau peut être évaluée de manière multiple. On peut effectivement caractériser ces propriétés mécaniques, thermiques, son taux de porosité, sa microstructure… Au cours de cette thèse, on s'intéresse aux phénomènes de consolidation interpli du stratifié. Les contrôles de qualité réalisés ont donc pour objectif d'évaluer l'adhésion entre les plis. Dans ce but, on a sélectionné trois principaux modes de contrôle des plaques : la thermographie infrarouge active, l'observation microscopique et les essais mécaniques de type flexion trois points sur appuis rapprochés (Interlaminar Shear Strength – ILSS)

### C.1) Contrôle par thermographie infrarouge active

Un premier contrôle non destructif est réalisé sur les plaques afin d'étudier la présence de défauts ponctuels mais également d'estimer une porosité moyenne ou de détecter la présence de lames d'air entre les plis mal consolidés. La méthode sélectionnée est la thermographie infrarouge active. Le principe de ce contrôle est de mesurer la réponse thermique d'un matériau soumis à une sollicitation, qui peut être de différentes natures. Dans notre cas on choisit d'effectuer une sollicitation impulsionnelle à l'aide de lampes flash, qui permettent de générer une énergie importante sur un laps de temps très court (Dirac). Dans ce cas, la réponse thermique du matériau est décrite par l'Equation 2-10. Dans cette thèse, la mesure de la réponse se fait à l'aide d'une caméra thermique.

$$T(x,t) = \frac{Q_{th}}{\rho e c_p}\left[1 + 2\sum_{1}^{\infty}\cos\left(\frac{n\pi}{e}x\right)\exp\left(\frac{n^2\pi^2\delta t}{e^2}\right)\right] = T_{lim} f\left(\frac{x}{e}, \frac{at}{e^2}\right) \quad \textbf{Equation 2-10}$$

$\delta$ : diffusivité thermique ($m^2/s$)
e : épaisseur de l'échantillon (m)
$Q_{th}$ : énergie thermique absorbée par la surface ($J/m^2$)
$\rho$ : masse volumique ($kg/m^3$)
$c_p$ : capacité thermique massique ($J/(K.kg)$)
t : temps (s)
T : température (K)

Les discontinuités de propagation de chaleur observées en surface du matériau permettent alors la détection de défauts. Ces discontinuités dépendent de la nature et de la taille des défauts mais aussi de leur profondeur [17]. De plus, on effectue deux types de contrôle : des contrôles face avant, i.e. en réflexion, et des contrôles face arrière, i.e. en transmission. Dans le cas d'un contrôle en face avant, la source de sollicitation et la caméra thermique sont placées du même côté de l'échantillon. Ces contrôles s'appuient sur le principe de contraste maximal. On identifie le temps pour lequel le contraste est maximal sur une zone saine connue de la plaque. On compare ensuite, en chaque point de la plaque, ce temps au temps d'obtention du contraste maximal en ce point (sain). L'écart entre ces valeurs permet alors d'identifier une variation de diffusivité thermique et donc la présence d'un défaut (cf. Equation 2-11). Pour un contrôle en face arrière, la mesure du comportement thermique est effectuée sur la face opposée à celle de l'excitation, ainsi caméra et lampes flash sont de part et d'autre de l'échantillon. L'échantillon soumis à la sollicitation émet alors de la chaleur et on mesure le temps de demi-montée pour déterminer la diffusivité thermique du matériau (cf. Equation 2-12) [18].

$$t_c = \frac{d^2}{\delta} \quad \textbf{Equation 2-11}$$

$t_c$ : temps d'obtention du contraste maximal (s)
$\delta$ : diffusivité thermique ($m^2/s$)
d : profondeur (m)

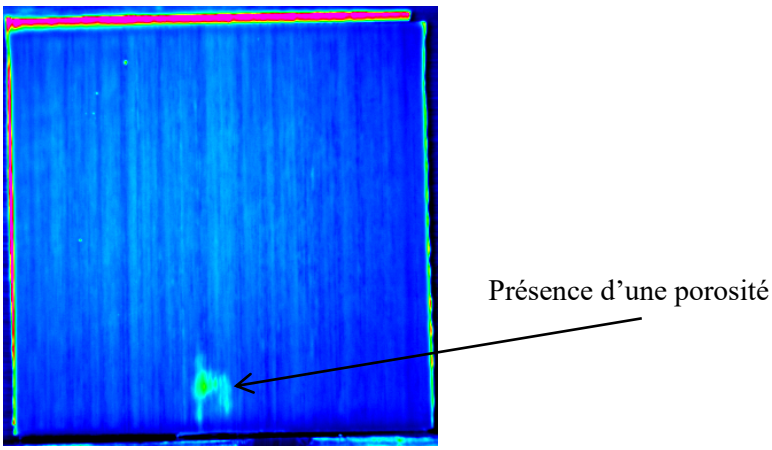



**Figure 2- 30 : Exemple d'une cartographie obtenue en contrôle face avant**

$$\delta = \frac{0{,}139 d^2}{t_{1/2}} \qquad \textbf{Equation 2-12}$$

$t_{1/2}$ : temps de demi-montée

Les essais sont réalisés sur un banc de thermographie infrarouge active constitué d'une caméra FLIR-X6540sc et de lampes flash avec une impulsion de 4 ms, qui jouent le rôle d'excitateurs thermiques. La caméra a une gamme de longueurs d'ondes de [3 – 5] µm, une sensibilité thermique de 20 mK et permet d'avoir une fréquence maximale d'acquisition de 2 kHz. Les données sont ensuite traitées par le logiciel Altair.

### C.2) Observations microscopiques des stratifiés

L'objectif de l'observation microscopique des plaques est d'étudier l'allure des interplis, mais permet également d'étudier la répartition fibres/matrice au sein de l'échantillon. Au niveau des interplis, on contrôle à la fois le taux de porosité et la fraction volumique de fibres. Les observations sont faites au microscope optique. Les taux de fibres et de porosité sont obtenus par traitement d'images avec le logiciel ImageJ. Une méthode de seuillage par ISODATA est utilisée. La difficulté de cette méthode pour déterminer les taux de porosité et la fraction volumique de fibres est due aux incertitudes liées à la fois à la résolution et au grossissement des images ou encore au niveau de seuillage choisi.

### C.3) Essais de flexion trois points sur appuis rapprochés

Afin de caractériser la qualité de la consolidation interpli, l'essai mécanique sélectionné au cours de cette thèse est l'essai de flexion trois points sur appuis rapprochés (InterLaminar Shear Strength – ILSS). En effet cette méthode permet d'évaluer la résistance apparente au cisaillement interlaminaire d'un stratifié thermodurcissable ou thermoplastique et de préférence unidirectionnel. Les tests de cisaillement sont réalisés sur une machine d'essai Zwick Z010 (1-10kN). Pour de tels essais, les dimensions des éprouvettes et les conditions de montage sont réglementés par les normes NF EN 2563 et NF EN ISO 14130 [19], [20]. L'épaisseur (e) des éprouvettes correspond à celle des stratifiés élaborés environ 2,30 mm. La longueur est prise

dans la direction des fibres et vaut 23 mm (=10e), la largeur est égale à 11,5 mm. De même, l'écart entre les appuis vaut 11,5 mm. Les deux appuis inférieurs ont un rayon de 2 mm et celui du poinçon supérieur est égal à 5 mm (cf. Figure 2-31). La vitesse de déplacement du poinçon supérieur est de 0,5 mm/min. Enfin, la cellule de charge utilisée est une cellule de 10 kN. On réalise plusieurs essais ILSS par stratifié. Pour des raisons de dimensions, on en effectue quatre pour les plaques consolidées en étuve et trois pour les plaques consolidées sur plateau chauffant.

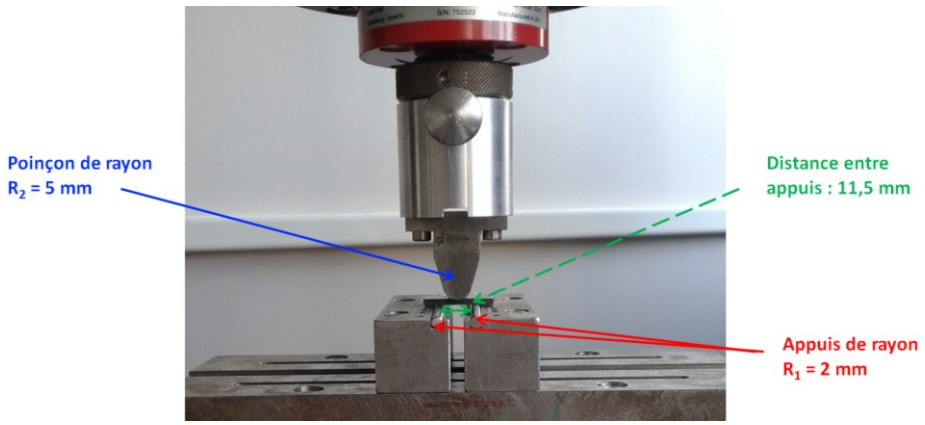


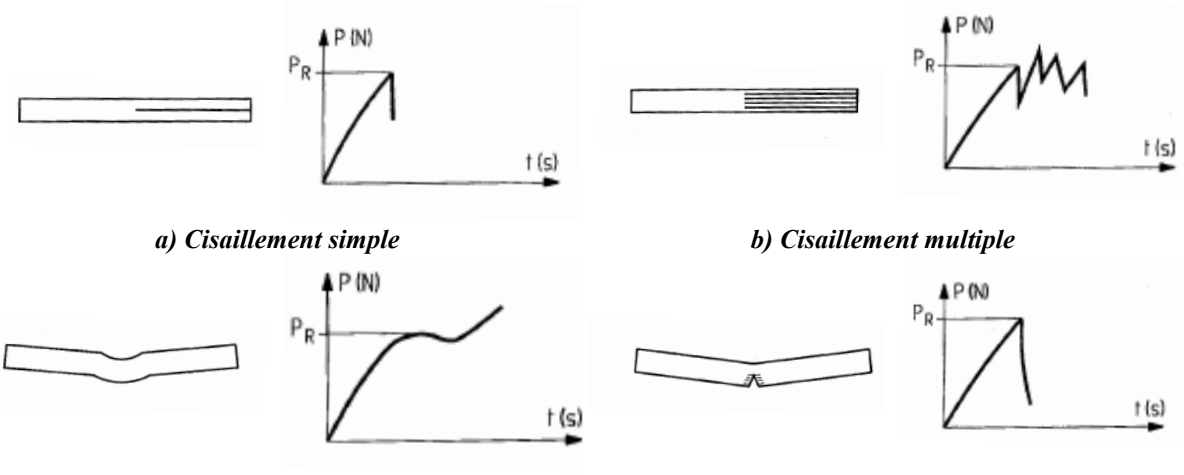

**Figure 2-31: Montage d'essais ILSS**

Au cours de cette thèse, on ne cherche pas à obtenir une valeur absolue de la résistance au cisaillement interlaminaire mais à avoir des valeurs relatives afin de comparer la qualité des plaques entre elles. L'essai doit donc, avant tout, être reproductible et discriminant. Pour ces mêmes raisons, on ne réalise pas d'observations microscopiques au cours de l'essai. On ne cherche pas à étudier le scénario d'endommagement du stratifié.

Différents modes de rupture peuvent avoir lieu lors de l'essai : rupture par cisaillement ou encore rupture par flexion sous le poinçon supérieur. Il est également possible d'observer une déformation plastique du stratifié (cf. Figure 2-32). Seul un mode de rupture par cisaillement est souhaité au cours de ce type d'essai, car la valeur de contrainte à rupture permet alors de déterminer la résistance au cisaillement selon l'Equation 2-13. Pour l'ensemble des plaques, on obtient de très faibles dispersions des valeurs de résistance au cisaillement interlaminaire au sein d'une même plaque. Cependant, on constate des déformations plastiques dans le cas d'éprouvettes correctement consolidées et non pas toujours des ruptures par cisaillement. Dans notre cas, l'absence de délaminage n'est pas gênant, car l'objectif est d'évaluer, par ce type d'essais, la qualité de l'adhésion interpli pour des stratifiés mal consolidés. Dans ces cas, les éprouvettes rompent alors bien par cisaillement interlaminaire. Les résultats obtenus par essais ILSS sont donc suffisamment discriminants pour identifier les conditions optimales permettant une bonne consolidation interpli

$$\tau = \frac{3F_R}{4bh}$$ **Equation 2-13**

$\tau$ : Résistance au cisaillement interlaminaire (MPa)
$F_R$ : force à rupture (N)
b : largeur de l'éprouvette (mm)
h : épaisseur de l'éprouvette (mm)




*a) Cisaillement simple* *b) Cisaillement multiple*

*c) Déformation plastique* *d) Flexion*

**Figure 2-32 : Présentation des modes de rupture et de déformation obtenus lors d'essais ILSS [20]**

.

## C.4) Conclusion

Cette partie montre les trois méthodes de caractérisation sélectionnées pour étudier la qualité de la consolidation interpli des stratifiés consolidés par pression de compaction en étuve ou sur plateau chauffant. Ainsi le contrôle par thermographie infrarouge active et les observations microscopiques permettent d'étudier les porosités et les lames d'air potentiellement présentes dans le stratifié. Les essais mécaniques de type ILSS sont, quant à eux, un moyen de comparer les qualités d'adhésion interpli entre deux stratifiés. Ainsi l'ensemble de ces méthodes nous fournit des critères permettant d'évaluer la qualité du matériau et donc par ce biais de déterminer les conditions optimales d'élaboration.

## D) Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les matériaux utilisés ainsi que les différentes méthodes expérimentales mises en place au cours de cette thèse.
Les propriétés thermomécaniques de deux pré-imprégnés PEKK/fibres de carbone ont été caractérisées. L'étude comparative menée sur ces deux pré-imprégnés a pour but de mieux comprendre les phénomènes de consolidation interpli, et plus particulièrement d'identifier les paramètres matériau qui ont une influence sur ces phénomènes. L'étude réalisée montre que les deux pré-imprégnés diffèrent par leur rugosité, leur taux de porosité et leur architecture (couche de matrice en surface et répartition des fibres dans le pré-imprégné). En revanche, les propriétés de la matrice sont semblables d'un pré-imprégné à l'autre. Dans cette thèse, on s'intéressera donc, principalement, à l'influence des propriétés du pré-imprégné.
Par ailleurs, deux méthodes de consolidation sous vide ont été développées : l'une en étuve et l'autre sur plateau chauffant. Cette seconde méthode est utilisée pour mettre en place différentes techniques de suivi d'élaboration nous permettant de connaitre les variations d'épaisseur (par stéréocorrélation), les différences de températures (par thermocouples) et les pertes de charges au niveau des interplis (par utilisation d'un débitmètre) à chaque instant du cycle. Par ailleurs, en couplant les techniques de suivi d'épaisseur de suivi thermique, il est possible de définir le gradient thermique à travers l'épaisseur du stratifié.
Les prochains chapitres de cette thèse auront donc pour objectif d'exploiter les résultats de suivi de consolidation obtenus grâce à ces instrumentations.

## E) Bibliographie


[1] J. Aucher, 'Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable', INSA de Rouen, 2009.
[2] T. Borgna, 'Études des propriétés de composite à matrice thermoplastique thermostable au-delà de leur température de transition vitreuse', thesis, Pau, 2017.
[3] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin, and B. Brulé, 'Macromolecular modifications of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer at the melting state', *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 155, pp. 103–110, Sep. 2018.
[4] T. Choupin, 'Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters', Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2017.
[5] TA Univesal Analysis, 'Introduction à la DSC Modulée - Limites de la DSC et Avantages de la DSC Modulée', presented at the Journée Théorie de la DSC Modulée, Paris, 2015.
[6] N. Barhoumi, 'Elaboration et mise en forme de matériaux polymères à base de l'ε-caprolactame (PA6) par le procédé de rotomoulage réactif', phdthesis, INSA de Lyon, 2013.
[7] K. H. Gardner, B. S. Hsiao, R. R. Matheson, and B. A. Wood, 'Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone)', *Polymer*, vol. 33, no. 12, pp. 2483–2495, Jan. 1992.
[8] S. Dominguez, *Relation structure/propriétés de polymères et mélanges thermoplastiques thermostables - Applications Aéronautiques Hautes Températures*. Pau, 2013.
[9] TA Instruments, 'RSA-G2 Solids Analyzer'. .
[10] L. E. Quiroga Cortes, 'Composites thermoplastiques conducteurs à finalité aéronautique PEKK/fibres de carbone/fils submicroniques d'argent: de l'élaboration aux comportements électrique et mécanique', Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2016.
[11] W. I. Lee and G. S. Springer, 'A model of the manufacturing process of thermoplastic matrix composites', *J. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 11, pp. 1017–1055, 1987.
[12] F. Yang and R. Pitchumani, 'A fractal Cantor set based description of interlaminar contact evolution during thermoplastic composites processing', *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 19, pp. 4661–4671, 2001.
[13] F. Hild and S. Roux, 'Digital Image Correlation', p. 61.
[14] F. Hild and S. Roux, 'Comparison of Local and Global Approaches to Digital Image Correlation', *Exp. Mech.*, vol. 52, no. 9, pp. 1503–1519, Nov. 2012.
[15] F. Hild and S. Roux, 'Techniques expérimentales : Corrélation d'images numériques'. 26-Sep-2011.
[16] J.-E. Pierré, 'Stéréo corrélation d'images numériques éléments finis: application à la validation de modèles de structures composites sous sollicitations complexes', p. 167.
[17] S. Maillard and J. Cadith, 'Les nouvelles applications de la thermographie IR', *Mesures*, vol. 836, pp. 56–59, juin-2011.
[18] J. Bresson, P. Rathier, and M. Grisenti, 'Evaluation non destructive par thermographie infrarouge pulsée', p. 8.
[19] AFNOR, 'NF EN ISO 14130 : Détermination de la résistance au cisaillement interlaminaire apparent par essais de flexion sur appuis rapprochés', 1998.
[20] AFNOR, 'NF EN 2563 : Plastiques renforcés de fibres de carbone - Stratifiés unidirectionnels - Détermination de la résistance apparente au cisailelment interlaminaire', 1997.

# CHAPITRE 3 : APPROCHE THERMIQUE DES PHENOMENES DE CONSOLIDATION

L'objectif principal de cette thèse est de prendre part à la compréhension des phénomènes de consolidation d'un stratifié thermoplastique soumis à des pressions de consolidation réduites. Pour observer expérimentalement ces phénomènes, des systèmes de suivi de consolidation sur plateau chauffant ont été développés. Ces dispositifs permettent notamment de déterminer les variations d'épaisseur et de gradient thermique au cours de la consolidation. Grâce à ces informations, deux principaux phénomènes de consolidation peuvent être identifiés et étudiés. Comme la littérature [1]–[6] a montré que l'évolution de la résistance thermique de contact traduit l'évolution de la mise en contact des plis, l'objectif de ce chapitre est d'appréhender les phénomènes de consolidation interpli par une approche thermique. Pour cela, on utilise l'instrumentation de suivi de gradient thermique présenté au chapitre précédent. L'intérêt de cette méthode est le fait qu'elle soit moins intrusive que l'insertion de thermocouples à cœur du stratifié. Elle permet donc de suivre la consolidation, tout en produisant des pièces saines.

Ce chapitre s'intéresse donc, dans un premier temps, à l'interprétation des résultats obtenus par cette méthode. L'influence des conditions d'élaboration et des paramètres du matériau sur la consolidation sera ensuite discutée. Enfin une modélisation des phénomènes thermiques observés est proposée.


**A) Identification de deux principaux phénomènes de consolidation ..... 84**
A.1) Conditions d'essais ..... 84
A.2) Etude de l'évolution du gradient thermique ..... 84
A.3) Etude comparative de l'évolution du gradient thermique et de l'épaisseur ..... 86
A.4) Conclusion ..... 87
**B) Influence des paramètres procédé sur les phénomènes thermiques ..... 87**
B.1) Influence de la vitesse de chauffe ..... 87
B.2) Influence de la pression de tirage à vide ..... 88
B.3) Influence de l'empilement ..... 90
B.4) Conclusion ..... 91
**C) Influence des paramètres matériaux sur les phénomènes thermiques ..... 92**
C.1) Influence de la rugosité de surface ..... 92
C.2) Influence du degré initial de cristallinité ..... 92
C.3) Conclusion ..... 94
**D) Modèle EF 1D : Approche thermique de la mise en contact des plis ..... 94**
D.1) Présentation du modèle ..... 94
D.2) Résultats et discussions ..... 97
D.3) Prise en compte de l'exothermie de la cristallisation froide ..... 99
**E) Conclusion ..... 102**
**Bibliographie ..... 104**

## A) Identification de deux principaux phénomènes de consolidation

D'après la littérature, il existe quatre principaux phénomènes de consolidation responsables de la bonne consolidation d'un stratifié thermoplastique (cf. Chapitre 1). Il s'agit de la mise en contact des plis (aussi appelé contact intime), du phénomène d'autohésion (ou de cicatrisation), de l'écoulement du composite et de la cristallisation de la matrice. Dans les études antérieures, l'influence de ces phénomènes a été principalement évaluée a posteriori, sur les stratifiés élaborés, par essais mécaniques ou par contrôles non destructifs. Dans cette thèse, nous proposons de suivre ces phénomènes lors de la consolidation grâce à un suivi de différence thermique et à un suivi de l'épaisseur. En couplant ces deux approches, il est alors possible d'obtenir les variations du gradient thermique.

### A.1) Conditions d'essais

Dans cette partie, nous nous intéressons aux données obtenues grâce au système de consolidation développé sur plateau chauffant. Comme présenté au chapitre précédent, le système sur plateau chauffant est instrumenté à l'aide d'une paire de caméras optiques et de thermocouples. Ces équipements permettent d'avoir un suivi de l'épaisseur du stratifié, et du gradient thermique à travers l'épaisseur au cours du cycle d'élaboration. Pour rappel, la majeure partie des essais sont réalisés sur des empilements 16 plis unidirectionnels de dimensions 60x60 $mm^2$. Dans le cas du pré-imprégné A, l'épaisseur finale de la pièce est d'environ 2,30 mm, et dans le cas du pré-imprégné B elle atteint 2,40 mm. Par ailleurs, on choisit comme cycle de référence le cycle présenté en Figure 3-1. La rupture de pente lors de la phase de refroidissement est due à l'absence de système de refroidissement pour ce type d'élaboration.

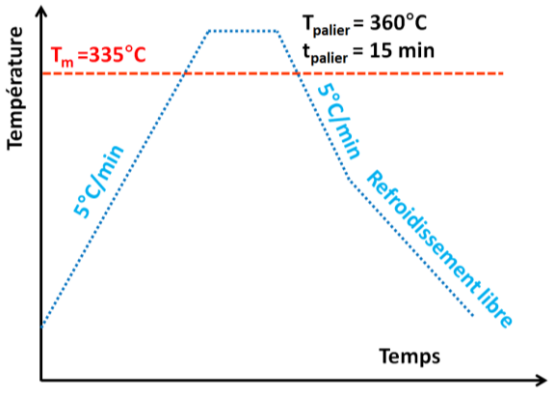
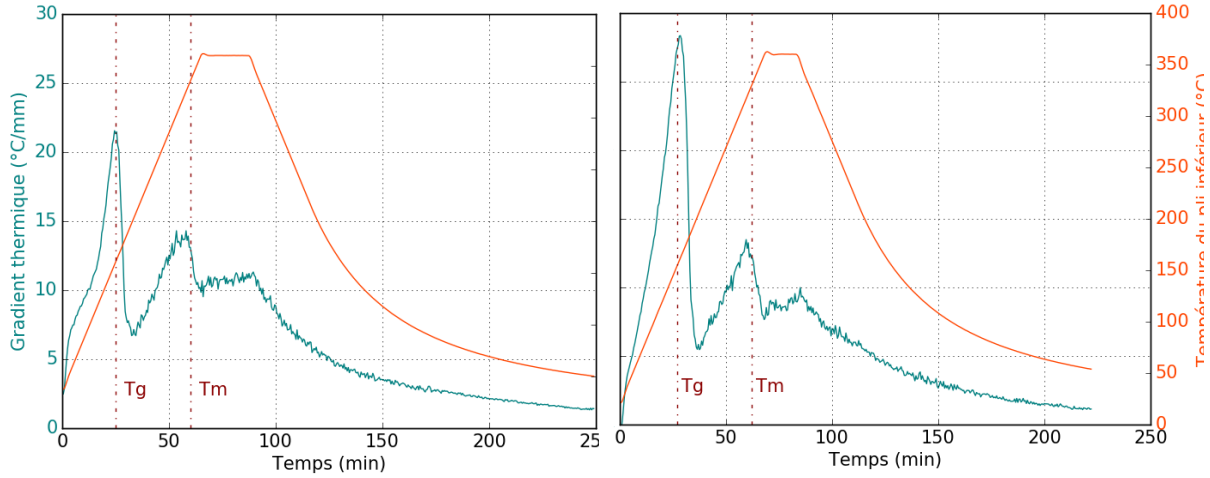



**Figure 3-1 : Cycle d'élaboration de référence sur plateau chauffant**

### A.2) Etude de l'évolution du gradient thermique

Les suivis d'élaborations réalisés sur plateau chauffant instrumenté permettent notamment d'obtenir le gradient thermique au cours du cycle de consolidation. Les résultats obtenus pour les deux matériaux consolidés suivant le cycle de référence sont présentés en Figure 3-2. Il est intéressant de noter que les résultats sont reproductibles d'un essai à l'autre pour un même

matériau mais qu'ils sont également identiques pour les deux pré-imprégnés comme le souligne la Figure 3-2. Deux phénomènes thermiques apparaissent lors du cycle d'élaboration. À la température de transition vitreuse, on observe une diminution importante du gradient thermique de presque 15°C/mm. De même à la température de fusion, le gradient thermique chute mais de manière moins importante (environ 3°C/mm).




**a) Matériau A** **b) Matériau B**

**Figure 3-2 : Evolution du gradient thermique lors de la consolidation sur plateau chauffant**

Afin de s'assurer que ces phénomènes thermiques observés peuvent bien être associés à des phénomènes de consolidation, on soumet un stratifié à deux cycles successifs identiques. L'évolution de la différence de températures entre les plis inférieur et supérieur de ce stratifié au cours des deux cycles d'élaboration est présentée en Figure 3-3. On constate ainsi que lors du second cycle, il n'y a pas de chute brutale de la différence de températures ni à Tg, ni à Tm. On peut donc considérer que les deux accidents observés lors du 1$^{er}$ cycle sont bien associés à des phénomènes de consolidation.

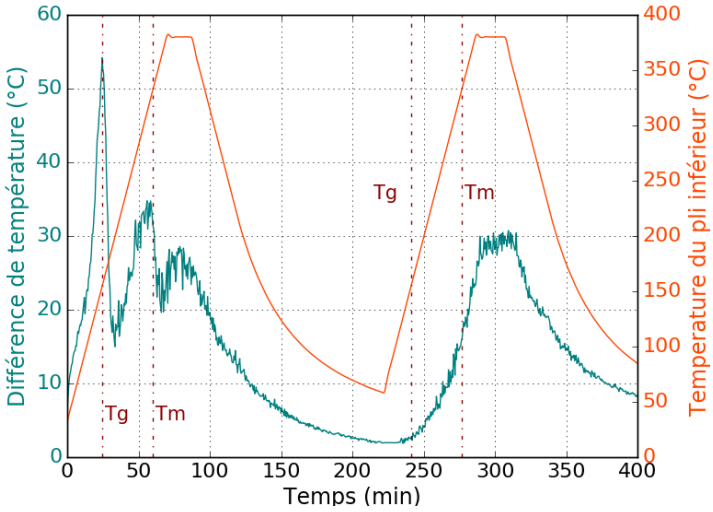



**Figure 3-3 : Evolution de la différence thermique transverse du matériau A lors de deux cycles de consolidation successifs**

### A.3) Etude comparative de l'évolution du gradient thermique et de l'épaisseur

L'étude des phénomènes thermiques permet de souligner l'existence de deux phénomènes de consolidation. Afin d'identifier au mieux ces phénomènes, on compare l'évolution du gradient thermique à celle de l'épaisseur tout au long du cycle. Cette information est obtenue grâce à la stéréocorrélation réalisée tout au long de la consolidation. Les résultats obtenus dans le cas du matériau A sont présentés en Figure 3-4.

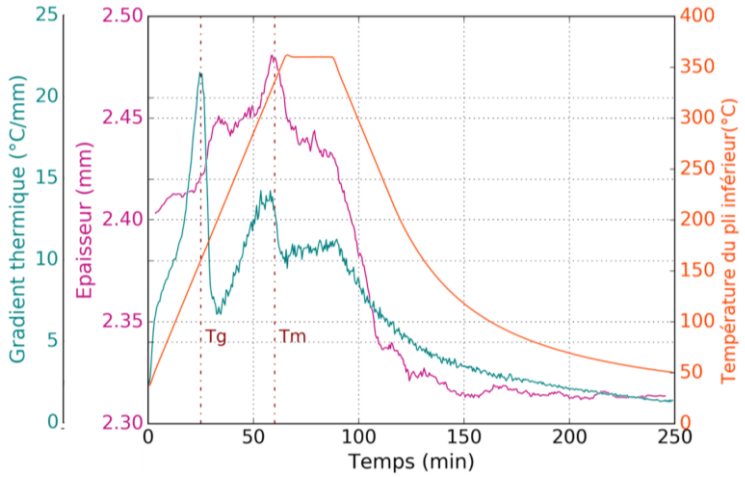



**Figure 3-4 : Résultat d'un essai de suivi de consolidation sur plateau chauffant (matériau A)**

Tout d'abord on observe une concordance entre les phénomènes thermiques et l'évolution de l'épaisseur. Des changements nets de pente sont observés aux mêmes moments, donc aux mêmes températures (Tg et Tm) à la fois pour le gradient thermique et pour l'épaisseur. En revanche, on constate qu'à Tg, l'épaisseur augmente tandis que le gradient thermique diminue. A contrario, à Tm, le gradient thermique et l'épaisseur diminuent tous deux.

Comme l'épaisseur du stratifié ne diminue pas à Tg, on peut en déduire que la diminution du gradient thermique traduit une amélioration de la conductivité thermique transverse de l'empilement. Or la conductivité thermique transverse du composite n'évolue pas de manière nette à cette température (cf. Figure 3-5). La diminution du gradient thermique observée à Tg traduit donc une amélioration des résistances thermiques de contact aux interplis. Cette forte réduction du gradient témoigne donc du phénomène de mise en contact des plis.

À Tm, une réduction de l'épaisseur est observée, et on peut supposer, d'après la Figure 3-5, que la conductivité thermique ne diminue pas à cette température. On peut donc supposer que la chute du gradient thermique observé lors de l'élaboration traduit l'écoulement de l'ensemble fibres/matrices et donc un perfectionnement du contact interpli.

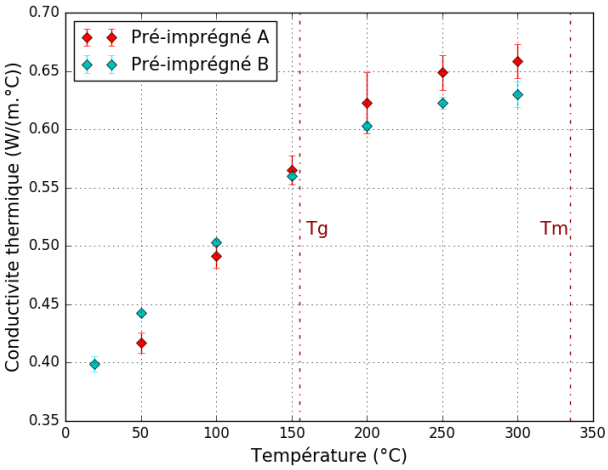



**Figure 3-5 : Evolution de la conductivité thermique transverse des deux pré-imprégnés en fonction de la température**

### A.4) Conclusion

Le système de suivi de consolidation in-situ développé permet de mettre en avant la présence de phénomènes thermiques traduisant des phénomènes de consolidation du stratifié. Ainsi deux principaux événements peuvent être identifiés. Le premier a lieu à Tg et correspond à la mise en contact des plis adjacents. Le second apparaît à Tm, il traduit l'écoulement de l'ensemble fibres/matrice et donc le perfectionnement de la mise en contact des plis. Par ailleurs, l'étude comparative réalisée sur les deux matériaux souligne la présence des mêmes phénomènes quelque soit la nature du pré-imprégné.

## B) Influence des paramètres procédé sur les phénomènes thermiques

Dans la partie précédente, deux phénomènes thermiques ont pu être identifiés lors du cycle d'élaboration, témoignant des phénomènes de mise en contact et d'écoulement. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier l'influence des paramètres procédés sur ces événements thermiques.

### B.1) Influence de la vitesse de chauffe

Le cycle de consolidation présenté en Figure 3-1 est modifié en imposant différentes vitesses de chauffe comprises entre 1°C/min et 20°C/min. Les élaborations réalisées à ces différentes vitesses de chauffe font également l'objet d'un suivi de gradient thermique dans le cas du matériau A. La Figure 3-6 présente l'évolution du gradient thermique lors de la phase de chauffe en fonction de la température du pli inférieur pour différentes vitesses. On constate, tout d'abord, que les diminutions du gradient thermique apparaissent bien à Tg et à Tm quelque soit la vitesse. Par ailleurs, on observe que l'amplitude des phénomènes thermiques dépend de la vitesse de chauffe. Plus la vitesse est lente, plus le gradient thermique à travers l'épaisseur du stratifié est important.

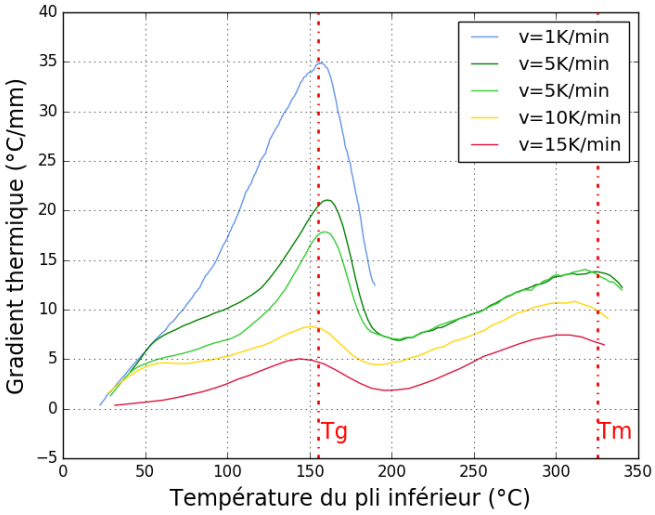



**Figure 3-6: Evolution du gradient thermique au cours de la consolidation pour différentes vitesses de chauffe**

Ce phénomène est d'autant plus visible sur la Figure 3-7, qui trace l'amplitude du gradient thermique à ces deux instants en fonction de la vitesse de chauffe. Cette observation n'est pas en accord avec les prévisions théoriques de l'allure du gradient thermique. En effet si on considère un stratifié homogène dont l'épaisseur est environ égale à 2,30 mm et de diffusivité thermique équivalente à celle du matériau A à 150 °C (cf. Chapitre 2), le temps thermique caractéristique correspond à une quinzaine de secondes. L'amplitude du gradient thermique devrait donc être identique pour toutes les vitesses de chauffe étudiées. Une étude de la différence expérimentale de températures, et non plus du gradient thermique, donne des résultats similaires : plus la vitesse de refroidissement est faible, plus la différence de températures est élevée.

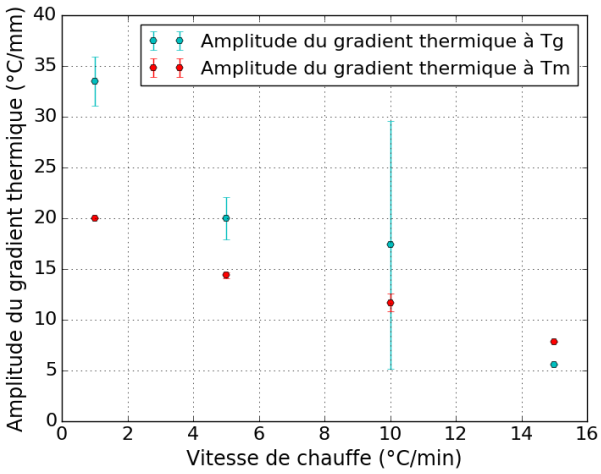



**Figure 3-7 : Amplitude du gradient thermique aux températures caractéristiques**

### B.2) Influence de la pression de tirage à vide

L'un des objectifs de la thèse est de comprendre les phénomènes de consolidation dans le cas de pressions réduites. Dans ce but, on consolide des stratifiés à différentes pressions de

compaction, qui sont maintenues constantes lors de chaque cycle. On définit la pression de compaction suivant l'Equation 3-1 Ainsi plus la pression de compaction est élevée, plus la pression de tirage à vide est faible.

$$P_{compaction} = P_{atm} - P_{vide}$$ **Equation 3-1**

$P_{compaction}$ : pression de compaction (mbar) $P_{atm}$ : pression atmosphérique (= 1000 mbar)
$P_{vide}$ : pression de tirage à vide (mbar)

L'évolution des gradients thermiques au cours du cycle d'élaboration, pour les différentes pressions de compaction évaluées ; est présentée en Figure 3-8. On constate que, plus la pression de compaction est importante, plus l'amplitude des phénomènes thermiques à Tg et Tm est grande. Ainsi, dans le cas d'une pression de compaction relativement faible (325 mbar), aucun phénomène thermique n'est observable. Cette différence d'évolution du gradient est directement liée à la conductivité thermique des interplis. La conductivité thermique d'une lame d'air en fonction, notamment, de la pression est décrite par *Wu et al.*[7] suivant l'Equation 3-2. Ainsi dans le cas d'une pression de compaction élevée, la pression au sein de la bâche à vide est de l'ordre de quelques millibars et donc la conductivité de l'air est proche de $1.10^{-3}$ (W/(m.K)). Cette très faible conductivité, causée par le niveau de pression, accroit l'amplitude du gradient thermique à travers l'épaisseur du stratifié. Dans le cas d'une pression de compaction plus faible, les interplis comprennent de l'air et leur conductivité est donc proche de $2.5.10^{-2}$ W/(m.K) à 20°C. L'écart de conductivité avec le composite n'est alors plus suffisante pour souligner la mise en contact des plis à Tg.

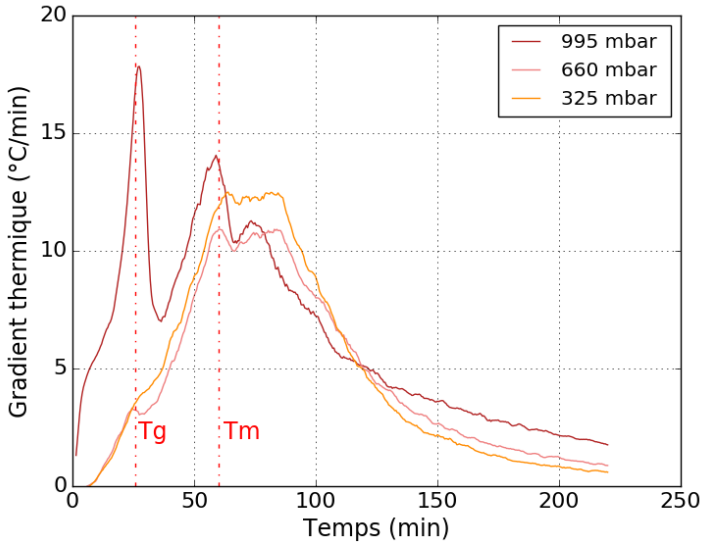



**Figure 3-8 : Influence de la pression de tirage à vide sur les phénomènes thermiques**

$$k_{air} = \frac{k_0}{1 + \frac{7.6.10^{-5}.T}{PD}}$$ **Equation 3-2**

$k_0$ = 0,0284 W/(m.K) D : épaisseur de la lame d'air (m)
P : pression (Pa) T : température moyenne (K)

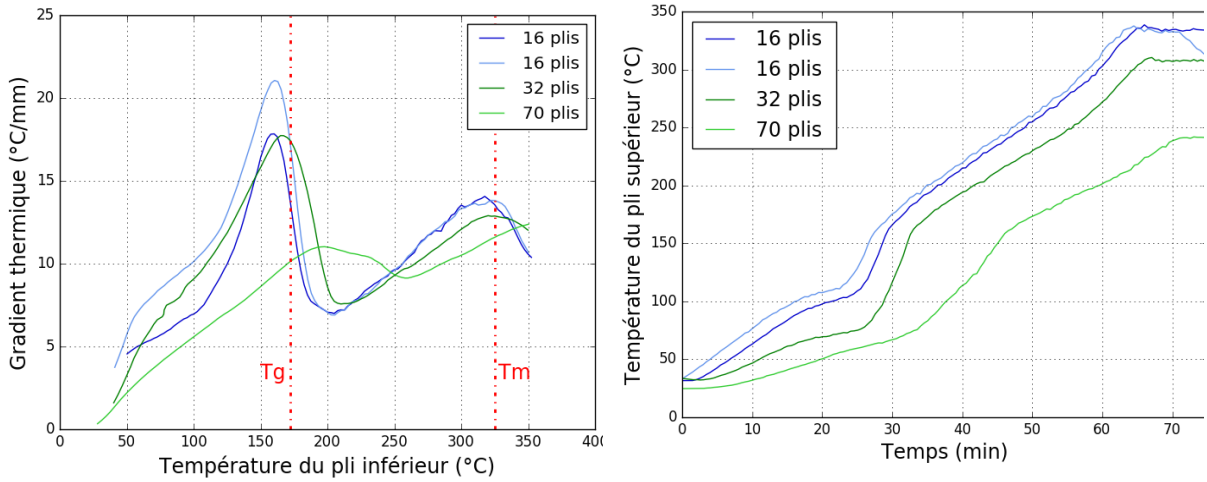
Par ailleurs au palier en température, le gradient thermique est plus important dans le cas du stratifié consolidé à 325 mbar que dans le cas des deux autres consolidations. Ce phénomène est dû à une moins bonne consolidation interlaminaire de ce stratifié, la pression de compaction appliquée n'étant pas suffisante pour permettre une bonne adhésion interpli.

### B.3) Influence de l'empilement

La majeure partie des stratifiés consolidés au cours de cette thèse sont des stratifiés unidirectionnels de 16 plis. Cependant, l'influence du type d'empilement sur les phénomènes de consolidation a également été étudiée. Ainsi ce paragraphe présente l'influence du nombre de plis et de leur orientation sur les phénomènes de consolidation

#### *B.3.1) Influence du nombre de plis*

Des stratifiés de différentes épaisseurs (16, 32 et 70 plis) ont été consolidés sur plateau chauffant à partir du pré-imprégné A. L'évolution des phénomènes thermiques est suivie selon les mêmes méthodes que précédemment. Les résultats de cette étude sont présentés en Figure 3-9. Les phénomènes thermiques ne sont pas modifiés pour le stratifié 32 plis par rapport aux stratifiés 16 plis. En revanche, on constate un décalage du phénomène thermique de la Tg vers 200 C dans le cas du stratifié 70 plis. En effet, les difficultés d'élaboration sur plateau chauffant sont d'autant plus importantes dans le cas de stratifiés épais, car la différence de températures entre les plis inférieur et supérieur est croissante avec l'épaisseur. Ainsi les phénomènes de consolidation ne se déroulent pas de manière simultanée en tout pli.




**a) Gradient thermique en fonction de la température inférieure**

**b) Température du pli supérieur en fonction du temps**

**Figure 3-9: Influence du nombre de plis sur les phénomènes thermiques lors de la phase de chauffe**

Par ailleurs, la température du pli supérieur n'atteint pas la température de fusion dans le cas des stratifiés épais (32 et 70 plis). La température maximale atteinte par le 70$^{ème}$ pli est effectivement d'environ 240°C (cf. Figure 3-9-b). Ainsi le phénomène d'écoulement n'a pas lieu au niveau des plis supérieurs, la consolidation n'est donc pas totale. En effet, les phénomènes de consolidation identifiés sont thermiquement activés, il est donc nécessaire

d'atteindre les températures caractéristiques en tout point du stratifié pour assurer la consolidation des pièces composites.

### *B.3.2) Influence de l'orientation des plis*

On peut supposer que la mise en contact des plis est d'autant plus difficile dans le cas de composites multidirectionnels. Pour étudier l'influence de l'orientation des plis, on compare les phénomènes thermiques observés lors de la consolidation pour des stratifiés 16 plis unidirectionnels et croisés symétriques. Les résultats sont présentés en Figure 3-10. Dans le cas du stratifié croisé, le phénomène thermique lié à la mise en contact des plis est décalé vers des températures plus élevées. Les temps caractéristiques de mise en contact des plis sont donc plus longs dans le cas d'un stratifié croisé que dans le cas de stratifiés unidirectionnels. Par ailleurs, le phénomène à Tg est de moins grande amplitude que pour les stratifiés unidirectionnels. A contrario, il est plus important à Tm. On peut donc supposer que la mise en contact des plis mal établie à Tg est compensée par un écoulement plus important de l'ensemble fibres/matrice à Tm. Ainsi une orientation différente des plis adjacents retarde le phénomène de mise en contact des plis et réduit le degré de contact intime obtenu après la Tg. Una amélioration de la consolidation est alors rendue possible par le phénomène d'écoulement à la fusion.

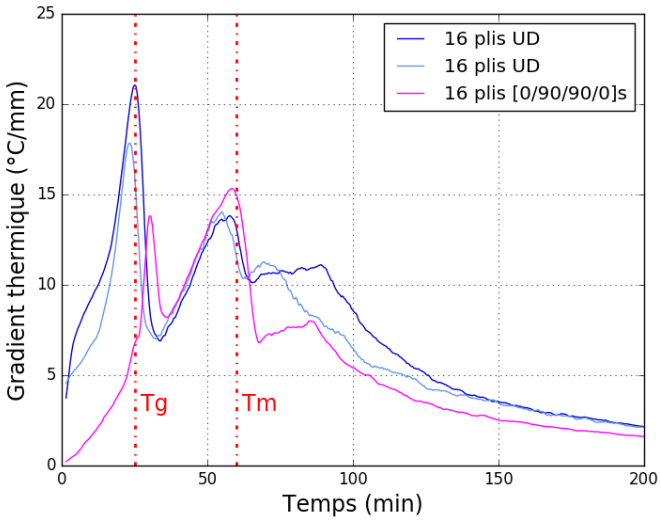



**Figure 3-10 : Influence de l'orientation des plis sur les phénomènes de consolidation**

## B.4) Conclusion

L'étude de l'influence des paramètres procédés sur les phénomènes thermiques, traduisant les étapes de la consolidation, a permis de mieux comprendre les événements de la consolidation interpli. Ainsi le phénomène thermique observable à Tg est notamment dû à la très faible conductivité thermique des interplis. Cette conductivité est d'autant plus faible que la qualité du vide est importante. Par ailleurs, l'étude des conditions d'empilement souligne le besoin de maîtriser parfaitement les conditions thermiques : la bonne consolidation repose effectivement sur le fait d'atteindre la température de fusion en tout point du stratifié. En effet le phénomène se déroulant à la fusion est l'étape essentielle de la consolidation puisqu'elle peut compenser un contact mal établi à la Tg entre deux plis adjacents.

## C) Influence des paramètres matériaux sur les phénomènes thermiques

Le paragraphe précédent s'est intéressé à l'influence des paramètres procédé sur la consolidation interpli, uniquement dans le cas du matériau A. D'après la Figure 3-2, les deux pré-imprégnés ont un comportement thermique similaire. Dans ce paragraphe, on cherche donc à déterminer si les phénomènes thermiques sont bien identiques quelque soit la nature du matériau.

### C.1) Influence de la rugosité de surface

La Figure 3-2 montre que l'allure du gradient thermique est semblable pour les deux matériaux. Seule l'amplitude des phénomènes diffère entre les deux pré-imprégnés. Une étude plus précise de la valeur maximale du gradient thermique à Tg pour de mêmes conditions de chauffe (v=5 K/min) est réalisée sur les deux matériaux. Ainsi la valeur moyenne du gradient thermique pour les deux pré-imprégnés est présentée au Tableau 3-1. La moyenne du phénomène est relativement proche pour les deux matériaux. En revanche, la dispersion des résultats est plus importante dans le cas du pré-imprégné B. D'après l'étude comparative des deux matériaux (Chapitre 2), la principale différence entre les pré-imprégnés est leur rugosité de surface. La hauteur moyenne des aspérités est plus de deux fois plus grande pour le matériau B que pour le matériau A.

| Gradient thermique à Tg | Matériau A | Matériau B |
|---|---|---|
| **Valeur moyenne (°C/min)** | 21,8 | 17,3 |
| **Ecart-Type (°C/min)** | 3,6 | 9,4 |

**Tableau 3- 1 : Comparaison de l'amplitude du phénomène thermique à Tg pour les deux matériaux**

Or cette rugosité de surface influe sur le phénomène de mise en contact des plis notamment par l'agencement initial des plis lors du drapage. En effet, plus le matériau est rugueux, plus la géométrie d'imbrication des plis varie d'un drapage à l'autre. C'est cette dispersion d'agencement des plis qui est traduit par le fort écart-type estimé dans le cas du matériau B. Ainsi, on en déduit que plus la rugosité du pré-imprégné est faible, plus les valeurs du gradient thermiques sont reproductibles d'une élaboration à l'autre.

### C.2) Influence du degré initial de cristallinité

Une étude de l'impact de la cristallinité initiale sur les phénomènes thermiques de consolidation est ici proposée. Comme les deux pré-imprégnés ont un degré de cristallinité initial proche (aux environs de 13 %), on effectue des traitements thermiques sur le pré-imprégné B afin d'obtenir trois niveaux de cristallinité : quasi-amorphe, niveau initial (semi-cristallin) et très cristallin. Le matériau très cristallin est obtenu en maintenant les plis à 215 °C pendant 60 min. Pour le matériau amorphe, les plis sont chauffés à 360 °C durant 15 min afin de faire fondre tous les cristaux initiaux et d'effacer l'historique thermique, puis sont trempés. Le taux de cristallinité des lots ainsi obtenus est évalué par essais DSC et est estimé respectivement à 3, 13 et 31 %

respectivement pour le matériau quasi-amorphe, le matériau initial et le matériau très cristallin. Le degré de cristallinité obtenu pour le matériau très cristallin est en accord avec les données de la littérature qui estime que le degré maximal de cristallinité du PEKK est de 35 % [8].

Des suivis de consolidation identiques à ceux présentés précédemment sont menés pour les trois lots de pré-imprégnés. Les évolutions du gradient thermique pour ces trois matériaux sont présentées en Figure 3-11. On constate que l'allure du gradient thermique est très différente dans le cas du matériau très cristallin. En effet, le gradient thermique ne décroit pas à Tg. Un très important décalage en temps est observable et on peut considérer que le gradient thermique ne diminue véritablement qu'à Tm. Enfin, les trois gradients thermiques sont similaires lors du palier et de la phase de refroidissement. L'écart observable à la fusion entre le matériau amorphe et le matériau brut peut s'expliquer par la légère déformation géométrique des plis amorphes lors de la trempe. Ils sont alors plus difficiles à agencer lors la phase de drapage. Le phénomène d'écoulement peut donc être potentiellement plus important afin de compenser un contact légèrement moins bien établi.

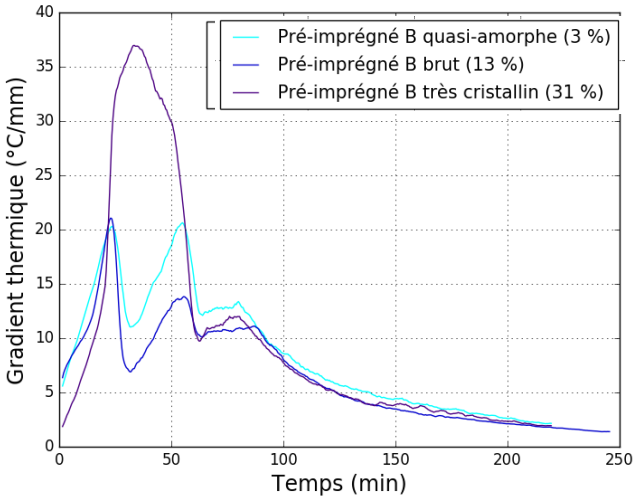



**Figure 3-11 : Influence du degré initial de cristallinité sur les phénomènes thermiques (Matériau B)**

L'absence de diminution du gradient thermique à Tg dans le cas du matériau très cristallin témoigne du fait que la conductivité thermique aux interfaces n'est pas améliorée au passage de Tg, et donc que le phénomène de mise en contact des plis n'a pas lieu. Cependant comme observé lors de l'étude de l'influence de l'orientation des plis (Figure 3-10), l'amplitude du phénomène de fusion est d'autant plus grande lorsque celle à Tg est faible. La diminution du gradient est due à l'écoulement de l'ensemble fibres/matrice qui compense l'absence d'adhésion entre les plis à ce stade de la consolidation. L'écoulement est notamment rendu possible par la fusion des cristaux existants.

L'absence de mise en contact des plis à la Tg dans le cas du matériau très cristallin témoigne du fait que seules les molécules en phase amorphe sont responsables de ce phénomène de consolidation. C'est le mouvement de ces molécules amorphes qui permet la mise en contact des plis adjacents. Grâce à cette compréhension du phénomène, il est possible de jouer sur le degré de cristallinité afin d'activer plus ou moins tardivement la mise en contact des plis. Ainsi dans le cas d'un matériau très cristallin, le contact entre les plis est retardé ce qui permet de

maintenir des espaces interplis ouverts plus longtemps, qui peuvent, par exemple, être utilisés afin d'évacuer les porosités.

### C.3) Conclusion

Les mêmes phénomènes thermiques de consolidation ont lieu pour les deux types de pré-imprégnés. Cependant, l'amplitude de ces phénomènes mais surtout leur répétabilité varie d'un matériau à l'autre. En effet, la rugosité du matériau influe directement sur la mise en contact des plis. Plus le matériau est rugueux, plus le contact interpli s'établit difficilement.

Par ailleurs, la cristallinité du matériau apparaît comme un élément prépondérant pour le phénomène de mise en contact. Seules les molécules en phase amorphe interviennent dans ce phénomène. Ainsi, plus le matériau est cristallin, plus le phénomène de mise en contact sera retardé vers des températures supérieures.

## D) Modèle EF 1D : Approche thermique de la mise en contact des plis

L'objectif de cette partie est de proposer un modèle simplifié du phénomène thermique se déroulant à la Tg par évolution de la résistance thermique de contact aux interplis en fonction de la température. Ce résultat permettra de s'assurer que l'accident observable expérimentalement à Tg dans l'allure du gradient thermique est dû à une amélioration de la résistance thermique de contact.

### D.1) Présentation du modèle

Le modèle proposé est un modèle éléments finis unidimensionnel et temporel réalisé sur le logiciel Comsol Multiphysics à partir du module « Transfert thermique ». On s'intéresse à un stratifié 16 plis. On considère donc 16 domaines et 15 interfaces.

#### *D.1.1) Propriétés matériaux*

Les propriétés matériaux utilisées dans le modèle sont celles issues de la caractérisation des matériaux A et B présentées au Chapitre 2. La conductivité thermique considérée est ainsi la conductivité thermique transverse présentée précédemment, et dépend de la température, tout comme la capacité calorifique. La masse volumique du composite est, elle, considérée constante et égale à 1400 kg/m$^3$ pour les deux matériaux.

#### *D.1.2) Conditions thermiques*

L'étude du transfert thermique est réalisée en tout point du stratifié selon l'Equation 3-3.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \Delta T - k \nabla T = Q \qquad \textbf{Equation 3-3}$$

ρ : masse volumique (kg/m$^3$) k : conductivité thermique (W/(m.K))
Cp : capacité calorifique massique (W.s/(K.kg))

Pour simuler le procédé de chauffe par plateau chauffant, une condition limite de Dirichlet est imposée au pli inférieur suivant l'Equation 3-4 afin d'imposer une rampe de chauffe de 5°C/min pour reproduire les conditions d'élaboration.

$$T\,(K) = 293{,}15 + \frac{5}{60}t$$ **Equation 3-4**

$$Q = h(T - T_{ext})$$ **Equation 3-5**

Q : flux de chaleur (W/m$^2$)
h : coefficient de convection (W/m$^2$K)
T : température matériau (K)
$T_{ext}$ : température extérieure (K)

Un phénomène de convection naturelle est appliqué sur le pli supérieur selon l'Equation 3-5. On considère la température extérieure constante et égale à 20 °C. Le coefficient de convection naturelle est défini suivant l'Equation 3-6 qui décrit l'évolution du coefficient en fonction de la température dans le cas d'une plaque horizontale. Ce coefficient dépend du nombre de Grashof (Equation 3-7) et du nombre de Prandtl (Equation 3-8). Les valeurs des propriétés de l'air (viscosité, conductivité thermique, masse volumique) en fonction de la température utilisées dans ce modèle sont présentées en Annexe 2. L'évolution du coefficient de convection naturelle en fonction de la température, obtenue à partir de ces hypothèses, est présentée en Figure 3-12.

$$h = 0{,}54\frac{k_{air}}{L}(G_r P_r)^{\frac{1}{4}}$$ **Equation 3-6**

$$G_r = {\rho_{air}}^2 g\alpha(T - T_\infty)\frac{L^3}{{\mu_{air}}^2}$$ **Equation 3-7**

$$P_r = \frac{\mu_{air} C_p}{k_{air}}$$ **Equation 3-8**

$k_{air}$ : conductivité thermique de l'air (W./(m.K))
$\rho_{air}$ : masse volumique de l'air
g : accélération due à la gravité (m/s2)
L : dimension caractéristique de la surface (m)
α : coefficient isobare d'expansion thermique (/K)
=1/$T_\infty$ dans le cas de gaz parfaits
$\mu_{air}$ : viscosité dynamique de l'air (Pa.s)

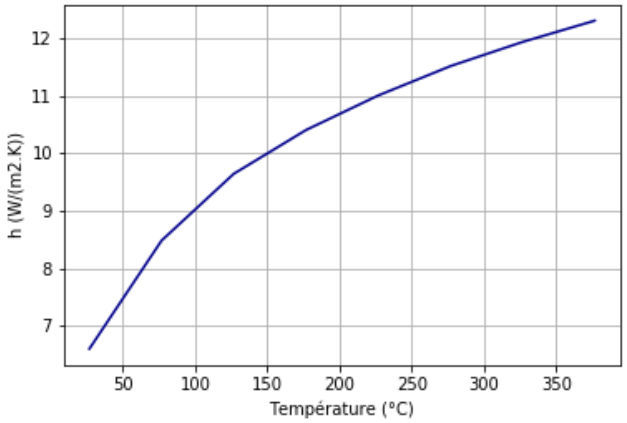



**Figure 3-12 : Evolution du coefficient de convection naturelle estimé en fonction de la température**

Malgré l'hétérogénéité des interplis, constitués de vide et de composite, on considère une résistance thermique de contact homogène à chaque interface, définie suivant l'Equation 3-10. L'évolution de la résistance thermique de contact est modélisée à chaque interpli par une couche mince résistive d'une épaisseur de 7 µm (matériau A) et 15 µm (matériau B) correspondant à deux fois la hauteur moyenne d'une aspérité de surface. On fait l'hypothèse que l'épaisseur de la couche fine résistive est constante au cours du cycle et que l'évolution de la résistance thermique de contact est uniquement due à l'évolution de la conductivité thermique de l'interface. On néglige également les termes liés à la friction thermique.

$$Q_z = \frac{1}{R_c}(T^+ - T^-) = k_z \frac{T^+ - T^-}{h} \qquad \textbf{Equation 3-9}$$

$$R_c = \frac{h}{k_z} \qquad \textbf{Equation 3-10}$$

$T^+$ : température de la face supérieure de l'interpli (K)
$T^-$ : température de la face inférieure de l'interpli (K)
h : épaisseur de l'interpli (m)

$Q_z$ : flux de chaleur transverse à l'interpli (W/m$^2$)
$R_c$ : résistance thermique de contact (m$^2$.K/W)
$k_z$ : conductivité thermique homogénéisée de l'interpli dans la direction transverse (W/m.K)

On suppose que l'évolution de la conductivité thermique des couches minces résistives suit une fonction de type sigmoïde en fonction de la température (cf. Figure 3- 13). Cette fonction se définit suivant quatre paramètres : la conductivité initiale ($k_{init}$), la conductivité finale ($k_{fin}$), la température d'inflexion ($T_r$) et la gamme de températures durant laquelle le phénomène se déroule (dT).

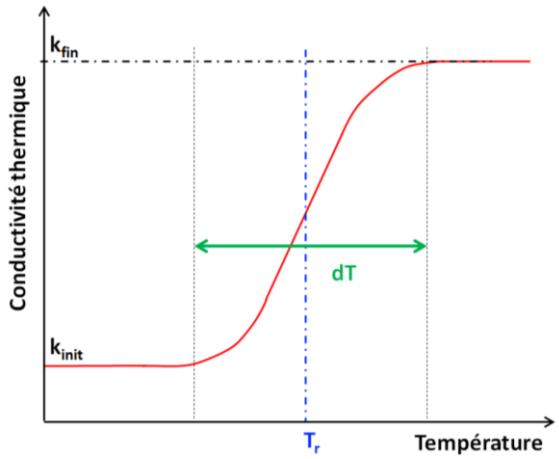



**Figure 3- 13 : Evolution de la conductivité thermique des interplis en fonction de la température**

### *D.1.3) Optimisation des paramètres du modèle*

Le module « Optimisation des paramètres » de Comsol est utilisé afin de déterminer les valeurs des paramètres du modèle ($k_{init}$, $k_{fin}$, $T_r$, dT). Cette optimisation est réalisée selon une méthode de Levenberg-Marquardt.

### *D.1.4) Conditions de maillage et de résolution*

Le maillage sélectionné est un maillage contrôlé par la physique et de fines dimensions. On utilise un solveur temporel entre 0 et 3300 s avec un pas de temps de 0,2 s. Le modèle comprend 144 DDL.

## D.2) Résultats et discussions

### *D.2.1) Identification des paramètres*

Les valeurs des paramètres d'évolution de la conductivité thermique identifiées par ce modèle sont présentées en Tableau 3-2. Ainsi la température d'inflexion définit par le modèle est proche de la Tg du matériau. Ce résultat permet de confirmer que l'amélioration de la conductivité thermique est permise par un changement d'état de la matrice, provoquant la mise en contact des plis.

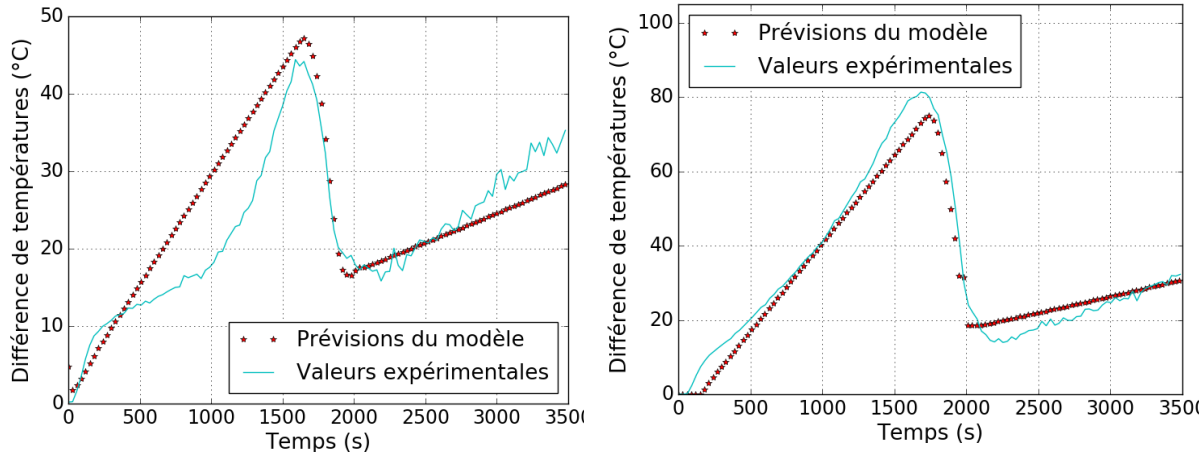
| | $k_{init}$ (W/m.K) | $k_{fin}$ (W/m.K) | $T_r$ (K) | dT (K) |
|---|---|---|---|---|
| **Matériau A** | 0,0035 | 0,023 | 443 (= 169.85 °C) | 25 |
| **Matériau B** | 0,0027 | 0,063 | 443 (= 169.85 °C) | 22 |

**Tableau 3-2 : Valeurs des paramètres du modèle d'évolution de la conductivité**

La faible valeur de la conductivité thermique initiale est due à la condition de vide primaire d'élaboration. Elle est en accord avec l'Equation 3-2, qui définit l'évolution de la conductivité thermique de l'air en fonction du niveau de pression. Par ailleurs, la conductivité thermique finale est très inférieure à la conductivité thermique du composite. Ceci peut s'expliquer à la fois par le fait que seule la matrice, et non pas l'ensemble fibres/matrice, améliore la mise en contact des plis pour des températures comprises entre la Tg et la Tm, mais également par le fait que le contact intime n'est pas total sur cette gamme de températures. Il sera complété dans un second temps lors de l'écoulement de l'ensemble fibres/matrice à Tm.

A partir de ces paramètres, les prévisions du modèle concernant la diminution de la différence thermique à Tg sont en accord avec les données expérimentales (cf. Figure 3-14). Cependant, une différence d'allure entre les données théoriques et expérimentales est observable avant la Tg. En effet, le modèle prévoit une évolution linéaire de la différence de températures, alors qu'expérimentalement cette évolution est convexe.

Ces résultats permettent toutefois de confirmer l'hypothèse de mise en contact des plis qui s'établit à la Tg et qui se traduit par une diminution importante de la résistance thermique de contact aux interplis.




**a) Matériau A** **b) Matériau B**

**Figure 3-14 : Comparaison du modèle et des valeurs expérimentales pour les phénomènes thermiques de consolidation**

### *D.2.2) Etude de sensibilité du modèle*

Une étude de sensibilité du modèle est réalisée afin d'estimer l'influence de chacun des quatre paramètres. On utilise pour cela le module « balayage paramétrique » de Comsol en faisant varier les quatre paramètres du modèle (kinit, kfin, Tr, dT) de plus ou moins 10 %. L'écart maximal entre les valeurs expérimentales et les prévisions du modèle est défini pour chacune des combinaisons de paramètres, ce qui permet d'identifier l'indice de Sobol de chacun de ces paramètres (cf. Tableau 3-3). On constate ainsi que le modèle Comsol proposé est extrêmement sensible à la température d'inflexion.

| | $k_{init}$ | $k_{fin}$ | $T_r$ | dT |
|---|---|---|---|---|
| **SI (%)** | 0,01 | 0,08 | 96,28 | 0,02 |

**Tableau 3-3 : Indices de Sobol des paramètres du modèle thermique 1D de Comsol**

### *D.2.3) Estimation de l'évaluation du degré de contact intime*

A partir des valeurs de conductivité thermique identifiées par le modèle, on cherche à estiler l'ordre de grandeur du degré de contact intime avant et après Tg. Le lien entre ces deux paramètres a notamment été étudié par *Levy et al.* [3] (cf. Chapitre 1). La fine couche résistive aux interplis peut être décrite suivant deux approches : un assemblage des deux phases selon des blocs verticaux (méthode de Voigt) ou selon des blocs horizontaux (méthode de Reuss). Les travaux de *Levy et al.* soulignent l'amélioration des prévisions en considérant que la résistance thermique est une moyenne arithmétique des deux résistances thermiques issues de ces modèles. Ainsi la conductivité thermique moyenne est définie suivant l'Equation 3-14. Dans notre cas, on considère que seule la matrice participe à la mise en contact des plis à cet instant de la consolidation, sa conductivité est considérée comme constante et égale à 0,24 W/(m.K). La conductivité de l'air est également considérée comme constante et sa valeur est prise égale à $1.10^{-3}$ W/(m.K) (cf. Equation 3-2).

$$\frac{1}{k_z} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{k_{Voigt}} + \frac{1}{k_{Reuss}}\right)$$ **Equation 3-11**

$$k_{Voigt} = D_{ic}k_{mat} + (1 - D_{ic})k_{air}$$ **Equation 3-12**

$$k_{Reuss} = \frac{k_{air}k_{mat}}{k_{mat}(1 - D_{ic}) + k_{air}D_{ic}}$$ **Equation 3-13**

$$\frac{1}{k_z} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{D_{ic}k_{mat} + (1 - D_{ic})k_{air}} + \left(\frac{1 - D_{ic}}{k_{air}} + \frac{D_{ic}}{k_{mat}}\right)\right)$$ **Equation 3-14**

$k_{air}$ : conductivité de l'air (W/(m.K))
$k_{mat}$ : conductivité du matériau (W/(m.K))
$D_{ic}$ : Degré de contact intime

Les degrés de contact estimés à partir de cette approche sont présentés dans le Tableau 3-4. Pour comparer les ordres de grandeur du contact intime obtenus par cette approche, on réalise une observation microscopique (cf. Figure 3-15) d'un stratifié de 16 plis du matériau A consolidé à 230 °C. Ce matériau n'a donc été consolidé que par l'étape de mise en contact des plis, la température de fusion n'ayant pas été atteinte. On ne considère pas les interplis extérieurs, car on a observé un délaminage des plis externes lors de la découpe et du polissage de l'échantillon. Par analyse d'image, on estime que le contact interpli de ce matériau est proche de 0,84 (± 0,08). A partir de cette mesure, on peut en déduire qu'une moyenne arithmétique des approches de Reuss et de Voigt surestime légèrement le degré de contact intime aux interplis. De nombreux facteurs sont à l'origine de cet écart. Tout d'abord, l'approche topologique sélectionnée ne décrit pas correctement la structure des interplis. Il ne s'agit effectivement pas d'un intermédiaire entre une association en série et en parallèle des zones d'air et de matrice. De plus, le fait de ne considérer que la conductivité thermique de la matrice, et non pas celle du composite, peut provoquer une surestimation du degré de contact. Enfin la faible sensibilité du modèle Comsol aux valeurs de la conductivité thermique, initiale et finale, des interplis peut également causer des erreurs d'estimation du degré de contact.

| **Matériau A** | | | |
|---|---|---|---|
| | Approche de Voigt | Approche de Reuss | Moyenne des deux approches |
| $Dic_{init}$ | 0,01 | 0,72 | 0,44 |
| $Dic_{fin}$ | 0,09 | 0,96 | 0,92 |
| **Matériau B** | | | |
| | Approche de Voigt | Approche de Reuss | Moyenne des deux approches |
| $Dic_{init}$ | 0,01 | 0,63 | 0,28 |
| $Dic_{fin}$ | 0,26 | 0,99 | 0,98 |

**Tableau 3-4 : Evaluation du degré de contact intime**

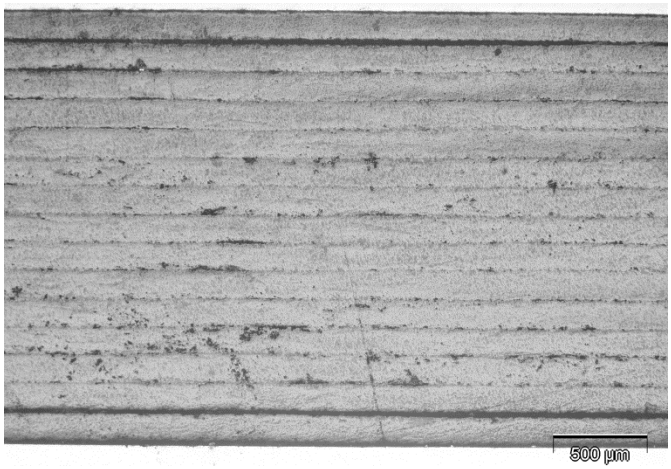



**Figure 3-15 : Observation microscopique d'un stratifié 16 plis consolidé à 230 °C**

### D.3) Prise en compte de l'exothermie de la cristallisation froide

Le modèle proposé pour décrire l'évolution de la résistance thermique de contact permet de prévoir le phénomène thermique observé lors de la consolidation du stratifié. Par ailleurs, il permet d'affirmer que la mise en contact des plis s'établit aux environs de la Tg et sur une plage de 20 °C. Or dans le cas du PEKK, la Tg est aux environs de 155 °C et la cristallisation froide débute à 185°C pour une vitesse de chauffe de 1°C/min. On peut donc supposer que les phénomènes de mise en contact et de cristallisation froide ont lieu de manière simultanée. Dans cette partie, nous nous proposons donc de faire une étude couplée de ces deux phénomènes.

#### *D.3.1) Définition de la loi de cinétique de cristallisation froide*

La cinétique de cristallisation froide dans le cas du PEKK a été étudiée par *Choupin et al* [9] (cf. Chapitre 1) et est décrite suivant une loi de type Hillier présentée à l'Equation **3-15**, qui est résolue par une méthode d'Euler implicite.

$$\frac{d\alpha}{dt} = w_1 n_1 K_1(T)^{\frac{1}{n_1}}[-\ln(1-\alpha_1(t))]^{\frac{n_1-1}{n_1}}[1-\alpha_1(t)] + w_2 K_2(T)[\alpha_1(t)-\alpha_2(t)] \quad \textbf{Equation 3-15}$$

$$K_1(T) = K_{01}\exp(\frac{-2U^*}{R(T-T_\infty)})\exp(\frac{-2K_{g1}}{fT\Delta T}) \quad \textbf{Equation 3-16}$$

$$K_2(T) = K_{02}\exp(\frac{-U^*}{R(T-T_\infty)})\exp(\frac{-2K_{g2}}{fT\Delta T}) \quad \textbf{Equation 3-17}$$

$$w_1(T) = a_1.T + b_1 \quad \textbf{Equation 3-18}$$

$$w_2(T) = 1 - w_1(T) \quad \textbf{Equation 3-19}$$

Les valeurs expérimentales du coefficient de transformation lors de la cristallisation froide sont obtenues à partir des essais DSC présentés au Chapitre 2. Les valeurs des paramètres de la loi de cinétique de cristallisation obtenues pour le modèle d'Hillier sont présentées dans le Tableau 3-5.

| $K_{g1}$ ($K^2$) | $K_{g2}$ ($K^2$) | $K_{01}$ ($min^{-1}$) | $K_{02}$ ($min^{-2}$) | $a_1$ (/K) | $b_1$ | $T_\infty$(K) | $T_{m0}$ (K) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $3{,}1.10^5$ | $2{,}95.10^5$ | $1{,}52.10^{10}$ | $4{,}8.10^3$ | $-4{,}5.10^{-3}$ | 2,9 | 398,15 | 608,15 |

| U* (J/mol) | $n_1$ | $n_2$ |
|---|---|---|
| 4,3.103 | 3 | 1 |

**Tableau 3-5 : Valeurs des paramètres de la loi de cinétique de cristallisation froide**

La Figure 3-16 compare les valeurs expérimentales et les prévisions du modèle du taux de cristallisation froide. On constate globalement un bon accord entre ces données, et ce d'autant plus pour les vitesses « moyennes ». En effet à v=1K/min, le modèle surestime le taux de transformation et à l'inverse à v=15K/min, il le sous-estime.

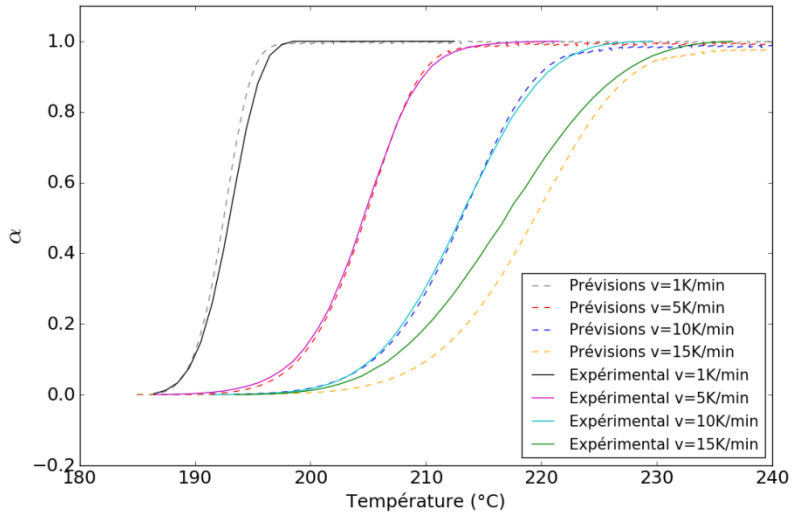



**Figure 3-16 : Evolution du taux de cristallisation froide en fonction de la température**

### *D.3.2) Couplage cristallisation et phénomènes thermiques lors de la phase de chauffe*

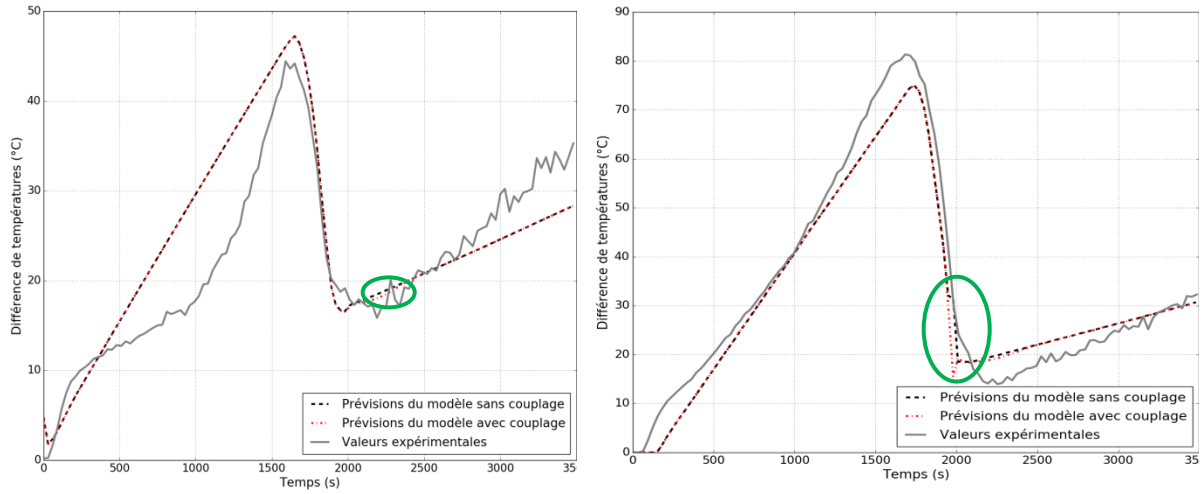
Dans cette partie, on s'intéresse au couplage de la thermique et du phénomène de cristallisation froide. La cristallisation étant une transformation exothermique, on ajoute un terme source défini selon l'Equation 3-20 à l'équation de chaleur du modèle de mise en contact Comsol.

$$\frac{\partial h_c}{\partial t} = \rho . \Delta H_{lf} . {X_c}^{max} . \frac{d\alpha}{dt} . W_{mat} \qquad \textbf{Equation 3-20}$$

$h_c$ : chaleur volumique due à la cristallisation ($J/m^3$)
$W_{mat}$ : fraction massique de matrice (= 34%)
$\Delta H_{lf}$ : chaleur latente de fusion d'un PEKK 100% cristallin (= 130 J/g) [8]
$X_c^{max}$ : degré maximal de cristallinité (= 35%) [8]

La Figure 3-17 présente l'évolution des phénomènes thermiques lors de la phase de chauffe avec et sans couplage avec la cristallisation froide. On constate que la prise en compte de la cristallisation froide ne modifie que très faiblement les phénomènes thermiques. Cette source de chaleur peut donc être négligée dans l'étude des phénomènes thermiques associés à la consolidation de stratifiés PEKK/fibres de carbone. En revanche, les changements de volume

et donc de rugosité de surface liés à l'arrangement des chaines de polymères sous forme cristalline peuvent participer à l'amélioration du degré de contact intime. Cet aspect sera discuté dans le chapitre suivant.




**a) Matériau A** **b) Matériau B**

**Figure 3-17 : Influence de l'exothermie de la cristallisation froide sur les phénomènes thermiques de consolidation**

## D.4) Conclusion

Le modèle éléments finis proposé permet de prédire une évolution de la résistance thermique de contact aux environs de la température de transition vitreuse pour les deux matériaux. Ce résultat permet donc de valider l'hypothèse d'une amélioration du degré de contact intime à la Tg. À partir de ce modèle, il est possible d'estimer un ordre de grandeur de ce degré de contact avant et après Tg. Ces valeurs seront discutées dans les prochains chapitres de cette thèse. Par ailleurs, un couplage des phénomènes thermiques et de la cristallisation froide a été réalisée et permet de souligner la faible influence de ce phénomène sur le gradient thermique à travers l'épaisseur du stratifié.

## E) Conclusion

L'instrumentation du système d'élaboration sur plateau chauffant à l'aide de thermocouples et d'un système de stéréocorrélation permet de suivre l'évolution du gradient thermique à travers l'épaisseur du stratifié tout au long du cycle de consolidation. L'étude de ces données souligne l'existence de deux principaux phénomènes de consolidation : l'un à Tg et l'autre à Tm. La présence de ces deux phénomènes se vérifie d'ailleurs sur les deux pré-imprégnés et se traduit par des phénomènes thermiques similaires.

A Tg, la chute de gradient thermique s'explique par une amélioration de la conductivité thermique des interplis et témoigne donc d'une amélioration de la mise en contact des plis. L'importante amplitude de ce phénomène est rendue possible par les conditions d'élaboration sélectionnées dans cette thèse. En effet, l'écart entre la conductivité thermique de l'air et celle du composite est d'autant plus importante en basse pression. Par ailleurs, cette méthode de suivi a, également, permis de démontrer la forte influence du degré de cristallinité sur le phénomène de mise en contact.

Enfin, le scénario d'évolution de la conductivité thermique aux interplis à Tg a été validé par un modèle EF 1D sur Comsol. Ce dernier propose une évolution de la conductivité thermique des interplis en fonction de la température sous forme sigmoïde et prend également en compte l'exothermie due à la cristallisation froide. Ce phénomène apparait effectivement de manière simultanée lors de l'élaboration sur plateau chauffant en raison de l'important gradient thermique existant entre les plis inférieur et supérieur. Cependant, on constate que la cristallisation froide n'impacte pas thermiquement le phénomène de mise en contact.

Ainsi les phénomènes thermiques associés à la mise en contact des plis ont été discutés dans ce chapitre. Cependant, il est également intéressant de comprendre les causes et les mécanismes de la mise en contact des plis. Différentes hypothèses peuvent expliquer ce phénomène tels que la diminution du module d'Young de la matrice ou encore un changement de rugosité de surface dû à sa cristallisation de la matrice. Le chapitre suivant se propose d'étudier ces différentes hypothèses.

# Bibliographie

[1] S. F. Cassidy and P. F. Monaghan, 'Effect of contact resistances on the thermal conductivity of an unconsolidated fibre-reinforced thermoplastic prepreg stack', *Compos. Manuf.*, vol. 5, no. 4, pp. 225–230, 1994.
[2] C. Ageorges, L. Ye, Y.-W. Mai, and M. Hou, 'Characteristics of resistance welding of lap shear coupons.: Part II. Consolidation', *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 8, pp. 911–919, 1998.
[3] A. Levy, D. Heider, J. Tierney, and J. W. Gillespie, 'Inter-layer thermal contact resistance evolution with the degree of intimate contact in the processing of thermoplastic composite laminates', *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 4, pp. 491–503, Feb. 2014.
[4] T. Centea, L. K. Grunenfelder, and S. R. Nutt, 'A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations', *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 70, pp. 132–154, Mar. 2015.
[5] P. Schaefer, S. Kreuzhage, S. Zaremba, and K. Drechsler, 'Experimental investigation of inter-layer thermal contact resistance and its relevance for consolidation of thermoplastic composites', presented at the ECCM17, München, 2016.
[6] T. Baumard, O. De Almeida, G. Menary, Y. Le Maoult, F. Schmidt, and J. Bikard, 'Determination of thermal contact conductance in vacuum-bagged thermoplastic prepreg stacks using infrared thermography', presented at the AIP Conference Proceedings 1769, 2016, p. 110002.
[7] H. Wu, S. Grabarnik, A. Emadi, G. de Graaf, and R. F. Wolffenbuttel, 'Characterization of thermal cross-talk in a MEMS-based thermopile detector array', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, no. 7, p. 074022, Jul. 2009.
[8] S. Dominguez, *Relation structure/propriétés de polymères et mélanges thermoplastiques thermostables - Applications Aéronautiques Hautes Températures*. Pau, 2013.
[9] T. Choupin, 'Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters', Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2017.

# CHAPITRE 4 : APPROCHE MECANIQUE DE LA MISE EN CONTACT DES PLIS

L'objectif de ce chapitre est de comprendre au mieux le phénomène de mise en contact des plis qui a été observé thermiquement dans le chapitre précédent par une diminution de la résistance thermique de contact aux interplis. De nouvelles approches expérimentales sont proposées dans ce chapitre pour définir à quel moment du cycle d'élaboration, et comment les canaux interplis se ferment. Une telle information est effectivement nécessaire pour décrire au mieux le scénario de mise en contact mais également pour réduire le taux de porosités, car les canaux interplis constituent une voie privilégiée pour leur évacuation. L'un des apports de cette thèse est de poser l'hypothèse d'une mise en contact des plis qui se déroulerait dès la Tg et non pas à Tm comme le supposent la plupart des modèles existants. En effet dans le cas de consolidation sous haute pression, les modèles de *Lee et Springer* [1] ou encore *Yang et Pitchumani* [2], [3] considèrent la mise en contact des plis comme la conséquence d'une évolution de la viscosité de l'ensemble fibres/matrice. En considérant que la mise en contact des plis a lieu dès la Tg, la haute viscosité de la matrice à cette température, associée à la faible pression appliquée ne permet pas une amélioration du degré de contact intime. Différents facteurs peuvent expliquer cette évolution du degré de contact intime à Tg tels que l'évolution du module d'Young ou encore la cristallisation froide de la matrice. Ces deux hypothèses sont discutées au cours de ce chapitre. Il se compose donc d'une partie dédiée à l'exploitation des données expérimentales obtenues par la méthode de suivi d'épaisseur. Cette approche est complétée dans une seconde partie par l'étude des pertes de charges. Enfin un scénario de mise en contact est proposé.

**A) Suivi d'évolution d'épaisseur au cours de la consolidation ..... 106**
A.1) Interprétation des variations d'épaisseur ..... 106
A.2) Influence des paramètres matériaux ..... 107
A.3) Influence des paramètres procédé ..... 109
A.4) Conclusion ..... 110
**B) Etude des pertes de charges d'air lors de la consolidation interpli ..... 111**
A.1) Conditions d'essais ..... 111
A.2) Résultats de suivi de consolidation ..... 112
A.3) Contrôle qualité des plaques ..... 114
A.4) Interprétation et traitement des essais de suivi de débit ..... 117
A.5) Conclusion ..... 120
**C) Scenario de mise en contact des plis ..... 120**
C.1) Aplanissement des aspérités par évolution du module d'Young ..... 121
C.2) Adhésion lors de la cristallisation froide ..... 126
**D) Conclusion ..... 128**
**Bibliographie ..... 129**

# A) Suivi d'évolution d'épaisseur au cours de la consolidation

Les essais présentés au chapitre précédent ont permis de mettre en avant les principaux phénomènes thermiques associés à la consolidation interpli. Mais l'utilisation de la stéréocorrélation a également été motivée par la volonté de suivre les variations d'épaisseur du stratifié au cours de la consolidation. Pour rappel, les mesures d'épaisseur requièrent un suivi de champs de déplacement hors-plan de l'ordre de quelques centaines de microns. Dans cette partie, nous nous intéressons aux résultats de suivi de consolidation obtenus par cette méthode.

## A.1) Interprétation des variations d'épaisseur

Le suivi par stéréocorrélation de la consolidation d'un stratifié sur plateau chauffant, nous permet d'estimer les variations d'épaisseur durant tout le cycle d'élaboration. Les résultats obtenus sont reproductibles d'un essai à l'autre. Un exemple de suivi de consolidation pour le matériau A est présenté en Figure 4-1. Comme discuté au chapitre précédent, on constate que deux événements majeurs ont lieu durant le cycle d'élaboration : le premier à Tg et le second à Tm. À Tg, une rupture de pente est observée dans l'augmentation d'épaisseur. À Tm l'épaisseur décroit fortement. Ainsi, on associe cette seconde étape à un écoulement de l'ensemble fibres/matrice qui vient aplanir les aspérités de surface du pré-imprégné. En effet, la variation d'épaisseur observée à Tm correspond à 2-3 % de l'épaisseur totale du stratifié. À titre de comparaison, d'après l'étude profilométrique présentée au Chapitre 2, la hauteur des aspérités représente environ 4,5 % de l'épaisseur du stratifié.

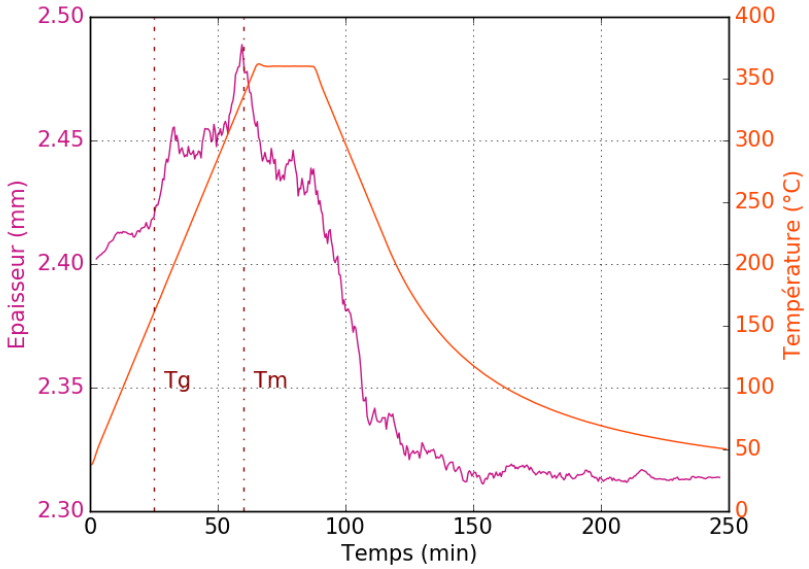



**Figure 4-1 : Etude des variations d'épaisseur durant la consolidation d'un stratifié de pré imprégnés A**

Par ailleurs, la Figure 4-2 compare l'évolution d'épaisseur du stratifié lors de sa consolidation, jusqu'à 300 °C, à l'expansion thermique du matériau. Ces coefficients de dilatation thermique transverse sont définis d'après l'étude d'expansion thermique menée au Chapitre 2. On peut observer une très bonne corrélation entre ces données, ce qui nous permet d'affirmer que les

augmentations d'épaisseur observées lors de la phase de chauffe, ainsi que la rupture de pente à Tg sont dues à l'expansion thermique du matériau.

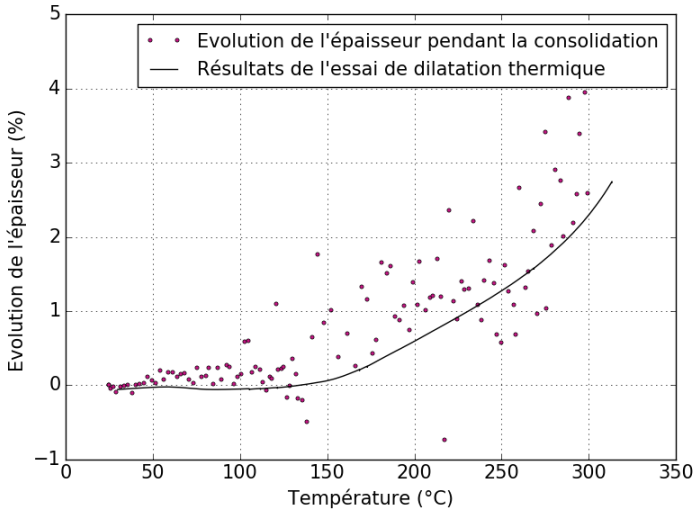



**Figure 4-2 : Comparaison de la variation d'épaisseur du stratifié aux données de dilatation thermique transverse du matériau A**

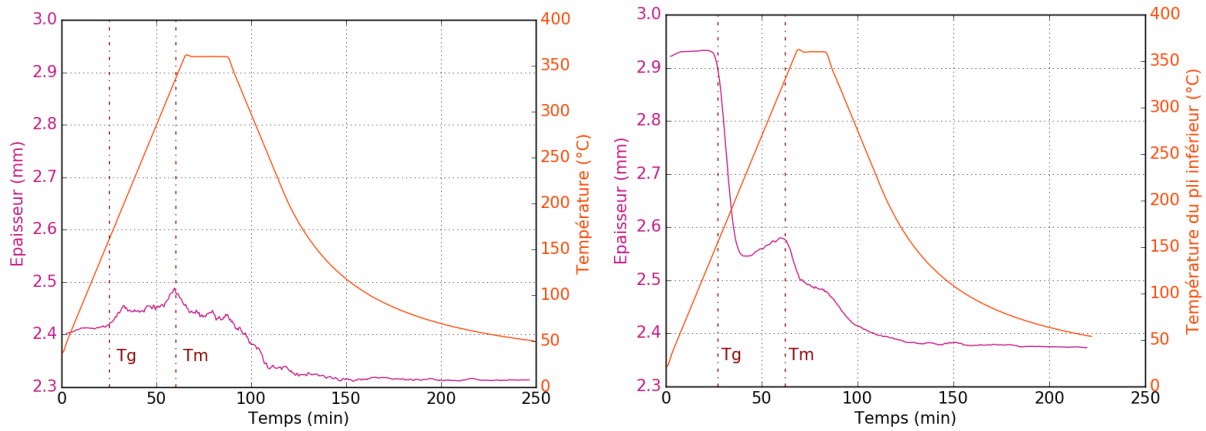
## A.2) Influence des paramètres matériaux

### *A.2.1) Comparaison des variations d'épaisseur pour les deux matériaux*

Une étude similaire des variations d'épaisseur est menée sur le pré-imprégné B. Tout comme pour le premier matériau, les essais sont reproductibles. La Figure 4-3 compare entre les deux pré-imprégnés l'allure des variations d'épaisseur pour un même cycle de consolidation d'un stratifié 16 plis unidirectionnels. Contrairement aux gradients thermiques, on observe une allure différente des variations d'épaisseur entre les deux pré-imprégnés. Tout d'abord, on constate que la valeur initiale de l'épaisseur n'est pas identique entre les deux matériaux, ce qui est dû à une épaisseur initiale différente des pré-imprégnés. Les épaisseurs observées en début de cycle correspondent bien à 16 fois l'épaisseur d'un pli, ce qui laisse supposer que les pré-imprégnés sont bien compactés sous la pression de la bâche à vide. On constate également que l'amplitude des variations est plus élevée dans le cas du matériau B. Enfin dans le cas du matériau A, l'épaisseur augmente durant toute la phase de chauffe ; une diminution d'épaisseur n'est constatée qu'à la fusion du matériau. En revanche, dans le cas du matériau B, une importante chute d'épaisseur est observée dès la Tg. D'après le chapitre 2, les principales différences soulignées entre les deux pré-imprégnés sont leur rugosité et leur structure interne (répartition des fibres dans la matrice, taux initial de porosité, couche de matrice en surface). Ainsi l'amplitude d'épaisseur plus importante, constatée dans le cas du matériau B, se justifie par des hauteurs d'aspérités plus élevées. On fait ainsi l'hypothèse que les diminutions d'épaisseur correspondent, en partie, à un aplanissement des aspérités de surface des pré-imprégnés. Ainsi dans le cas du matériau A, la variation d'épaisseur observée à la température de fusion est du même ordre de grandeur que la hauteur de rugosité du matériau. En revanche, dans le cas du matériau B, la variation d'épaisseur observée à Tg est plus importante que celle correspondant à un aplanissement d'aspérités de hauteur moyenne de 7,5 µm (cf. Chapitre 2). Ceci peut

s'expliquer à la fois par le fait que cette valeur de 7,5 µm correspond à une hauteur moyenne de l'aspérité. Certaines hauteurs de rugosité sont plus élevées. De plus, la diminution d'épaisseur peut également s'expliquer par une réduction du taux de porosité intrapli.

Enfin on suppose que la différence de température correspondant aux premières diminutions d'épaisseur s'explique par la présence ou non d'une couche de matrice en surface du pré-imprégné. Ce point sera discuté plus amplement dans la dernière partie de ce chapitre. Enfin, on constate que les variations sont beaucoup plus stables dans le cas du matériau B, en comparaison de celles du matériau A, dont les données sont plus bruitées. La raison de ce phénomène reste difficile à identifier. On pourrait supposer que les instabilités observées dans le cas du matériau A sont dues à une plus faible « imbrication mécanique » des plis en raison de leur plus faible rugosité. Cependant aucune méthode ne nous a permis de valider ce scénario.




**a) Matériau A** **b) Matériau B**

**Figure 4-3 : Etude comparative des variations d'épaisseur au cours du cycle d'élaboration pour les pré-imprégnés A et B**

### *A.2.2) Influence du degré de cristallinité*

Le paragraphe précédent nous a permis d'identifier des différences de comportement « mécanique » entre les deux matériaux lors de la consolidation. Afin d'améliorer la compréhension des paramètres matériaux, nous étudions les variations d'épaisseur pour différents degrés de cristallinité. La Figure 4-4 présente les résultats de suivi d'épaisseur correspondant à l'essai présenté au chapitre précédent, i.e. qu'on compare la consolidation de trois lots de pré-imprégnés : un amorphe, un semi-cristallin (environ 13 %) et un très cristallin. On constate ainsi que plus le matériau est amorphe, plus la variation d'épaisseur est importante, et tout particulièrement à Tg. Ce phénomène est en accord avec les résultats de suivi de gradient thermique et souligne l'importance des phases amorphes dans la bonne consolidation interpli. Cette différence de variations d'épaisseur peut s'expliquer par un module d'Young d'autant plus important quand le degré de cristallinité de la matrice est élevé. Ainsi *Choupin* [4] montre, pour trois grades de PEKK, que le module d'Young augmente avec le degré de cristallinité pour des températures comprises entre Tg et Tm. L'aplanissement des aspérités est donc de moins grande amplitude dans le cas de matériau très cristallin. Par ailleurs, cette différence de variations d'épaisseur peut également s'expliquer par la cristallisation froide de la matrice qui débute dans le cas de matériau pratiquement amorphe à des températures proches de la Tg. La

cristallisation froide qui se déroule aux interfaces peut ainsi diminuer la dimension des interplis. Enfin, le retrait de cristallisation lors de la cristallisation froide peut également contribuer à des variations d'épaisseur plus importante dans le cas de matériaux quasi-amorphes.

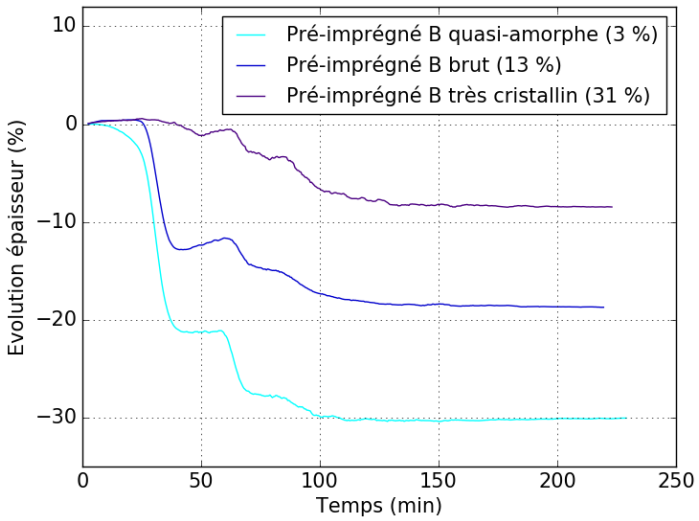



**Figure 4-4 : Etude des variations d'épaisseur au cours du cycle d'élaboration pour un stratifié 16 plis à différents degrés de cristallinité (Matériau B)**

### A.3) Influence des paramètres procédé

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à l'influence des paramètres procédé sur les variations d'épaisseur. Dans un premier temps, on étudie l'influence de la pression de tirage à vide. La Figure 4-5 présente les évolutions d'épaisseur obtenues pour trois pressions de tirage à vide (995, 660 et 325 mbar) sur des stratifiés de matériau A. On constate une allure d'évolution de l'épaisseur similaire pour les trois pressions. Cependant, plus la pression de compaction est faible, plus les variations d'épaisseur lors de la phase de chauffe sont importantes. Cette différence s'explique par une possibilité plus importante pour le matériau de se dilater thermiquement en raison de la faible contrainte qui lui est imposée. Cette variation d'épaisseur plus importante peut également être due à la présence de lames d'air aux interplis, qui vont également se dilater lors de la montée en température. En associant l'air à un gaz parfait, on peut estimer que les variations de volume devraient être environ trois fois plus importantes dans le cas d'une consolidation à 325 mbar par rapport à une consolidation à 995 mbar. La variation d'épaisseur devrait donc être environ 1,4 fois plus importante dans le cas de la consolidation à 325 mbar. Les résultats expérimentaux sont bien en accord avec cet ordre de grandeur.

L'influence de la température de palier est également étudiée. La Figure 4-6 montre les variations d'épaisseur lors de la consolidation du matériau B à différentes températures de palier (340 °C, 360 °C, 380 °C). On constate que l'allure est la même pour les trois consolidations, même si un écart est observé à Tg entre le matériau chauffé à 340 °C et ceux chauffés à 360 °C et 380 °C. En revanche, plus la température de palier est élevée, plus l'épaisseur finale du stratifié est faible. Deux principales causes sont à l'origine de cet écart. Tout d'abord, le fait de travailler sur plateau chauffant implique que, pour de faibles températures de palier, la température de fusion du matériau n'est pas atteinte par tous les plis.

Il n'y a donc pas d'écoulement de l'ensemble fibres/matrice à chaque interpli. L'épaisseur finale est donc plus importante. En plus de ce phénomène, l'évolution de la viscosité de l'ensemble fibres/matrice avec la température permet d'avoir un matériau plus fluide à de hautes températures de palier et donc d'accentuer l'aplanissement des aspérités. L'étude des phénomènes d'écoulement sera étudiée plus en détails dans le chapitre suivant.

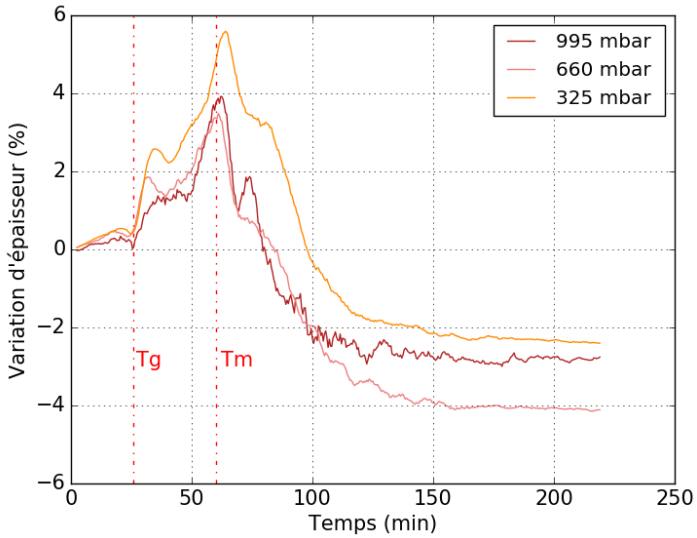



**Figure 4-5 : Influence de la pression de compaction sur les variations d'épaisseur au cours de la consolidation sous vide (matériau A)**

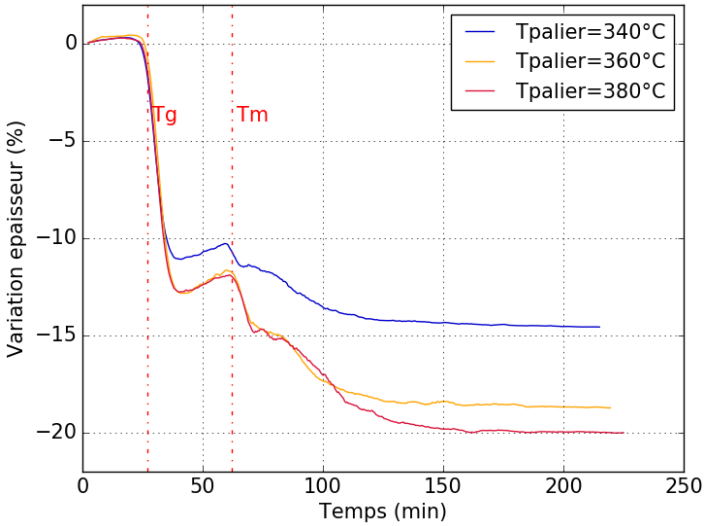



**Figure 4-6 : Influence de la température de palier sur les variations d'épaisseur au cours de la consolidation sous vide (matériau B)**

## A.4) Conclusion

L'étude des variations d'épaisseur au cours de la consolidation sous vide permet, tout comme le suivi du gradient thermique, d'identifier les différents moments clés dans la consolidation interlaminaire de stratifiés thermoplastiques. Ainsi des phénomènes d'aplanissement des aspérités dus à l'écoulement de l'ensemble fibres/matrice peuvent être observés à la fusion. Par

ailleurs, cette étude révèle également une différence de comportement entre les deux pré-imprégnés de cette étude. En effet, l'évolution d'épaisseur de ces deux types de stratifiés n'est pas similaire. Dans le cas du matériau A, l'aplanissement des aspérités semble ne se dérouler qu'à la fusion, alors que dans le cas du matériau B, la réduction des aspérités se déroule à deux instants distincts : l'un à la Tg et l'autre à la Tm. Un tel écart peut s'expliquer par un profil différent des pré-imprégnés. Enfin, ce suivi d'élaboration permet également d'améliorer la compréhension de l'influence des paramètres procédé sur les phénomènes de consolidation interpli.

## B) Etude des pertes de charges d'air lors de la consolidation interpli

Dans cette partie, nous souhaitons étudier les phénomènes de consolidation interpli par une méthode complémentaire à la méthode thermique et à celle d'évolution d'épaisseur proposées précédemment. Une étude de la perméabilité planaire à l'air des interplis est ainsi proposée afin de suivre la fermeture des canaux interplis par évolution du débit au cours de la consolidation. Une meilleure compréhension de cette perméabilité est importante pour réduire le taux final de porosités car les canaux interplis représentent des voies privilégiées d'évacuation des porosités (cf. Figure 4-7).

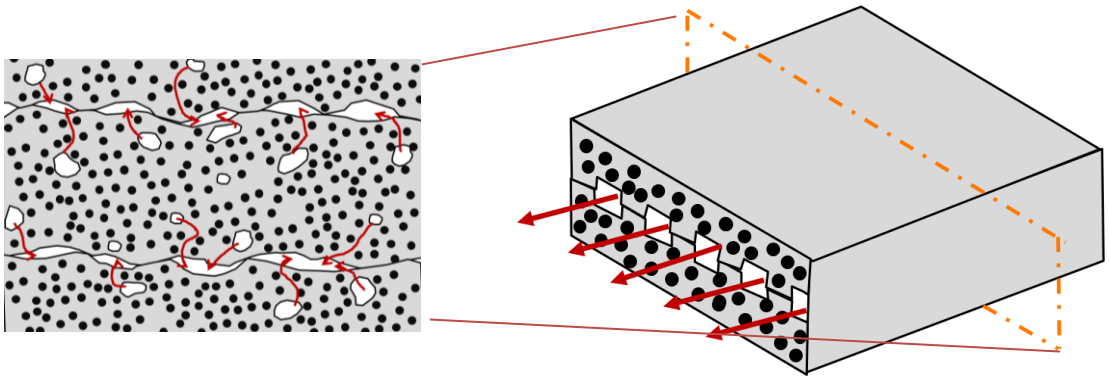


**Figure 4-7 : Evacuation des porosités par les canaux interplis**

### A.1) Conditions d'essais

Afin de comprendre davantage les phénomènes de consolidation de stratifiés thermoplastiques en conditions de basse pression, un deuxième système de suivi de consolidation sur plateau chauffant a été développé. Ce système est présenté au Chapitre 2 et permet de suivre l'évolution des pertes de charges lors de la consolidation. Le montage alors utilisé est présenté en Figure 4-8. Afin de limiter au mieux les fuites, les stratifiés réalisés ne sont constitués que de quatre plis. Cette précaution permet également d'obtenir des stratifiés correctement consolidés malgré l'introduction d'un débit d'air interpli. De plus, le fait de travailler à épaisseur réduite permet de réduire la différence de températures entre les plis inférieur et supérieur, et donc de souligner au mieux les phénomènes de consolidation. Il s'agit de stratifiés unidirectionnels dont la

direction des fibres est parallèle à l'axe formé par le tuyau de pompage et le débitmètre. La surface des stratifiés consolidés a pour dimensions 50x50 $mm^2$.

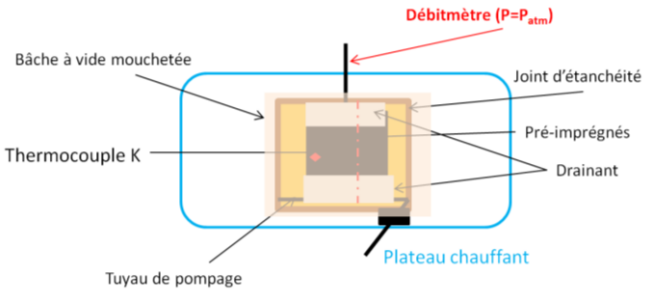



**Figure 4-8 : Vue de dessus du montage de suivi de pertes de charge lors de la consolidation sur plateau chauffant**

Le cycle d'élaboration de référence est le même que celui utilisé dans l'étude des phénomènes thermiques et est présenté en Figure 4-9. La différence de pression est d'environ 1 bar entre les deux extrémités du stratifié. En effet, la pression de tirage à vide est enregistrée durant tout le cycle de consolidation et est proche de 5 mbar alors que la pression aux environs du débitmètre est égale à la pression atmosphérique.

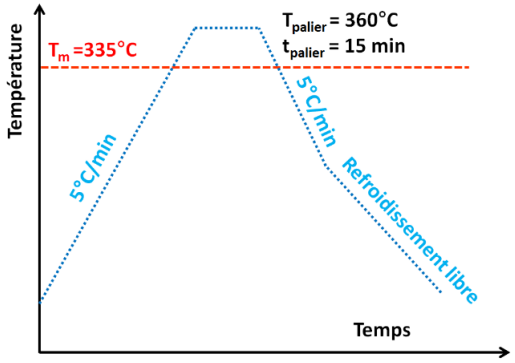
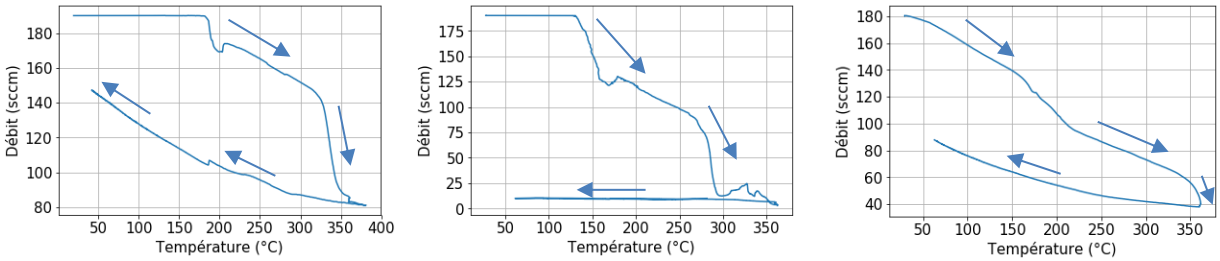



**Figure 4-9 : Cycle d'élaboration sur plateau chauffant utilisé comme référence**

### A.2) Résultats de suivi de consolidation

Ce système de consolidation permet de suivre l'évolution du débit entre le tuyau de pompage à vide et le débitmètre tout au long du cycle d'élaboration. Différentes allures de débit sont observées en fonction du matériau utilisé, de la valeur de débit initialement imposée ou encore de l'importance des fuites présentes au sein du stratifié. Les différentes allures obtenues sont présentées en Figure 4-10 , qui décrit l'évolution du débit mesuré en fonction de la température du pli inférieur durant l'élaboration d'un stratifié de quatre plis. On observe que dans certains cas, on ne parvient pas à mesurer une variation de débit en début de consolidation (Figure 4-10-a-b). Ce phénomène peut s'expliquer par l'application d'un débit initial trop faible. Les variations du débit au commencement de la phase de chauffe étant alors de trop petites amplitudes, elles ne peuvent pas être détectées par le débitmètre. Pour cette raison, différentes valeurs de débit imposé sont testées afin d'atteindre la valeur limite du système. Par ailleurs,

on constate deux évolutions distinctes du débit lors du refroidissement du stratifié. Dans certains cas, le débit reste quasiment constant (Figure 4-10 b), alors que durant d'autres essais (Figure 4-10-a-c) le débit augmente fortement lors de la phase de refroidissement. On peut faire l'hypothèse que le débit évolue fortement, soit en raison de la présence d'importantes fuites sur les bords du stratifié, soit en raison d'une mauvaise consolidation interpli. En revanche, la très faible évolution du débit observée en Figure 4-10-b témoigne à la fois d'une bonne consolidation et de la présence de peu de fuites.




**a) Saturation initiale et débit variable au refroidissement** **b) Saturation initiale et débit constant au refroidissement** **c) Suivi initial du débit et débit variable au refroidissement**

**Figure 4-10 : Allures de débit observées lors de la consolidation de stratifiés sous vide**

Afin de faire une première analyse de l'évolution du débit lors du cycle de consolidation, on s'intéresse plus précisément à l'exemple de la Figure 4-10-c obtenu pour le matériau A avec un débit de 180 sccm. La valeur initiale de débit est proche de la valeur limite pouvant circuler à travers l'empilement, ce qui nous permet de suivre l'évolution des pertes de charges dès le début de la consolidation. La Figure 4-11 présente les variations de débit mesurées lors de ces essais, en parallèle des températures caractéristiques du matériau.

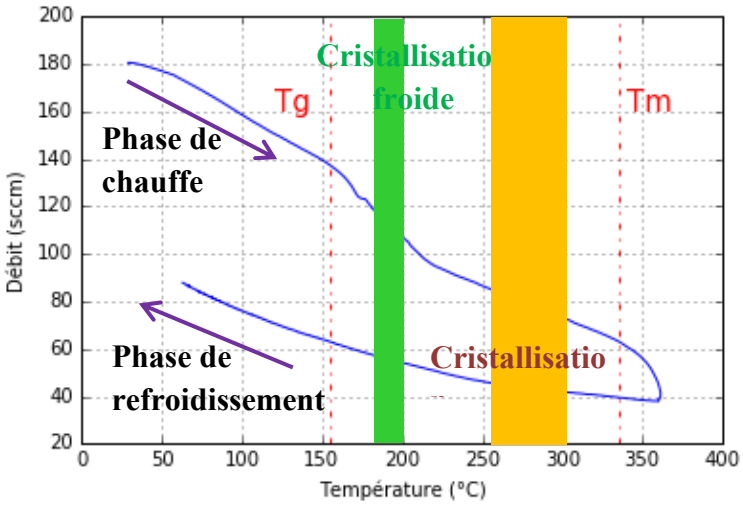



**Figure 4-11 : Mesures d'évolution du débit lors de la consolidation d'un stratifié de pré-imprégnés A**

On constate que cette évolution du débit est relativement linéaire au cours du temps exceptés trois accidents. Ces accidents sont associés à chaque fois aux températures caractéristiques du matériau. Tout d'abord à Tg, il y a une première rupture de pente avec une diminution plus importante du débit après Tg qu'avant Tg. Puis, durant un bref instant le débit est constant jusqu'au début de la cristallisation froide de la matrice. À cet instant la diminution du débit est

accrue. Une fois la cristallisation froide effectuée, la diminution du débit a une pente proche de celle observée en début de consolidation avant le passage de la Tg. Enfin, on observe une forte diminution du débit après la Tm. Lors de la phase de refroidissement, on ne distingue aucune rupture de pente, témoignant d'un phénomène de consolidation.

### A.3) Contrôle qualité des plaques

#### *A.3.1) Contrôle par thermographie infrarouge active*

Afin de contrôler la qualité des plaques soumises à un débit lors de leur consolidation sous vide, des contrôles par thermographie infra-rouge en face arrière sont menés suivant la méthode décrite au Chapitre 2. On constate que, même dans de telles conditions, la diffusivité thermique du stratifié peut être importante et atteindre des valeurs proches de 0,50 ($\pm$ 0,03).$10^{-6}$ $m^2/s$ à température ambiante. Cette valeur est même supérieure aux valeurs de référence présentées au Chapitre 2 d'environ 0,43.$10^{-6}$ $m^2/s$. Cet écart peut s'expliquer par la nature du stratifié car les valeurs de référence ont été évaluées sur des stratifiés 16 plis alors que les stratifiés consolidés avec débit ne comprennent que 4 plis. Par ailleurs, la diffusivité est mesurée suivant deux méthodes différentes, ce qui pourrait potentiellement expliquer cet écart de valeurs.
D'importantes valeurs de diffusivité sont obtenues dans les cas où le débit n'évolue que très faiblement lors de la phase de refroidissement (cf. Figure 4-10-b), car lors de ces consolidations les canaux interplis ont été fermés lors de la phase de chauffe. A contrario, la diffusivité des stratifiés pour lesquels une forte évolution du débit est mesurée lors de la phase de refroidissement (cf. Figure 4-10-a-c) est de l'ordre de 0,25.$10^{-6}$ $m^2/s$, ce qui témoigne d'une moins bonne consolidation. Par ailleurs, les cartographies obtenues lors du contrôle par thermographie infrarouge de telles plaques révèlent la présence de canaux d'air sur toute la longueur du stratifié dans la direction débitmètre – tuyau de pompage à vide (cf. Figure 4-12). Ces cartographies soulignent également une présence de porosités/lames d'air plus importante du côté du débitmètre que du côté du tuyau de pompage. Ce phénomène se justifie par la présence d'une pression de compaction de l'ordre de quelques millibars du côté du débitmètre. De telles valeurs de pression ne permettent pas de consolider correctement les interplis. À partir de ces premiers résultats, il est possible d'affirmer qu'une variation importante du débit lors de la phase de refroidissement n'est pas seulement due à la présence de fuites sur les bords du stratifié, mais est également causée par une mauvaise consolidation interpli. Cependant les conditions qui favorisent ou non une bonne consolidation interpli dans le cas d'essais avec suivi de débit restent difficiles à identifier. Les premiers résultats laissent supposer que plus le débit imposé est élevé, plus la qualité finale de l'interface est importante, ce qui ne correspond pas aux hypothèses faites initialement. Il serait intéressant de mener des travaux complémentaires afin de déterminer l'influence réelle du débit sur la consolidation et de mieux définir le lien débit-pression.

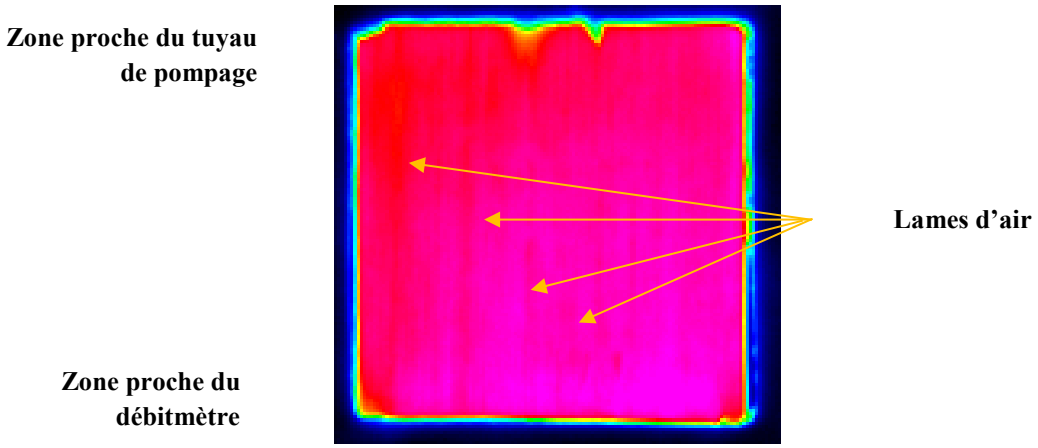



**Figure 4-12 : Cartographie infrarouge d'un stratifié consolidé avec la méthode de suivi d'évolution du débit**

Par ailleurs les plaques consolidées à partir de pré-imprégnés pré-cristallisés ont une diffusivité très faible de l'ordre de 0,06 $m^2/s$ et leur cartographie souligne la présence de macroporosités et de délaminage (cf. Figure 4-13). Ces résultats sont en accord avec ceux observés dans le chapitre précédent et à ceux de suivi d'épaisseur. Dans le cas d'un matériau très cristallisé, le phénomène de contact intime n'a pas lieu avant la fusion de la matrice. Au cours de ces essais, l'ajout d'un débit interpli gêne davantage la consolidation en augmentant le gradient thermique transverse et en modifiant les conditions d'écoulement. L'ensemble de ces conditions rend donc très difficile la consolidation de pré-imprégnés cristallisés, ce qui explique le niveau de consolidation critique obtenu pour ces stratifiés. On constate par ailleurs, une consolidation plus faible du côté du débitmètre que côté du tuyau de pompage. Cette différence de consolidation s'explique par la différence de pression de compaction entre ces deux zones. Près du tuyau de pompage, la pression de compaction est proche de 1 bar alors qu'aux environs du débitmètre, la pression de compaction est quasi-nulle. Ce phénomène, discuté précédemment est d'autant plus flagrant dans le cas de ces stratifiés mal consolidés (cf. Figure 4-13).

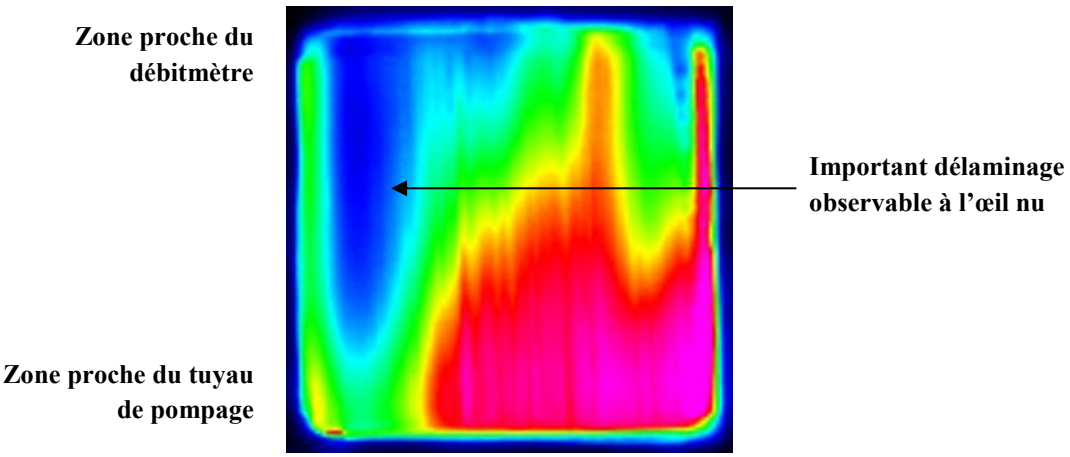
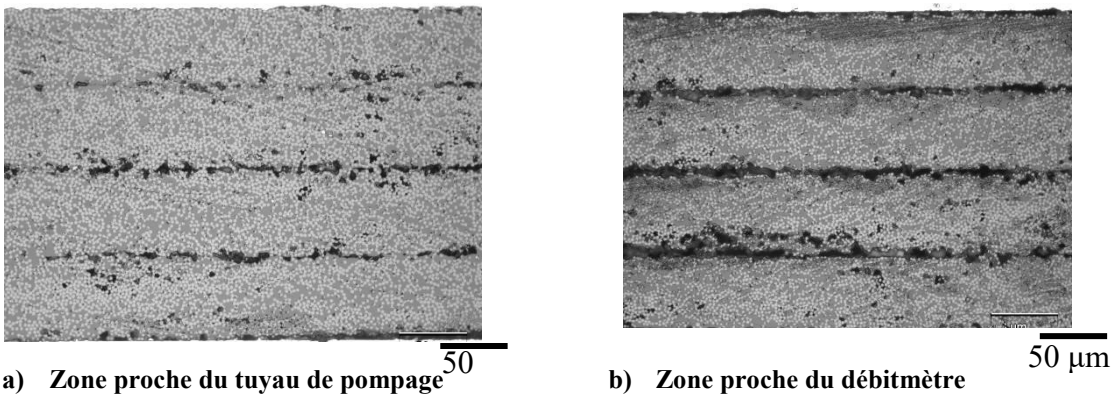



**Figure 4-13 : Cartographie infrarouge d'un stratifié consolidé à partir de pré-imprégnés pré-cristallisés avec la méthode de suivi d'évolution du débit**

### *A.3.2) Observations microscopiques des plaques*

Une étude des porosités interlaminaires est réalisée par observations microscopiques. Le but principal étant de voir si une variation du taux de porosités ou de la forme des porosités est observable entre la zone proche du tuyau de pompage et celle proche du débitmètre. Les images de la Figure 4-10 correspondent à ces observations microscopiques pour une plaque correctement consolidée, déjà présentée en Figure 4-14. Comme prédit par la cartographie infrarouge, on observe un plus grand nombre de porosités (11,9 ± 2,1 %) dans la zone près du débitmètre que dans celle près du tuyau de pompage (7,1 ± 2,3 %). On constate par ailleurs que malgré une haute conductivité thermique mesurée, le taux de porosité est élevé dans ces deux zones. De plus, leurs formes diffèrent: elles sont plus grandes et plus allongées dans la zone proche du débitmètre, alors que dans la zone proche du tuyau de pompage, les porosités sont plus isolées. Ce résultat se justifie par la pression de compaction plus faible près du débitmètre, de l'ordre de quelques millibars, qui n'est pas suffisante pour l'établissement d'une bonne consolidation interpli.




**a) Zone proche du tuyau de pompage** **b) Zone proche du débitmètre**

**Figure 4-14 : Observations microscopiques d'une stratifié de matériau A consolidé par la méthode de suivi de débit**

Par ailleurs, des observations microscopiques sont également réalisées au centre des stratifiés consolidés à partir de pré-imprégnés pré-cristallisés. Ces images présentées en Figure 4-15 montrent que les canaux interplis n'ont presque pas été refermés lors de la consolidation. Les plis ne sont en contact que de manière très ponctuelle ce qui explique la très faible diffusivité mesurée. Ces observations nous permettent de confirmer que le contact intime n'a pas pu être correctement établi, et ce, même en se plaçant à des températures supérieures à Tm.

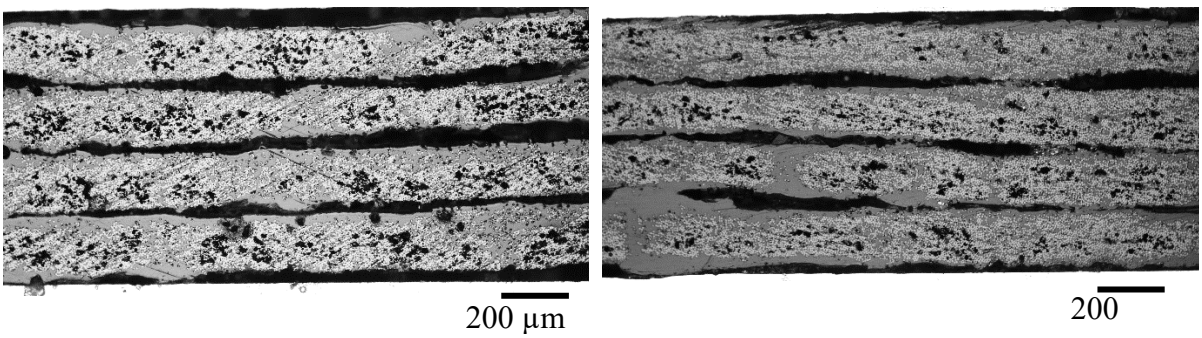



**Figure 4-15 : Observations microscopiques d'un stratifié consolidé à partir de pré-imprégnés**

## A.4) Interprétation et traitement des essais de suivi de débit

### *A.4.1) Identification des phénomènes de consolidation*

Les mesures de débit effectuées reposent sur une loi de Poiseuille. Cette dernière exprime effectivement l'évolution du débit à travers un tube cylindrique ou entre deux plateaux soumis à un gradient de pression. Elle est définie dans le cas d'un tube cylindrique par l'Equation 4-1 et dans le cas de deux plateaux parallèles par l'Equation 4-2. Un écart à cette loi est cependant attendu en raison de la variation d'épaisseur des canaux le long de l'axe tuyau de pompage - débitmètre.

$$Q_v = \frac{\pi r^4}{8\mu_{air}} \frac{\Delta P}{L} \qquad \textbf{Equation 4-1}$$

$$Q_v = \frac{h^3 . w}{12\mu_{air}} \frac{\Delta P}{L} \qquad \textbf{Equation 4-2}$$

$Q_v$ : débit volumique ($m^3/s$)
r : rayon du tube cylindrique (m)
ΔP : différence de pression (Pa)
h : distance entre deux plateaux (m)
μ : viscosité du fluide (Pa.s)
L : longueur du tube ou des plateaux (m)
w : largeur des plateaux (m)

Par ailleurs, on considère une évolution de la viscosité de l'air avec la température selon la loi semi-empirique de Sutherland présentée à l'Equation 4-3 [5]. L'évolution de la viscosité de l'air en fonction de la température suivant cette équation est définie en Figure 4-16. En revanche, on néglige l'influence de la pression sur la viscosité de l'air.

$$\mu_{air}(T) = \frac{B\sqrt{T}}{1 + \frac{c}{T}} \qquad \textbf{Equation 4-3}$$

B = constante semi-empirique
= 1,48.10-6 $Pa.K^{-1/2}.s$ pour l'air
c= constante semi-empirique
=119,4 K pour l'air

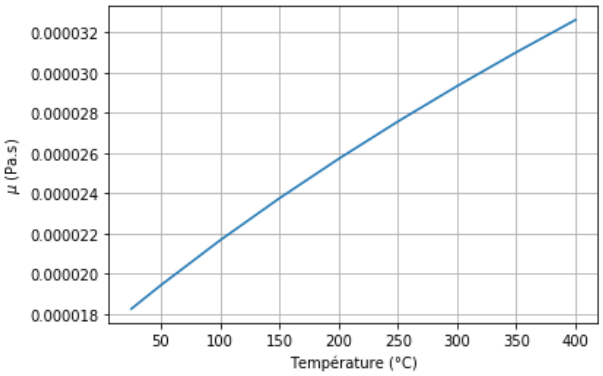



**Figure 4-16 : Evolution de la viscosité de l'air avec la température suivant la loi semi-empirique de Sutherland**

La Figure 4-17 présente une comparaison entre les pertes de charge observées expérimentalement en bleu et celles associées à une évolution de viscosité de l'air avec la

température en orange. On observe que, jusqu'à Tg et lors de la phase de refroidissement, les évolutions de débit sont similaires. On peut donc en déduire que les pertes de charges mesurées avant Tg et lors de la phase de refroidissement sont dues à une évolution de la viscosité de l'air présent dans les canaux interplis et sur les bords du stratifié. Par ailleurs, l'écart entre ces courbes, observé après Tg, nous permet d'affirmer que les événements observés à Tg, durant la cristallisation froide et à Tm sont dus à la fermeture des canaux interplis, et donc à des phénomènes de consolidation. Lors de la cristallisation froide, on observe une seconde chute de débit qui peut être associée à la déformation de la rugosité de surface et à un phénomène de transcristallisation, qui sera discuté plus amplement dans le paragraphe C.2). Enfin à la fusion, l'écoulement de l'ensemble fibres/matrice réduit les porosités encore présentes aux interplis et provoque donc la chute de débit observée. De plus la différence observée, lors de la phase de refroidissement, entre l'évolution due aux variations de viscosité de l'air et celle observée expérimentalement, témoigne d'une diminution des zones de transport d'air jusqu' à 250 °C. D'après l'étude DSC de ce matériau (cf. Chapitre 2), 250°C correspond, pour ces mêmes rampes de refroidissement, à la fin de la cristallisation chaude de la matrice. Cet écart de débit observé témoigne donc du retrait de cristallisation de la matrice.

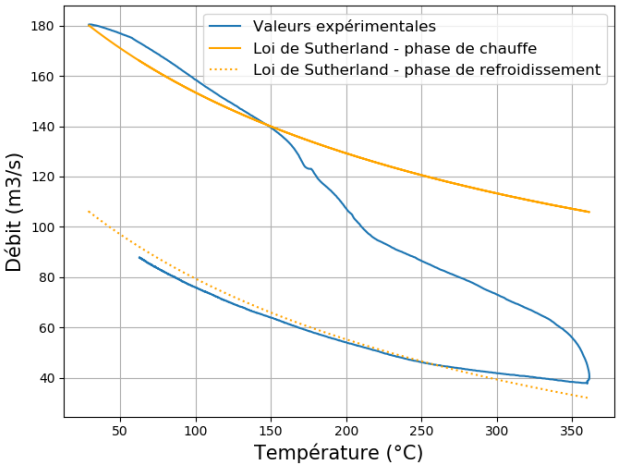



**Figure 4-17 : Comparaison des pertes de charge observées expérimentalement et prévues par loi de Sutherland**

Par la suite, les résultats d'évolution du débit présentés comprendront déjà la soustraction des phénomènes liés au changement de viscosité de l'air comme sur la Figure 4-18, afin de mettre en avant les phénomènes liés à la consolidation du stratifié.

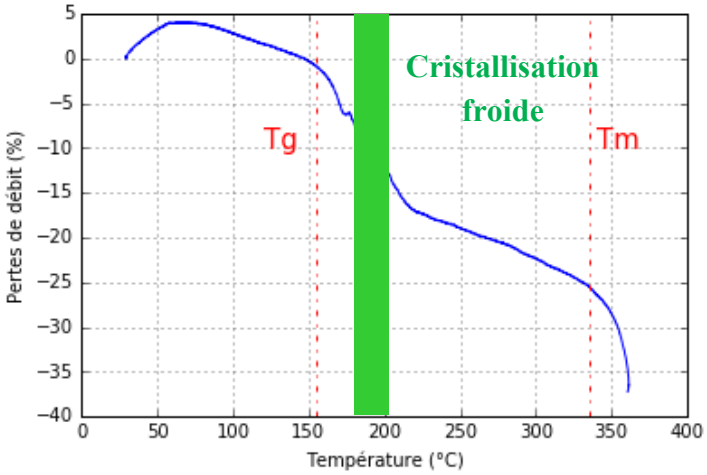



**Figure 4-18 : Diminution du débit lors de la phase de chauffe associée aux phénomènes de consolidation**

### *A.4.2) Etude comparative entre les deux matériaux*

Dans le cas du pré-imprégné B, le débit initial imposé doit être plus élevé que celui appliqué dans le cas du pré-imprégné A car la hauteur moyenne des aspérités de ce second pré-imprégné est plus importante (7,5 µm contre 3,5 µm pour le matériau A, d'après l'étude profilométrique menée au Chapitre 2). À partir de l'Equation 4-2, on peut estimer que cet écart de rugosité implique d'utiliser un débit de l'ordre de 1450 sccm pour le stratifié B. Ainsi un débit initial de 1500 sccm est imposé, nous permettant de suivre une évolution de débit dès les premiers instants de la consolidation. Les pertes de charge observées au cours de cette consolidation sont présentées en Figure 4-19. On constate que comme pour le matériau A, le débit diminue fortement à Tg et à Tm. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors du suivi des phénomènes thermiques : des phénomènes similaires de consolidation sont observables pour les deux pré-imprégnés. De plus, on observe que la variation de débit est plus importante pour ce matériau que pour le matériau A, et tout particulièrement pour les températures comprises entre la Tg et la fin de la cristallisation froide. Cette différence d'amplitude est en accord avec les résultats obtenus lors du suivi d'épaisseur. De plus, cette forte diminution du débit à Tg nous permet de confirmer que la diminution d'épaisseur observée dès la Tg dans le cas du matériau B s'explique principalement par une réduction des canaux interplis. Par ailleurs, l'étude de ce matériau permet de souligner une modification importante du débit lors de la cristallisation froide de la matrice, alors que ce phénomène n'est que très peu marqué dans le cas du matériau A. L'amorce de la cristallisation froide provoque effectivement une instabilité du débit avec une très vive augmentation de ce débit, sitôt suivie d'une importante perte de charges. On peut donc supposer que les canaux interplis sont soumis à de nombreuses perturbations de géométrie lors de la cristallisation froide de la matrice. Ce phénomène peut être d'autant plus marqué dans le cas du matériau B, en raison de la couche de matrice présente en surface du pré-imprégné. Enfin le débit reste quasiment stable pour les températures comprises entre la fin de la cristallisation froide et la fusion de la matrice.

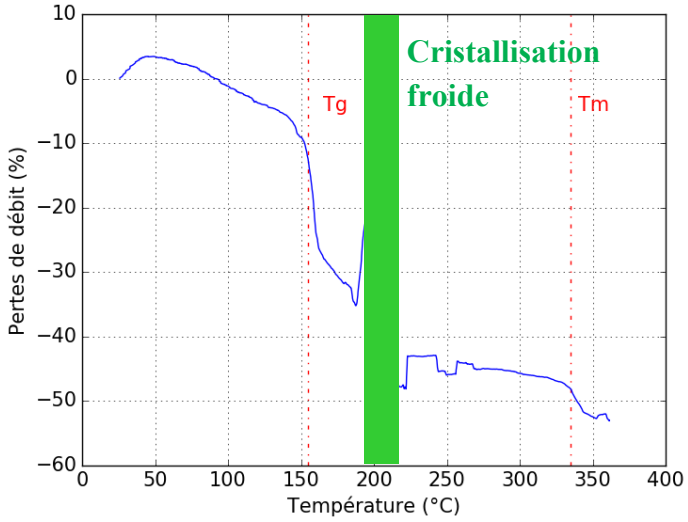



**Figure 4-19 : Mesures d'évolution du débit lors de la consolidation d'un stratifié de pré-imprégnés B**

### A.5) Conclusion

Les résultats de ces essais soulignent la possibilité de suivre les phénomènes d'adhésion interpli par une méthode encore différente de celle présentée au chapitre précédent. Cette technique permet dans certaines conditions de suivre les pertes de charge entre deux extrémités d'un stratifié. Il est cependant nécessaire d'adapter le débit imposé à la perméabilité à l'air des interplis et de travailler sur des stratifiés avec un faible nombre de plis. De plus, l'une des difficultés de cette méthode est de s'affranchir des questions de fuites sur les bords et de distinguer leurs effets de ceux traduisant la consolidation du stratifié.
Ce suivi de consolidation permet de valider de premières hypothèses issues de l'observation des phénomènes thermiques lors de l'élaboration de stratifiés. Ainsi, une première étape de consolidation apparaît dès le passage de la transition vitreuse et une amélioration du contact interpli se déroule lors de la fusion du matériau. En outre, cette méthode révèle également la présence d'un phénomène interpli lors de la cristallisation froide de la matrice, associée à une instabilité du débit durant cette phase du cycle d'élaboration.

## C) Scenario de mise en contact des plis

Les essais expérimentaux de suivi thermique, d'épaisseur et d'évolution du débit mettent en évidence une amélioration de la mise en contact des plis dès la Tg. Ce phénomène peut à la fois s'expliquer par une déformation des aspérités liées à une évolution du module d'Young et par le phénomène de cristallisation froide. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier ces deux scénarios.

## C.1) Aplanissement des aspérités par évolution du module d'Young

### *C.1.1) Etude expérimentale de l'évolution des propriétés mécaniques*

D'après l'analyse de mécanique dynamique (DMA) menée lors de la caractérisation des matériaux (cf. Chapitre 2), le module d'Young de l'ensemble fibres/matrice diminue fortement à la Tg. Pour rappel, les essais menés sont des essais de traction dans la direction transverse menés à 1, 10 et 100 Hz sur un stratifié consolidé sous presse. D'après la loi inverse des mélanges ou les formules de Halpin-Tsai [6], [7], il est possible d'estimer les valeurs du module d'Young de la matrice en fonction de la température. L'Equation 4-4 (loi inverse des mélanges) présente l'estimation du module transverse à partir de la fraction volumique de fibres et des modules de la matrice et des fibres. Les fibres de carbone ont un module proche de 241 GPa. La fraction volumique de fibres est, elle, égale à 45%. Les valeurs du module de la matrice, estimées par cette méthode, ainsi que celles du module transverse, estimées expérimentalement à 1 Hz, sont présentées en Figure 4-20.

$$E_T = \frac{E_f E_m}{V_f E_m + (1 - V_f) E_f} \qquad \textbf{Equation 4-4}$$

$E_T$ : Module d'Young du composite dans la direction transverse (Pa)
$E_m$ : Module d'Young de la matrice (Pa) $E_f$ : Module d'Young des fibres (Pa)
$V_f$ : Fraction volumique des fibres

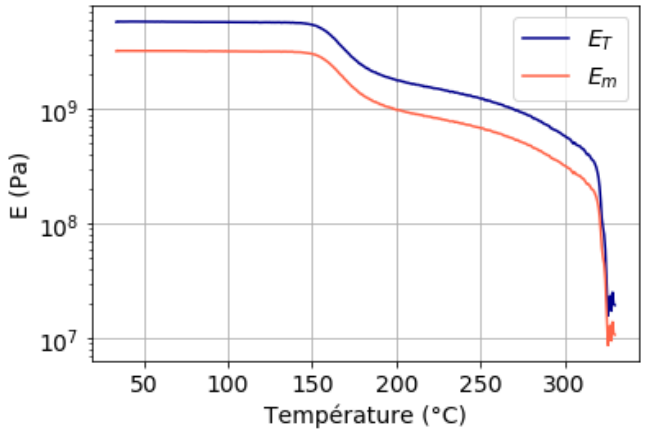
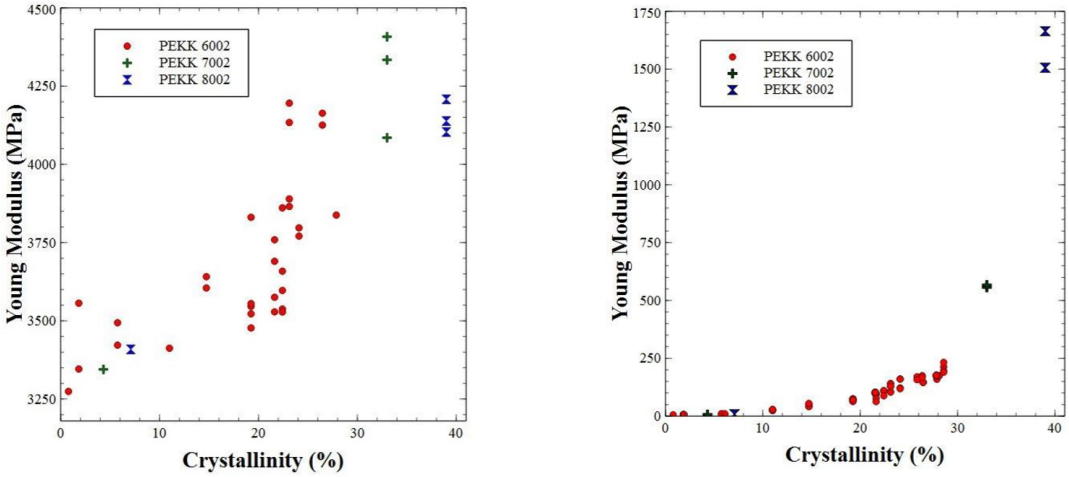



**Figure 4-20 : Evolutions du module transverse du composite ($E_T$) et du module de la matrice ($E_m$) en fonction de la température**

L'influence du degré de cristallinité initial sur la valeur du module d'Young avant et après Tg a été étudiée par *Choupin* [4] pour plusieurs grades de PEKK. Il observe ainsi que plus le matériau est cristallin plus le module d'Young est important aussi bien avant qu'après la Tg (cf. Figure 4-21). Dans le cas du PEKK 6002, le module d'Young à 180 °C est 25 fois plus important lorsque le degré de cristallinité est proche de 28 % que celui d'une matrice quasi-amorphe (degré de cristallinité ~ 2 %). On constate un écart du module d'Young entre les valeurs expérimentales présentées en Figure 4-20 et celles définies par *Choupin* en Figure 4-21. En effet, les valeurs du module d'Young définies à température ambiante par l'essai de traction correspondraient, selon la Figure 4-21, à un matériau quasi-amorphe. En revanche, la valeur définie à 180 °C correspondrait à un matériau dont le degré de cristallinité serait proche

de 35 – 40 %. Cette différence peut s'expliquer par des conditions de cristallisation différentes. En effet, l'éprouvette testée en traction comprend des fibres de carbone et a cristallisé lors d'un refroidissement à 3 °C/min sous presse. Les données de la Figure 4-21 correspondent, elles, aux propriétés d'une matrice pure cristallisée lors d'un palier isotherme et sous cisaillement.




**a) $T=T_{amb}$** **b) T=180 °C**

**Figure 4-21 : Etude menée par *Choupin* sur l'influence du degré de cristallinité sur le module d'Young dans le cas d'une matrice pure de PEKK cristallisée à 230 °C à une vitesse de déformation de 3,3 $s^{-1}$[4]**

Il est intéressant de savoir si la diminution de module observé à Tg peut causer un aplanissement des aspérités du pré-imprégné et ainsi être à l'origine de la mise en contact des plis. Afin d'étudier ce scénario, un modèle éléments finis bidimensionnel est proposé. L'objectif de ce modèle est également de discuter de l'influence du degré de cristallinité sur la mise en contact des plis pour des températures comprises entre Tg et Tm.

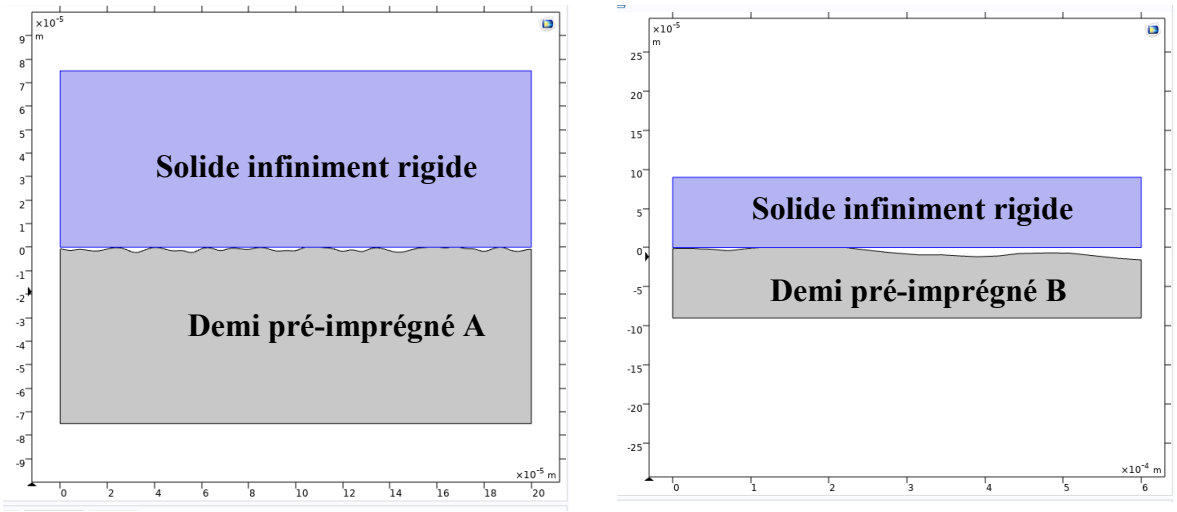
### *C.1.2) Construction d'un modèle EF 2D de mise en contact des plis*

#### C.1.2.a) Présentation du modèle

L'objectif de ce modèle est d'étudier la déformation d'une aspérité de pré-imprégné soumise à une contrainte semblable à celle subie par le stratifié lors de la consolidation sous vide. Ce modèle, tout comme le modèle thermique préalablement présenté, est réalisé sur le logiciel commercial Comsol Multiphysics. Afin de simplifier le modèle, on ne réalise pas de couplage thermomécanique. On se place dans le cadre de la mécanique élastique linéaire associée à une évolution temporelle : on fait évoluer le module du composite avec le temps et non pas avec la température.

#### C.1.2.b) Géométrie du modèle

Afin de simplifier le modèle, on ne considère la déformation du pré-imprégné que sur une demi-épaisseur. Des conditions de symétrie sont donc utilisées. La géométrie des pré-imprégnés est issue de l'étude profilométrique réalisée au Chapitre 2. Un plateau de module beaucoup plus élevé est placé au-dessus du pré-imprégné et des paires de contact sont créées entre ces deux géométries afin de modéliser la déformation du pré-imprégné par le plateau supérieur (cf. Figure 4- 22).




**a) Matériau A** **b) Matériau B**

**Figure 4- 22 : Définition des paramètres géométriques du modèle de mise en contact par évolution du module d'Young**

### C.1.2.c) Propriétés des matériaux

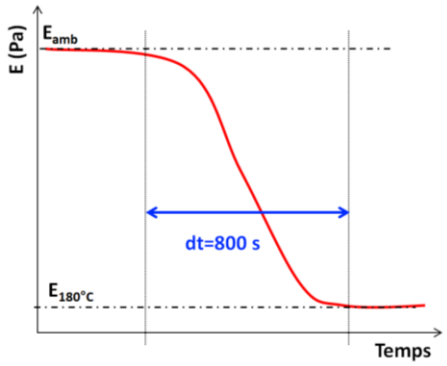
On réalise différentes études où le module d'Young de l'aspérité est défini comme une fonction dépendante du temps. On remplace ainsi l'évolution du module avec la température par une évolution du module avec le temps suivant l'Equation 4-5. On réalise une étude de déformation des aspérités en utilisant les valeurs du module d'Young définies par *Choupin* (cf. Figure 4-21) afin d'étudier l'influence du degré de cristallinité. L'évolution du module d'Young pour chaque degré de cristallinité est définie suivant une sigmoïde (cf. Figure 4-23) à partir des données de la Figure 4-21.

Dans tous les cas, le coefficient de Poisson est pris égal à 0,35, qui correspond, d'après la littérature, à la valeur du coefficient de Poisson du PEKK [9]. Enfin, tout comme pour le modèle de contact thermique, on considère que la masse volumique du matériau est constante et égale à 1400 kg/m$^3$.

$$T = \frac{5}{60}t \qquad \textbf{Equation 4-5}$$

T : température (°C) t : temps (s)

Le coefficient de Poisson et la masse volumique du plateau supérieur sont pris identiques à ceux de l'aspérité. En revanche, le module d'Young du plateau est pris égal à $10^{13}$ Pa afin d'avoir une très grande différence avec celui de l'aspérité.




a) Allure de l'évolution du module avec le temps

| | $E_{amb}$ (Pa) | $E_{180°C}$ (Pa) |
|---|---|---|
| **3% (degré de cristallinité)** | $3{,}35.10^{9}$ | $8{,}00.10^{6}$ |
| **10 % (degré de cristallinité)** | $3{,}40.10^{9}$ | $2{,}50.10^{7}$ |
| **30 % (degré de cristallinité)** | $4{,}00.10^{9}$ | $2{,}30.10^{8}$ |

b) Valeurs limites du module en fonction du degré de cristallinité

**Figure 4-23 : Evolution du module d'Young en fonction du temps pour différents degrés de cristallinité**

### C.1.2.d) Conditions mécaniques

Différentes conditions limites sont appliquées sur la structure {pré-imprégné + plateau} afin de représenter au mieux la déformation du matériau soumis à une contrainte de consolidation. Pour représenter la symétrie axiale du modèle, une condition de « rouleau» est appliquée sur l'axe de symétrie établissant ainsi un déplacement normal nul sur ces frontières. Cette même condition limite est imposée sur la frontière inférieure du demi pré-impégné, empêchant ainsi un déplacement normal de cette limite tout en permettant un glissement de la matière le long de cette frontière. Comme indiqué précédemment une paire de contact est créée entre le plateau et l'aspérité, et on choisit une méthode de type pénalité pour définir la pression de contact. Enfin on souhaite appliquer sur la face supérieure du plateau, une pression constante de 1 bar représentative de la pression maximale possible appliquée sur l'empilement lors de la consolidation sous vide. Cependant afin de permettre la convergence initiale du modèle, on impose progressivement cette pression en créant une fonction de type marche permettant de passer de 0 à 1 bar en 0,1 s. Les autres frontières du modèle sont laissées libres. L'ensemble des conditions limites appliquées dans ce modèle sont résumées en Figure 4-24.

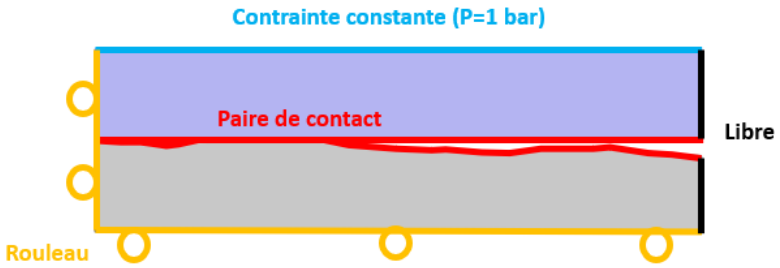



**Figure 4-24 : Conditions limites du modèle EF 2D de mise en contact**

### C.1.2.e) Conditions de maillage et étude temporelle

Un maillage très fin avec des éléments rectangulaires est utilisé pour l'étude du plateau supérieur. Pour l'aire représentant l'aspérité, on utilise un maillage très fin avec des éléments

triangulaires et un raffinement du coin au niveau de la paire de contact. Cette condition permet tout d'abord d'avoir une géométrie de maillage adaptée à la géométrie des éléments du modèle et également d'avoir un maillage plus fin sur l'aspérité que sur le plateau chauffant. Cette deuxième caractéristique favorise la convergence du calcul de la pression de contact. Le pas de temps est pris égal à 1 s. La méthode de résolution est une méthode de solveur temporel implicite par formule de différentiation en amont (BDF).

### *C.1.3) Résultats et interprétation du modèle EF 2D de mise en contact des plis*

#### C.1.3.a) Premiers résultats

Le modèle proposé permet, notamment, d'estimer la variation d'épaisseur du pré-imprégné provoquée par l'évolution du module d'Young au cours du temps. Ce modèle met en avant, pour une même valeur du module d'Young une déformation plus importante dans le cas du matériau B que dans celui du matériau A. Les résultats obtenus pour les deux pré-imprégnés dans le cas d'une matrice cristalline à 10%, qui correspond à l'ordre de grandeur de cristallinité des pré-imprégnés sont présentés en **Error! Reference source not found.**Figure 4-25. Les résultats obtenus mettent en avant une déformation deux fois plus importante dans le cas du pré-imprégné B que dans celui du pré-imprégné A. Ces données permettent de justifier qu'aucune diminution d'épaisseur ne puisse être observées expérimentalement dans le cas du matériau A, et soit beaucoup plus visible dans celui du matériau B. En effet, en raison des faibles hauteurs d'aspérités du pré-imprégné A, il serait nécessaire de proposer un modèle thermomécanique afin de prendre en compte la dilatation thermique transverse du matériau.

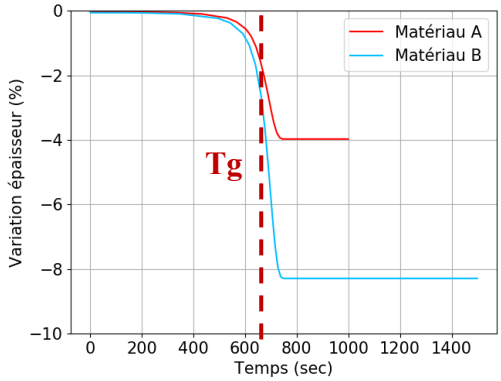



**Figure 4-25 : Evolution de l'épaisseur du pré-imprégné pour les deux matériaux avec un degré de cristallinité de 10%**

#### C.1.3.b) Influence de la cristallinité de la matrice

Pour étudier l'influence de la cristallinité de la matrice, on considère le cas du matériau B. L'estimation des variations d'épaisseur pour ces différents degrés de cristallinité est présentée en Figure 4-26. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales présentées en Figure 4-4, plus le matériau est amorphe, plus la chute d'épaisseur est importante à Tg. La mise en contact des plis est donc favorisée dans le cas d'un matériau amorphe. Par ailleurs, l'ordre de grandeur des déformations obtenu par ce modèle est en accord avec les variations d'épaisseur obtenues expérimentalement à Tg (cf. Figure 4-4). Le modèle proposé permet donc de prévoir la déformation à travers l'épaisseur du pré-imprégné résultant d'un abaissement de la valeur du

module d'Young du matériau à Tg. On peut donc en déduire que les variations d'épaisseur observées lors de la consolidation du matériau B résultent à la fois du changement d'état de la matrice, et de la rugosité plus importante de ce pré-imprégné.

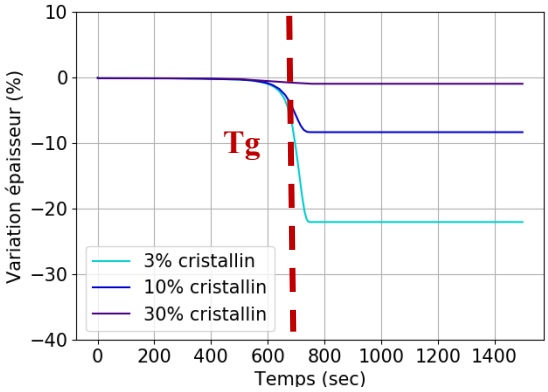



**Figure 4-26 : Estimation de la variation d'épaisseur pour différents degrés de cristallinité (Matériau B)**

#### C.1.3.c) Perspectives d'amélioration du modèle

Les résultats obtenus montrent que ce modèle permet de prévoir l'ordre de grandeur des variations d'épaisseur à Tg lors de la consolidation de pré-imprégnés rugueux. De nombreuses améliorations pourraient cependant encore être apportées afin d'améliorer ses capacités prédictives.

Tout d'abord, un couplage thermomécanique permettrait d'enrichir fortement ce modèle en prenant notamment en compte l'évolution d'épaisseur liée à la dilatation thermique du matériau. Les résultats d'un tel modèle permettraient en plus d'améliorer la compréhension de l'évolution de la résistance thermique de contact aux interplis à Tg. En outre, il serait intéressant de distinguer les propriétés des deux pré-imprégnés, en considérant un matériau uniforme dans le cas du pré-imprégné A, et une association de deux matériaux dans le cas du pré-imprégné B afin de modéliser la couche de résine présent en surface dans ce second cas. Enfin, une autre voie d'amélioration de ce modèle est de représenter le contact entre deux pré-imprégnés et non plus entre un pré-imprégné et un plateau infiniment rigide.

### C.2) Adhésion lors de la cristallisation froide

Les essais de suivi de consolidation par variations du débit ont notamment montré une instabilité de ce dernier lors de la cristallisation froide de la matrice. Aucune étude de morphologie cristalline aux interfaces n'a pu être menée durant cette thèse. Cependant des études antérieures ont souligné le rôle majeur de la cristallisation froide dans l'adhésion interpli de polymères semi-cristallins. Ainsi *Gent et al.* [10] ont mis en avant la possibilité d'avoir une cohésion interpli à des températures inférieures à la température de fusion. Cet état est, selon eux, rendu possible par la co-cristallisation entre les deux pré-imprégnés adjacents lors de la cristallisation froide. De même *Jarrousse* [11] émet l'hypothèse d'une adhésion rendue possible dans le cas de polymères semi-cristallins dès la cristallisation froide grâce à la fois, à une réorganisation cristalline, et à une co-cristallisation. L'observation, qu'il fait, de lamelles cristallines situées perpendiculairement à l'interface et la traversant permet de conforter cette

hypothèse. De plus, *Jarrousse* démontre que plus le matériau est cristallin, plus la température permettant l'adhésion interpli est élevée. Dans le cas de matériau très cristallin, il devient effectivement nécessaire de fondre les cristaux les plus petits afin de permettre la co-cristallisation. Ainsi, un matériau trop cristallin en surface empêchera l'adhésion interpli à de faibles températures. De même, les études de *Smith et al.* [12] indiquent que l'adhésion interpli est d'autant plus élevée quand l'une des deux surfaces à une température supérieure à la température de fusion. Ainsi l'un des deux plis a un état quasi-amorphe permettant à ses molécules de participer davantage à la co-cristallisation et améliorant ainsi le contact interpli. Enfin *Martineau et al*. [13] se sont notamment intéressés à l'influence des paramètres procédés de contact (pression, temps et température) sur les phénomènes de co-cristallisation à l'interface entre deux PEKK amorphes. Ils ont ainsi montré le rôle majeur de la température dans la compétition entre les deux phénomènes de diffusion moléculaire et de cristallisation. Les résultats des essais menés au cours de cette thèse sont en accord avec l'ensemble de ces études. Une chute de débit est observable à la cristallisation froide de la matrice témoignant de la fermeture des canaux interplis. Cette fermeture de canaux peut donc être la conséquence de la réorganisation cristalline et d'une co-cristallisation entre les interplis. De plus, la faible qualité de l'adhésion interpli et la faible diminution d'épaisseur obtenues pour des imprégnés pré-cristallisés peuvent s'expliquer par l'impossibilité d'obtenir une co-cristallisation aux interfaces.

## D) Conclusion

Deux méthodes de suivi de consolidation de stratifiés thermoplastiques ont été présentées dans ce chapitre : une méthode de suivi d'épaisseur du stratifié et une méthode de suivi des pertes de charge. La première instrumentation permet d'avoir une approche globale de la variation d'épaisseur et permet d'obtenir des résultats reproductibles d'un essai à l'autre. La seconde instrumentation offre la possibilité de suivre plus précisément les phénomènes interplis. Elle est cependant très dépendante des conditions d'élaboration et nécessite d'être améliorée. Par ailleurs, les résultats obtenus par ces deux techniques sont en accord avec ceux observés lors du suivi de gradient thermique. Ils mettent en avant l'existence d'un phénomène de consolidation à Tg et à Tm. Mais ces méthodes améliorent également la compréhension de ces phénomènes. Tout d'abord le suivi d'épaisseur révèle une différence de comportement entre les deux préimprégnés à la Tg, non visible par suivi du gradient thermique. On associe cet écart de comportement aux différences des profils surfaciques de ces deux matériaux. Les hauteurs d'aspérités plus importante du pré-imprégné B explique notamment sa plus grande déformation d'épaisseur à Tg. Par ailleurs, le suivi d'épaisseur permet également de confirmer la forte influence du degré initial de cristallinité sur les phénomènes de consolidation interpli, en montrant que plus le matériau est cristallin, plus les phénomènes de consolidation sont difficiles à initier pour des températures inférieures à Tm. Par ailleurs, le suivi de consolidation par évolution des pertes de charge permet de collecter des informations sur les moments clés de la fermeture des canaux interplis. Cette étude met en avant une instabilité des pertes de charges lors de la cristallisation froide, traduisant un changement de profil des canaux interplis à ce moment. Or cette étape de la consolidation n'avait pas pu être identifiée par les précédentes méthodes de suivi de consolidation. De plus, les phénomènes de consolidation observés par suivi des pertes de charges sont, comme lors du suivi d'épaisseur, de plus grandes amplitudes dans le cas du matériau B. Cet écart de comportement se justifie à la fois par des hauteurs de rugosités plus élevées et la présence d'une couche de matrice en surface. Enfin ce chapitre comprend une partie modélisation 2D de la déformation des aspérités de surface à la Tg. Ce scénario valide la forte influence du degré de cristallinité sur la mise en contact des plis à Tg. Par ailleurs, d'autres phénomènes entrent en jeu à cette température. Tout d'abord, la co-cristallisation interpli, débutant à Tg, participe à l'amélioration du degré de contact. De plus, l'évacuation des porosités interplis peut également participer à la diminution d'épaisseur. Les phénomènes de consolidation se déroulant à Tg ont donc été étudiés suivant différentes approches. Mais une étude du phénomène se déroulant à Tm est également nécessaire pour comprendre la consolidation interpli de stratifiés en basse pression. Le prochain chapitre de cette thèse sera donc dédié à l'étude de cette étape de la consolidation.

## Bibliographie


[1] Woo Il Lee et G. S. Springer, « A Model of the Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 21, nº 11, p. 1017-1055, nov. 1987.

[2] F. Yang et R. Pitchumani, « A fractal Cantor set based description of interlaminar contact evolution during thermoplastic composites processing », p. 11.

[3] C. A. Butler, R. L. McCullough, R. Pitchumani, et J. W. J. Gillepsie, « An Analysis of Mechanisms Governing Fusion Bondinf of Thermoplastic Composites », *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 11, p. 338-363, juill. 1998.

[4] T. Choupin, « Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters », Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2017.

[5] M. Schaller et X. Buffat, « Viscosité de l'air ». décembre-2007.

[6] J. Halpin et S. Tsai, « Effect of environmentel factors on composite materials », Wright Aeronautical Laboratories, Dayton, OH, Air Force Technical Report AFML-TL 67-423, 1969.

[7] J. C. H. Affdl et J. L. Kardos, « The Halpin-Tsai equations: A review », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 16, nº 5, p. 344-352, mai 1976.

[8] S. C. Mantell et G. S. Springer, « Manufacturing Process Models for Thermoplastic Composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 26, nº 16, p. 2348-2377, janv. 1992.

[9] J. Geringer, W. Tatkiewicz, et G. Rouchouse, « Wear behavior of PAEK, poly(aryl-ether-ketone), under physiological conditions, outlooks for performing these materials in the field of hip prosthesis », *Wear*, vol. 271, nº 11, p. 2793-2803, sept. 2011.

[10] A. N. Gent, E.-G. Kim, et P. Ye, « Autohesion of crosslinked polyethylene », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 35, nº 4, p. 615-622, 1997.

[11] G. Jarrousse, « Self adhesion of semi-crystalline polymers between their glass transition temperature and their melting temperature », déc. 2004.

[12] G. D. Smith, C. J. G. Plummer, P.-E. Bourban, et J.-A. E. Månson, « Non-isothermal fusion bonding of polypropylene », *Polymer*, vol. 42, nº 14, p. 6247-6257, juin 2001.

[13] L. Martineau, F. Chabert, B. Boniface, et G. Bernhart, « Effect of interfacial crystalline growth on autohesion of PEEK », *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 89, p. 82-87, mars 2019.

# CHAPITRE 5 : ETUDE DES PHENOMENES D'ECOULEMENT

L'ensemble des instrumentations développées au cours de cette thèse souligne l'existence de deux principales étape-clés dans la consolidation du stratifié. Les deux derniers chapitres se sont principalement intéressés à la mise en contact des plis se déroulant entre la transition vitreuse et la fusion de la matrice. Différentes pistes ont été proposées pour décrire ce phénomène, régi principalement par une évolution du module d'Young de la matrice, et fortement influencé par le degré de cristallinité de la matrice. Mais les techniques de suivi de consolidation permettent également de souligner l'étape cruciale que représente la fusion de la matrice pour une bonne consolidation interpli. À cette température, différents phénomènes peuvent se dérouler notamment l'interdiffusion des molécules aux interplis ou encore l'écoulement de l'ensemble fibres/matrice. L'étude des propriétés rhéologiques du matériau permettent de déterminer les temps caractéristiques de ces étapes. Dans le cas de polymères purs, il est difficile d'identifier clairement les temps de reptation par analyse rhéologique pour des matériaux très polydisperses, tels que le PEKK. Cette difficulté est due au fait que chaque chaine macromoléculaire possède son propre temps de reptation. *Lamèthe* [1] estime ainsi que dans le cas du PEEK à 350 °C, le temps de reptation est compris entre 0,001 s et 5 s en fonction de la longueur des chaines. Malgré cette importante dispersion des résultats, on considère que dans le cas de l'élaboration sous vide (dont le temps de cycle est de plusieurs heures avec un temps de palier d'une quinzaine de minutes), le phénomène d'interdiffusion ne limite pas la consolidation. Pour cette raison, ce chapitre s'intéressera uniquement à l'écoulement de l'ensemble fibres/matrice. La première partie de ce chapitre est dédiée à la mise en œuvre d'essais permettant de caractériser la viscosité de l'ensemble fibres/matrice. Les résultats obtenus par ces essais seront ensuite exploités pour définir une loi de comportement du matériau. Enfin la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la déformation des aspérités de surface par écoulement du composite.

**A) Définition d'une loi d'écoulement ..... 132**
A.1) Conditions d'essais ..... 132
A.2) Premiers résultats des essais ..... 133
A.3) Conclusion ..... 137
**B) Identification d'une loi de comportement ..... 137**
B.1) Cas d'un fluide newtonien ..... 138
B.2) Cas d'un fluide non newtonien ..... 141
B.3) Conclusion ..... 145
**C) Etude de la déformation de rugosité ..... 145**
**Conclusion ..... 148**
**Bibliographie ..... 149**

# A) Définition d'une loi d'écoulement

L'une des difficultés dans la caractérisation des propriétés thermomécaniques d'un composite est la définition de sa viscosité. En effet, cette propriété varie fortement d'un matériau à l'autre car elle dépend, non seulement, de la viscosité de la matrice mais également de la longueur et du rayon des fibres, de leur orientation, de leur fraction volumique et de leur organisation. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux essais qui ont été mis en place pour caractériser la viscosité des deux matériaux d'étude.

Afin de mesurer la viscosité de l'ensemble fibres/matrice, des essais de type « squeeze flow » sont réalisés. D'après la littérature, dans le cas d'un composite à fibres longues unidirectionnelles, ces essais permettent de définir la viscosité dans la direction transverse aux fibres. En raison des hautes valeurs de la viscosité dans la direction longitudinale, on ne cherchera pas à la définir dans cette thèse.

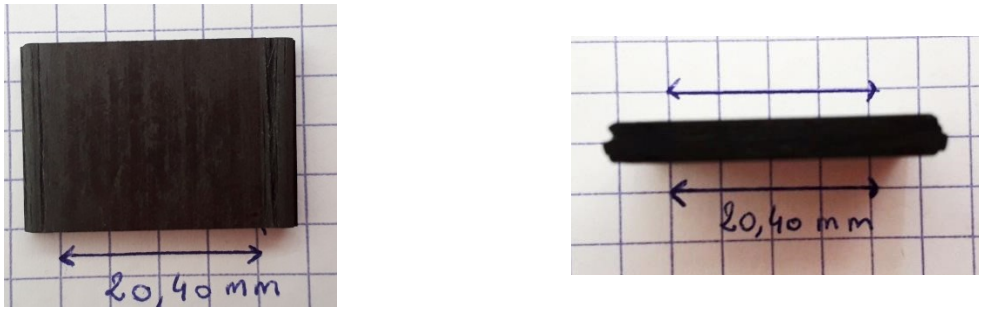
## A.1) Conditions d'essais

Les essais de compression sont réalisés sur un appareil DMA *Metravib* (DMA+1000) piloté par le logiciel *Dynatest*. Le choix de ce système d'essai est justifié par la possibilité de suivre de petites déformations en température, et par la taille réduite des échantillons qu'il requiert. Les porte-échantillons sont des plateaux de forme circulaire et ayant un rayon de 40 mm. Une couche de démoulant est appliquée sur la surface des porte-échantillons, afin d'empêcher tout phénomène de collage lors de l'essai. Les échantillons sont des stratifiés de 32 plis préalablement consolidés sous presse et de forme carrée. Ils ont pour dimensions 4,4x15,0x15,0 $mm^3$. Une photo du montage est présentée en Figure 5-1. Les essais de compression sont menés à température constante pour des températures comprises entre 335°C, qui correspond à la température de fusion de la matrice et 380°C. Le cycle thermique appliqué pour ces essais de DMA comprend une montée en température, jusqu'à la température d'étude. L'échantillon est alors maintenu à cette température durant 15 min afin de s'assurer de l'homogénéité de la température au sein de l'échantillon. Pendant ces deux phases, une pression de maintien est appliquée sur le stratifié. L'essai de compression débute après ce palier en température de 15 min. Une force constante est appliquée durant 4000 s. Elle est initialement calculée afin de correspondre à une contrainte de 1 bar, correspondant ainsi à la pression maximale appliquée lors de la consolidation sous vide. Le temps de mise en charge de la force est de 0,1 s. Le système est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante. Un suivi des variations d'épaisseur au cours de l'essai est réalisé.

**Figure 5-1 : Photographie du montage DMA pour les essais de "squeeze flow"**

## A.2) Premiers résultats des essais

Les échantillons obtenus en fin d'essai présentent d'importantes déformations dans la direction transverse aux fibres (cf. Figure 5-2-a), et ce d'autant plus, lorsque la température de maintien est élevée. En revanche, la déformation mesurée dans la direction des fibres est quasiment nulle. Comme prévue, on en déduit que la viscosité dans la direction des fibres est trop élevée et que les variations d'épaisseur mesurées sont dues à l'écoulement transverse du composite. Par ailleurs, on constate sur la Figure 5-2-b que les arêtes des échantillons en fin d'essai ne sont plus droites mais arrondies. On peut en déduire que l'écoulement n'est pas identique en tout point de l'échantillon : il est plus important au cœur de l'échantillon qu'en surface. Enfin, on constate que pour des températures élevées, des phénomènes de décohésion interpli peuvent avoir lieu. Ceci peut s'expliquer par une adhésion entre l'échantillon et le porte-échantillon plus importante qu'une adhésion interpli, malgré l'utilisation de démoulant.




**a) Vue planaire** **b) Vue de la tranche (perpendiculaire aux fibres)**

**Figure 5-2 : Photographies d'un échantillon de matériau A déformé suite à un essai de compression à 360 °C pendant 5000 s**

La Figure 5-3 présente, dans le cas du matériau B, les variations d'épaisseur au cours du temps. Ces essais révèlent l'existence, pour chaque température d'une valeur seuil de déformation. Ce comportement peut principalement être expliqué par le réseau fibreux qui ne peut pas être indéfiniment déformé. On retrouve ici le principe de verrouillage décrit par *Barnes* et évoqué au Chapitre 1 [2], [3].

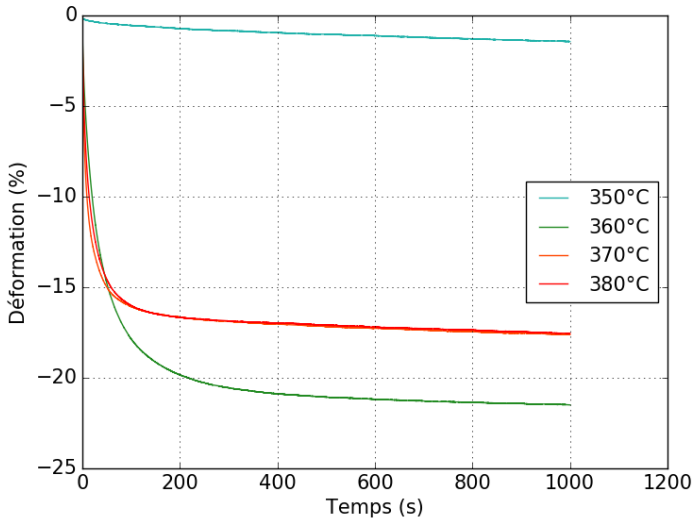



**Figure 5-3 : Evolution de la déformation dans la direction de l'épaisseur au cours du temps pour le matériau B soumis à un essai de compression à force constante (contrainte initiale de 1 bar)**

Il est également important de prendre en compte le fait que la contrainte n'est pas constante tout au long de l'essai. En effet, l'essai est contrôlé en force, mais les dimensions de la surface de l'échantillon évoluent au cours de l'essai. La contrainte imposée diminue donc, au fur et à mesure du temps de maintien : dans le cas de la déformation la plus importante (environ 22,5 % à 360 °C d'après la Figure 5-3), la contrainte, en fin d'essai, vaut environ 0,77 bar. Cette diminution de la contrainte peut également expliquer la présence d'une asymptote de déformation.

Ces essais montrent aussi que la l'asymptote en déformation n'est pas proportionnelle à la température de maintien. Une valeur maximale de déformation est obtenue à 360 °C. Le fait que la diminution d'épaisseur soit moins importante à des températures supérieures à 360 °C peut être expliqué par une dégradation de la matrice pour des temps longs à des températures élevées. Cette dégradation résulte de réactions de réticulation intermoléculaire qui augmentent la viscosité de la matrice. Ce phénomène a notamment été observé par *Choupin* [4] dans le cas du PEKK 6002 et par *Chan et al*. [5] dans le cas du PEEK. *Choupin* souligne effectivement qu'en utilisant les lois d'Ostwald-de Waele et de Cox-Merz, il est possible, dans le cas d'un régime newtonien, d'établir un lien entre la viscosité du polymère et le nombre de réticulations. Ce lien est défini suivant l'Equation 5-1. Plus le nombre de liaisons interplis augmente, plus la viscosité du polymère est importante. Une très forte augmentation de la viscosité du PEKK 6002 est observée par *Choupin* lorsque le polymère est maintenu plus de 4500s sous azote à 400 °C [4].

$$x = \frac{2}{3M_{w0}}\left(1 - \left(\frac{\eta_0}{|\eta^*|}\right)^{\frac{1}{3,4}}\right)$$ **Equation 5-1**

x : nombre de réticulation (mol/g)
$M_{w0}$ : masse molaire moyenne en masse initiale du polymère (g/mol)
$\eta_0$ : viscosité pour un cisaillement nul
$\eta^*$ : viscosité complexe dans le cas d'un fluide newtonien

Les essais de squeeze flow, menés ici, sont réalisés pour des temps du même ordre de grandeur et sous air, ce qui accentue les conditions d'oxydation. Le changement de viscosité observé à 370 °C et 380 °C peut donc être la conséquence d'une dégradation de la matrice. Enfin la Figure 5-4 présente les résultats des mêmes essais, dans le cas du matériau A. On observe une allure similaire de la déformation au cours du temps : déformation importante sur les temps courts, puis présence d'une valeur asymptote. Tout comme pour le matériau B, on observe une déformation maximale dans le cas de l'essai à 360 °C. La matrice étant similaire dans les deux pré-imprégnés, on peut également attribuer ce comportement à une réticulation intermoléculaire de la matrice. Par ailleurs, on observe que pour une même température de maintien, les déformations sont plus élevées dans le cas du matériau B que dans celui du matériau A. Exceptée une viscosité potentiellement variable entre les deux matériaux, les principales différences entre ces deux pré-imprégnés sont les zones riches en matrice et la présence de porosité intrapli dans le cas du matériau B. Ces deux caractéristiques pourraient expliquer une déformation plus importante de ce matériau en compression. En effet, cet écart de déformation peut être dû à un glissement interpli dans la direction transverse aux fibres au niveau des zones riches en matrice. Mais il peut également être lié à une évacuation des porosités présentes au sein de la matrice. La possible existence de ces événements rend d'autant plus difficile l'identification d'une loi de comportement dans le cas du matériau B et peut entrainer des erreurs dans l'identification des paramètres de la loi de comportement rhéologique du matériau. Pour vérifier ces hypothèses, il serait intéressant de réaliser des mesures de densité sur le matériau B avant et après compression.

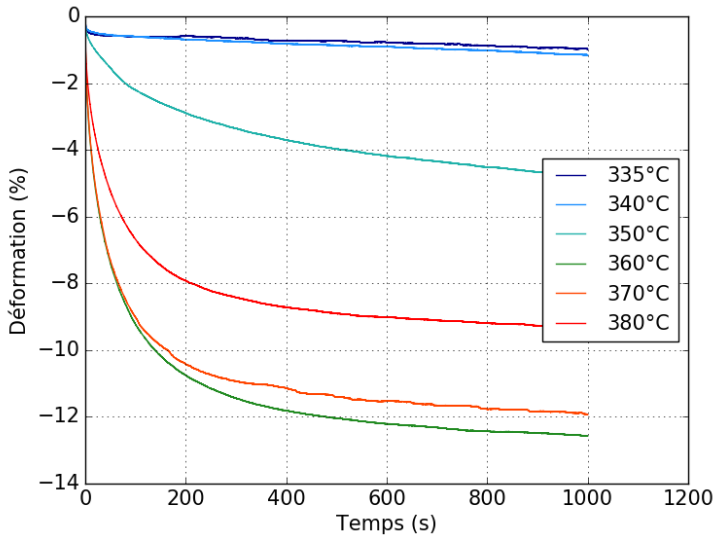
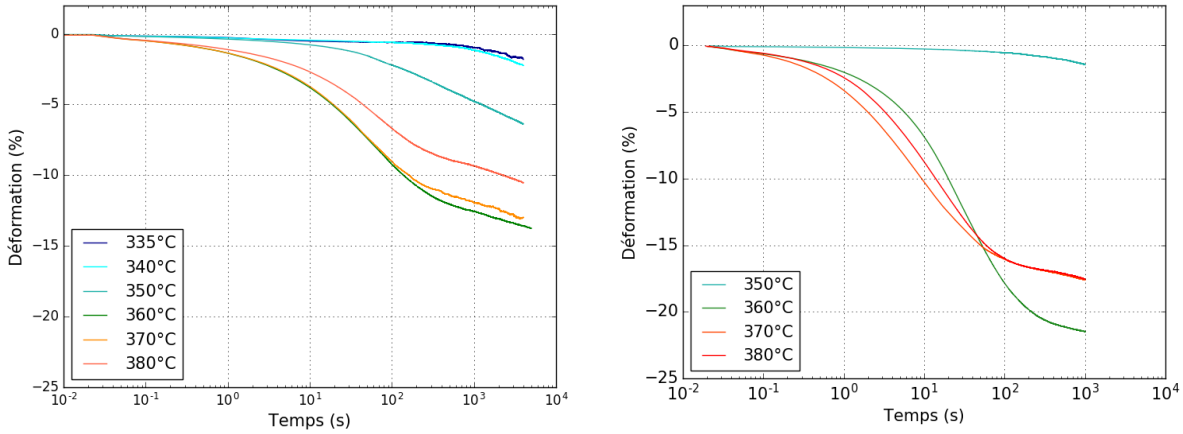



**Figure 5-4 : Evolution de la déformation dans la direction de l'épaisseur pour le matériau A soumis à un essai de compression**

La Figure 5-5 présente ces mêmes résultats des essais de squeeze flow (présentés en Figure 5-3 et Figure 5-4) mais en utilisant une échelle logarithmique pour le temps. Pour les températures supérieures ou égales à 360 °C, on observe deux phases dans l'évolution de l'épaisseur correspondant à deux comportements différents du matériau. On associe la première phase à l'écoulement du matériau et la seconde phase au phénomène de verrouillage décrit par *Barnes*.

Lors de cette étape, la viscosité du matériau augmente très fortement et la loi de comportement rhéologique est modifiée.




**a) Matériau A** **b) Matériau B**

**Figure 5-5 : Evolution en échelle logarithmique de la déformation dans la direction de l'épaisseur pour les deux matériaux soumis à un essai de compression à force constante (contrainte initiale de 1 bar)**

Par ailleurs, pour les températures inférieures à 360 °C, on n'observe pas cette seconde phase. On peut donc supposer que pour des pressions faibles (< 1 bar), le temps caractéristique, au bout duquel le comportement du matériau est modifié, est bien supérieur au temps d'essai. Pour cette raison, de mêmes essais sont effectués, sur le matériau A, à ces températures en appliquant une force de déformation constante équivalente à 9-10 bar. Les résultats obtenus dans ces conditions d'essais sont présentés en Figure 5-6. On constate que pour de telles pressions, il est possible d'identifier les deux phases de comportement du stratifié, comme en Figure 5-5.

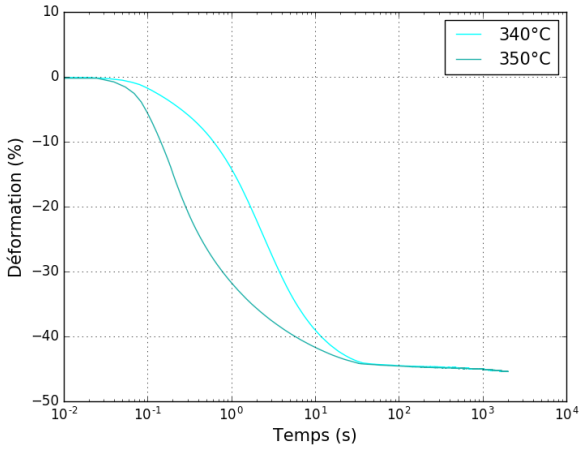



**Figure 5-6 : Evolution de la déformation en épaisseur pour le matériau A soumis à un essai de compression à P ϵ [9 ; 10] bar**

À partir de ces observations on identifie les temps caractéristiques de transition entre les deux comportements du matériau suivant la Figure 5-7. Ces temps caractéristiques sont présentés en Tableau 5-1. Par cette méthode, on constate que les temps sont plus courts dans le cas du matériau B quelque soit la température. Ces valeurs plus courtes peuvent, notamment, expliquer des valeurs de déformation plus importantes pour ce matériau, et résulter des couches de matrice interpli et de la porosité intrapli.

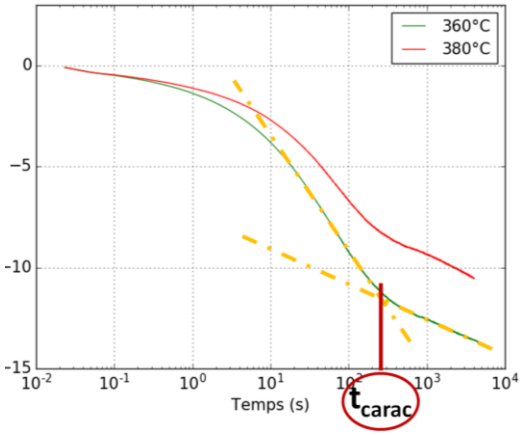



**Figure 5-7 : Méthode d'estimation du temps de transition entre les deux comportements du stratifié lors d'un essai de type "squeeze flow**

| | **340 °C 10 bar** | **350 °C 10 bar** | **360 °C 1 bar** | **370 °C 1 bar** | **380 °C 1 bar** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Matériau A** | 12 s | 2 s | 250 s | 200 s | 210 s |
| **Matériau B** | X | X | 200 s | 55 s | 75 s |

**Tableau 5-1 : Valeurs estimées des temps caractéristiques de transition entre les deux comportements du matériau pour les deux pré-imprégnés**

### A.3) Conclusion

Les essais de type « squeeze flow » permettent de suivre les variations d'épaisseur d'un stratifié au cours d'un essai de compression, ici à force constante. Cette méthode nous permet donc d'étudier la viscosité transverse du stratifié. Les résultats obtenus nous permettent de supposer que les deux matériaux ont un comportement rhéologique similaire qui se décompose en deux phases. Tout d'abord une phase d'écoulement sur des temps très courts, puis une phase avec une asymptote en déformation, associée au principe de verrouillage provoqué par le réseau fibreux. On a alors proposé de définir un temps caractéristique du matériau pour chaque température correspondant à un temps de transition entre ces deux comportements. On souhaite dans un second temps décrire le comportement du matériau lors de la première phase d'écoulement.

## B) Identification d'une loi de comportement

Dans le Chapitre 1, différentes lois d'écoulement de composites ont été présentées. L'utilisation de ces lois est discutée dans ce paragraphe pour décrire le comportement rhéologique des deux composites dans le cas d'un essai de type « squeeze flow ». On ne s'intéressera, dans ce paragraphe, qu'aux temps inférieurs aux temps de transition définis précédemment.

### B.1) Cas d'un fluide newtonien

Dans le cas d'un essai de « squeeze flow » sur un stratifié unidirectionnel, on définit les paramètres géométriques et les conditions de compression suivant la Figure 5-8. La largeur de l'échantillon (W) correspond à sa dimension dans la direction transverse et la longueur ($D_0$) à la direction longitudinale. Pour rappel, l'essai est réalisé à force constante.

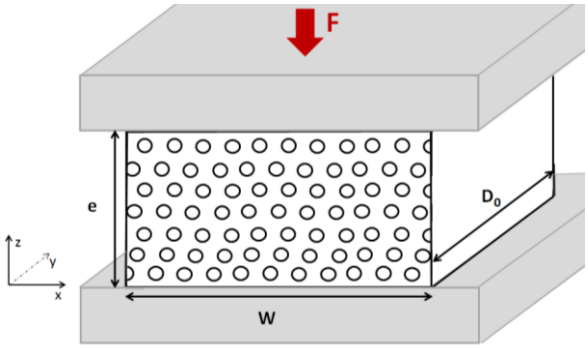



**Figure 5-8 : Schéma d'un essai de "squeeze flow"**

Dans le cas d'un fluide newtonien, une relation entre l'épaisseur finale du stratifié et la viscosité de l'ensemble fibres/matrice (cf. Equation 5-2) a déjà été proposée dans la littérature [6]–[8]. Cette relation n'est valable que sous certaines conditions. Tout d'abord, on suppose qu'il n'y a aucun glissement aux interfaces entre l'échantillon et les plateaux de compression. Une telle hypothèse peut être faite dans le cas, où les dimensions planaires sont très grandes par rapport à l'épaisseur du stratifié. Par ailleurs, pour pouvoir appliquer cette relation entre viscosité et force, on doit supposer que la fraction volumique des fibres est constante et que le matériau est incompressible, i.e. qu'il ne comprend pas de porosité. Dans notre cas, cette hypothèse d'incompressibilité est valide dans le cas du matériau A, mais n'est pas vérifiée dans le cas du matériau B qui comprend des porosités intralaminaires. Malgré ces écarts entre les hypothèses et les conditions d'essais, on cherche dans un premier temps à estimer la viscosité du composite à partir de l'Equation 5-2. La Figure 5-9 présente l'estimation de la viscosité obtenue par cette méthode et en considérant différents temps de compression. D'après cette étude, on remarque un minimum de viscosité à 360 °C quelque soit le temps considéré. Ce résultat est en accord avec les suivis de déformation présentés en Figure 5-3 et Figure 5-4. Par ailleurs, la valeur de viscosité du PEKK/fibres de carbone estimée par cette méthode est comprise entre $8{,}5.10^5$ Pa.s et $8{,}0.10^6$ P.as Ce résultat est en accord avec la littérature et les valeurs de viscosité du mélange PEEK/fibres de carbone à 360 °C ($\eta_0 = 2{,}5.10^6$ Pa.s) estimées par *Shuler et Advani* [9], [10] (cf. Chapitre 1).

$$\eta = \frac{5}{8}\frac{Ft}{D_0 {W_0}^3}\frac{{e_0}^2 {e_f}^5}{{e_0}^5 - {e_f}^5}$$ **Equation 5-2**

F : force appliquée (N)
t : temps d'application (s)
$D_0$ : longueur initiale de l'échantillon (m)
$W_0$ : largeur initiale de l'échantillon (m)
$e_0$ : épaisseur initiale de l'échantillon (m)
$e_f$ : épaisseur finale de l'échantillon (m)

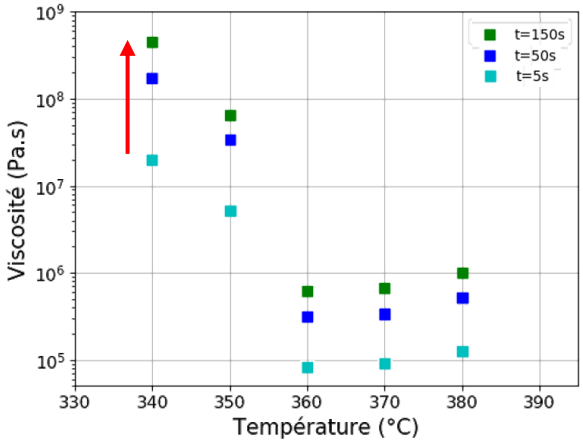



**Figure 5-9 : Influence du temps sélectionné sur l'estimation de la viscosité dans le cas du matériau A (contrainte initiale de 1 bar)**

La Figure 5-9 souligne également la forte influence du temps caractéristique sélectionné pour estimer la viscosité transverse du composite. Plus le temps sélectionné est important, plus la viscosité estimée du matériau est élevée. Il est donc nécessaire de définir correctement le temps d'étude, qui dépend, par ailleurs, de la température à laquelle on se place. On choisit donc de définir la viscosité à partir des temps de transition de comportement du matériau définis au Tableau 5-1. Les viscosités obtenues pour ces temps de transition sont présentées en Figure 5-10. Par cette méthode, on observe que, malgré des temps de transition très différents, les viscosités des deux matériaux sont du même ordre de grandeur. En revanche, on constate que le minimum de viscosité n'est plus obtenu à 360 °C mais à 370 °C. Ce changement de minimum est lié au fait que les temps sélectionnés ne sont plus identiques pour toutes les températures, et les temps de transition identifiés précédemment sont plus importants à 360 °C.

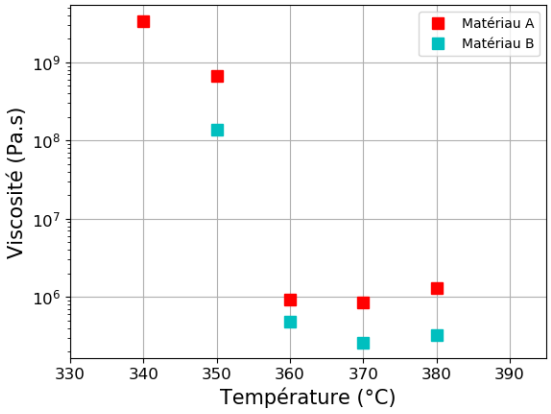



**Figure 5-10 : Estimation de l'ordre de grandeur de viscosité en fonction de la température pour les matériaux A et B associés à des fluides newtonien (contrainte initiale de 1 bar)**

Les premiers résultats, présentés ci-dessus, soulignent la forte dépendance de l'estimation de viscosité aux temps d'essai. On évalue alors le taux de cisaillement obtenu expérimentalement en fonction du temps. Pour cela, on applique une loi de conservation de la masse (cf. Equation 5-3) afin de connaitre la largeur de l'échantillon à tout instant. On estime ensuite la vitesse globale de déformation dans la direction de la largeur pour chaque intervalle de temps (cf.

Equation 5-4). À partir de cette dernière équation, on définit le taux de cisaillement moyenné sur l'échantillon suivant l'Equation 5-5.

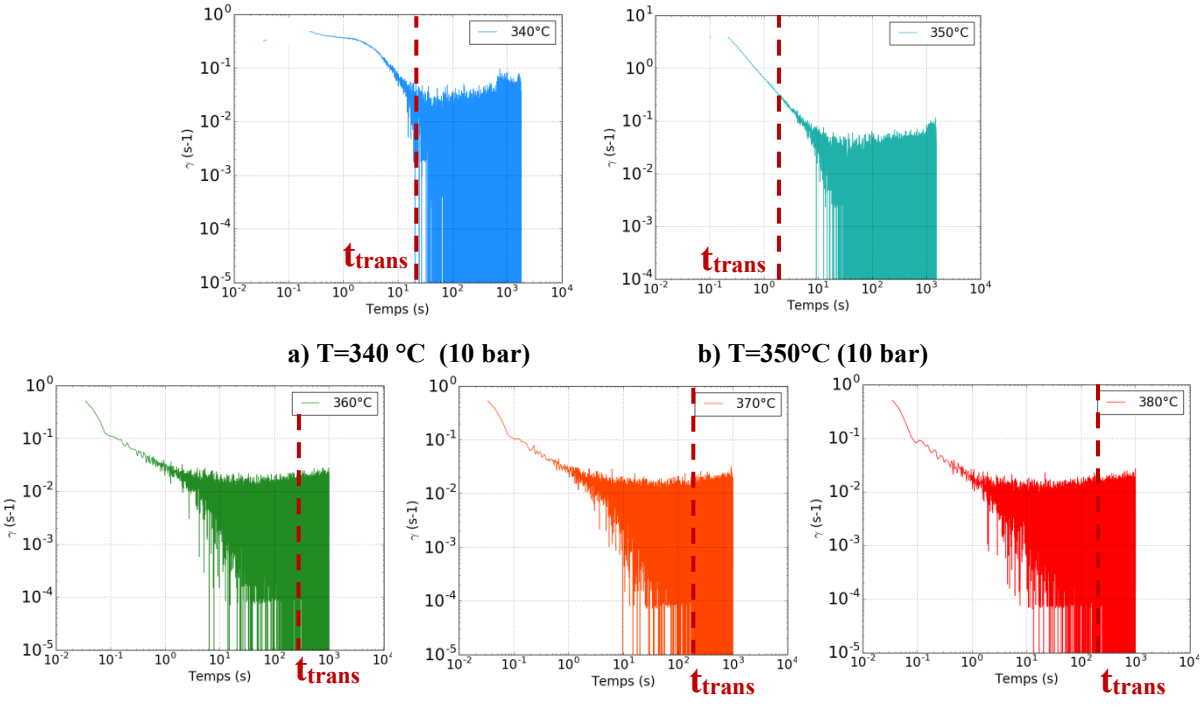
$$e_0 W_0 = e_i W_i \qquad \textbf{Equation 5-3}$$

$$v_{x-moy} = \frac{W_{i+1} - W_i}{dt} = \frac{e_0 W_0}{e_i e_{i+1}} \frac{e_i - e_{i+1}}{dt} \qquad \textbf{Equation 5-4}$$

$$\dot{\gamma_{moy}} = \frac{v_{x-moy}}{e} = \frac{e_0 W_0}{{e_i}^2 e_{i+1}} \frac{e_i - e_{i+1}}{dt} \qquad \textbf{Equation 5-5}$$

$W_i$ : largeur de l'échantillon à l'instant i (m)
$v_{x\text{-}moy}$ : vitesse de déformation moyenné sur l'échantillon dans la direction transverse (m/s)
$\dot{\gamma_{moy}}$ : taux de cisaillement moyenné sur l'échantillon ($s^{-1}$)
$e_i$ épaisseur de l'échantillon à l'instant i (m)
dt : intervalle de temps (s)

La Figure 5-11 présente donc le taux de cisaillement moyenné sur l'échantillon, en fonction du temps pour le matériau A et aux différentes températures d'essai. On observe que la valeur du taux de cisaillement varie fortement au cours de l'essai et qu'elle est très dispersée après une vingtaine de secondes, quelque soit la température. De plus, l'ordre de grandeur du taux de cisaillement est identique pour toutes les températures et pour les deux pressions d'essais : il est largement inférieur à 10 $s^{-1}$, et le signal est très bruité en-dessous de 0,01 $s^{-1}$. On constate, par ailleurs, que dans le cas d'une contrainte initiale faible (1 bar), la valeur du taux de cisaillement est déjà très bruitée aux temps de transition définis précédemment. Cette étude souligne la forte évolution du taux de cisaillement au cours du temps, et explique donc les variations de viscosité en fonction du temps d'étude choisi (cf. Figure 5-9).




a) T=340 °C (10 bar) b) T=350°C (10 bar)

a) T= 360 °C (1 bar) b) T=370 °C (1 bar) c) T=380 °C (1 bar)

**Figure 5-11 : Evaluation expérimentale du taux de cisaillement lors des essais de squeeze flow sur le matériau A**

Pour cette raison, on cherche à enrichir l'étude du comportement rhéologique du matériau en associant le stratifié à un fluide non-newtonien.

### B.2) Cas d'un fluide non newtonien

Une présentation des différentes lois existantes pour modéliser le comportement d'un fluide non-newtonien a été réalisée dans le Chapitre 1. Dans la majeure partie des cas, une loi de type Carreau simplifiée (cf. Equation 5-6) est employée pour décrire le comportement d'un composite. Dans ce paragraphe, on se propose donc d'étudier la capacité d'une loi de Carreau à modéliser le comportement d'un essai de type « squeeze flow » d'un composite unidirectionnel quand on se place en conditions de basse pression.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2}$$ **Equation 5-6**

$\dot{\gamma}$ : taux de cisaillement ($s^{-1}$)
$\lambda$ : temps de relaxation du matériau (s)
n : indice d'écoulement (<1, cas d'un fluide rhéofluidifiant)

Afin de décrire l'évolution en épaisseur du matériau, au cours de l'essai, par une loi de Carreau, on applique la méthode de résolution employée par *Shuler et Advani* [9] et également utilisée par *Levy* [8]. On décompose l'échantillon en intervalles dx et dy (cf. Figure 5-12). En raison du caractère fortement anisotrope d'un composite unidirectionnel, on considère que la vitesse de déformation dans la direction des fibres ($v_y$) est nulle. Par ailleurs, on néglige le gradient de pression dans la direction de l'épaisseur, en raison de sa faible valeur en comparaison des dimensions de surface de l'échantillon. Enfin pour simplifier le modèle, on ne considère qu'un quart du stratifié, et on applique des conditions de symétrie (cf. Figure 5-12). À partir de ces hypothèses, on définit le comportement du composite, en chaque point de la grille de discrétisation, par une équation de Stokes simplifiée définie par l'Equation 5-7. La pression en x est définie suivant l'Equation 5-8. En raison des conditions de symétrie, on applique l'Equation 5-9 et l'Equation 5-10 respectivement en z =0 et x=0. De plus, on applique une condition de non-glissement à l'interface plateau supérieur - échantillon. La vitesse de déformation de l'échantillon en z=h/2 est donc nulle (cf. Equation 5-11). Enfin on applique une loi de conservation de la masse (cf. Equation 5-12), afin de déterminer la vitesse de déformation selon z. On considère 20 éléments suivant x et 16 suivant z.

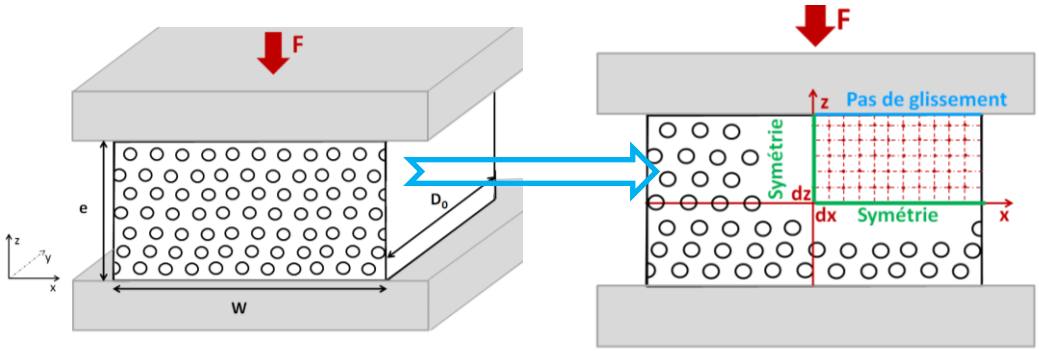



**Figure 5-12 : Schéma de discrétisation de l'échantillon pour la simulation de l'essai squeeze flow**

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \eta_0 \left([1 + \left(\lambda \frac{\partial v_x}{\partial z}\right)^2 ]^{\frac{n-1}{2}}\right) \frac{\partial^2 v_x(x,z)}{\partial z^2}$$ **Equation 5-7**

$$F = 2D_0 \int_0^{W/2} P(x).dx$$ **Equation 5-8**

$$\frac{\partial v_x(x,z)}{\partial z} = 0 \quad en \quad z = 0$$ **Equation 5-9**

$$\frac{\partial v_x(x,z)}{\partial x} = 0 \quad en \quad x = 0$$ **Equation 5-10**

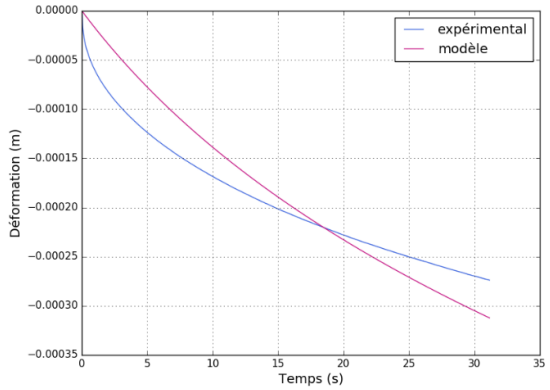
$$v_x(x,z) = 0 \quad en \quad z = \frac{e(t)}{2}$$ **Equation 5-11**

$$\int_0^{W/2} v_z.dx = \int_0^{e/2} v_x(x,z).dz$$ **Equation 5-12**

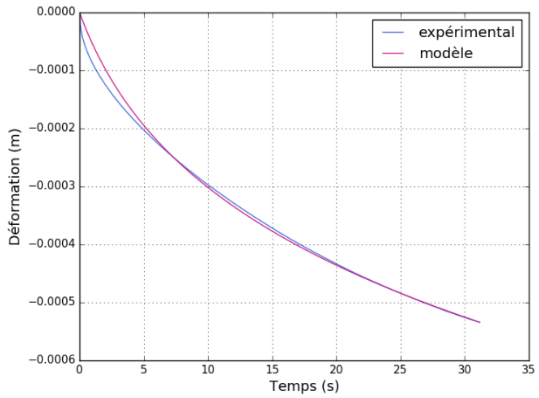
$V_x(x, z)$ : vitesse de déformation de l'échantillon suivant x à l'instant t (m/s)
P(x) : pression évaluée en x à l'instant t(Pa)
e : épaisseur du stratifié à l'instant t (m)
$D_0$ : longueur de l'échantillon (m)
W : largeur du stratifié à l'instant t (m)

L'ensemble des paramètres défini par les Equation 5-7 à Equation 5-12 est déterminé à chaque pas de temps, que l'on considère équivalent au pas de temps expérimental. On obtient ainsi l'évolution de l'épaisseur tout au long de l'essai. Les paramètres de la loi de Carreau sont alors identifiés en minimisant l'écart quadratique entre les valeurs expérimentales et les prévisions du modèle. On impose des contraintes limites pour les valeurs des paramètres : $0<\eta_0$ ; $0<\lambda$ et $0{,}001<n<0{,}99$. Afin d'identifier les paramètres du modèle de Carreau, l'étude doit être menée sur des temps où le stratifié se comporte comme un fluide. On se place donc aux temps inférieurs aux temps caractéristiques présentés au Tableau 5-1.

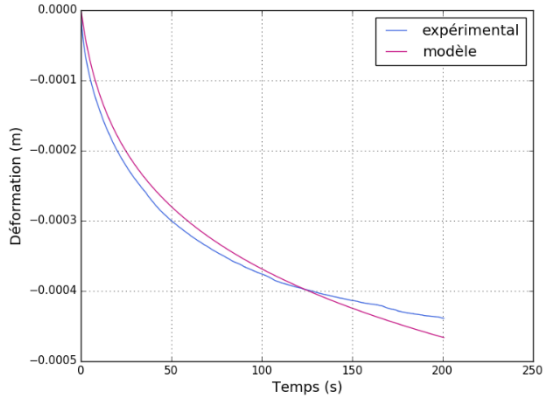
Les éléments de la Figure 5-13 présentent les écarts observés entre l'estimation de déformation évaluée par une loi de Carreau et la déformation mesurée lors des essais de squeeze flow pour différentes températures. Le Tableau 5-2 présente, lui, les valeurs du modèle de Carreau identifiées pour les deux matériaux en fonction de la température. Différents temps inférieurs aux temps de transitions ont été testés pour définir les paramètres de la loi de Carreau. Dans tous les cas, les valeurs des paramètres sont du même ordre de grandeur.



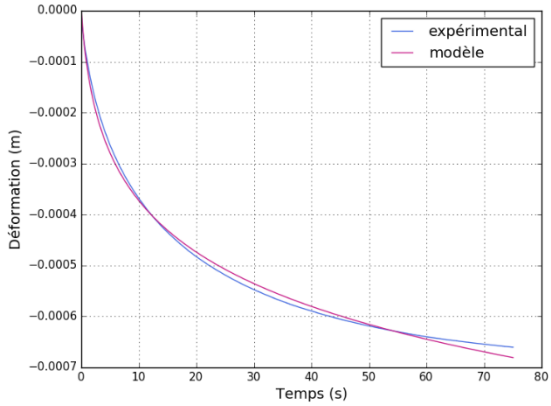

**a) Matériau A à 360 °C**




**a) Matériau B à 360 °C**




**c) Matériau A à 370 °C**




**d) Matériau B à 370 °C**

**Figure 5-13 : Comparaison entre le modèle et les données expérimentales**

On constate de plus grands écarts entre le modèle et les valeurs expérimentales dans le cas du matériau A, par rapport au matériau B pour les températures à 360 °C et 380 °C.

Par ailleurs, les valeurs des paramètres obtenues par cette méthode sont très éloignées de celles présentes dans la littérature aussi bien concernant les temps (λ) que l'indice d'écoulement (n). De plus, les valeurs de viscosité à cisaillement nul ($\eta_0$) sont très élevées et l'évolution de ces valeurs ne peut être corrélée à l'évolution de la température. En revanche, l'ordre de grandeur de ces paramètres est semblable pour les deux matériaux.

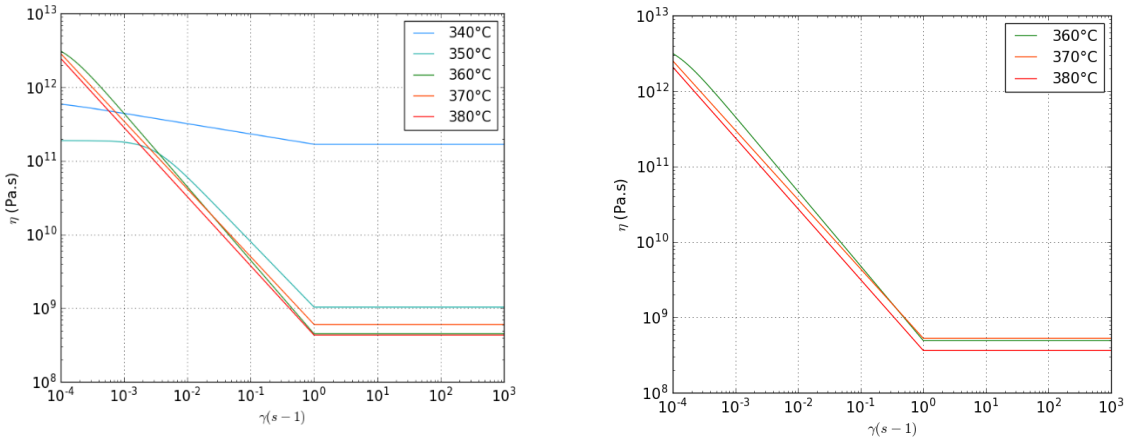
De nombreux facteurs peuvent expliquer ces différences avec la littérature, et notamment la valeur de contrainte imposée. En effet, d'importants écarts sont observés dans le cas des essais menés à 1 bar. Or, dans la littérature, les essais sont réalisés à des contraintes plus élevées. *Levy* [8] impose, par exemple, une contrainte initiale qui varie entre 4 et 40 bar. Dans ses travaux, c'est dans le cas des contraintes les plus élevées que la loi de Carreau permet de mieux prédire les valeurs expérimentales. Ainsi les conditions de faibles contraintes, sélectionnées ici pour représenter les conditions d'élaboration en basse pression, peuvent être à l'origine des différences de grandeur des paramètres. De plus, d'importantes hypothèses sont faites lors de la construction du modèle et ne sont pas forcément vérifiées lors des essais. Tout d'abord, on fait une hypothèse de non glissement, à chaque pas de temps, à l'interface plateau-échantillon. Cette hypothèse ne traduit sûrement la réalité de l'essai.

| | | **$\eta_0$ (Pa.s)** | **λ (s)** | **n** |
|---|---|---|---|---|
| **340°C (10 bar)** | **Matériau A** | $6{,}26.10^6$ | 11882 | 0,86 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **350°C (10 bar)** | **Matériau A** | $1{,}89.10^{6}$ | 347 | 0,11 |
| **360 °C (1bar)** | **Matériau A** | $5{,}10.10^{7}$ | 9102 | 0,001 |
| | **Matériau B** | $5{,}10.10^{7}$ | 12848 | 0,012 |
| **370 °C (1bar)** | **Matériau A** | $1{,}78.10^{9}$ | $9{,}00.10^{5}$ | 0,0014 |
| | **Matériau B** | $1{,}83.10^{9}$ | $1{,}05.10^{6}$ | 0,042 |
| **380 °C (1bar)** | **Matériau A** | $1{,}29.10^{9}$ | $6{,}67.10^{5}$ | 0,013 |
| | **Matériau B** | $1{,}84.10^{9}$ | $1{,}22.10^{6}$ | 0,077 |

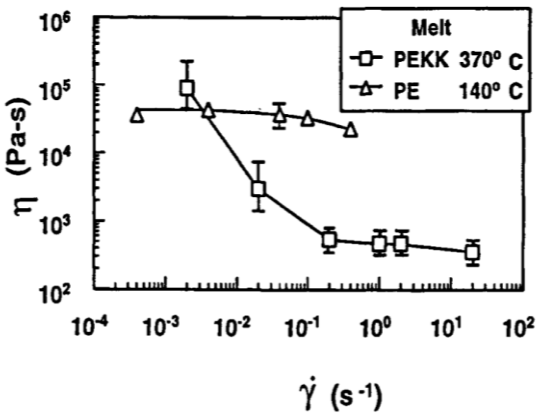
**Tableau 5-2 : Estimation des paramètres de Carreau aux temps caractéristiques**

Par ailleurs, on néglige le gradient de pression à travers l'épaisseur car les dimensions de surface sont considérées comme très grandes par rapport à l'épaisseur. Pour rappel, les dimensions des éprouvettes utilisées pour ces essais sont 4,4 x 15,0 x 15,0 $mm^3$. Cette hypothèse est donc très forte par rapport aux conditions d'essai et peut, en partie, expliquer les écarts observés.
La Figure 5-14 présente l'évolution de la viscosité, estimée à partir des paramètres de Carreau, en fonction du taux de cisaillement et pour différentes températures. On observe, par cette représentation, que la viscosité du matériau diminue bien avec la température dans le cas des essais réalisés à 1 bar. Le palier de viscosité pour un taux de cisaillement supérieur à 1 $s^{-1}$ peut s'expliquer par les conditions d'essais. En effet la Figure 5-11 montre que les taux de cisaillement, mesurés lors des essais, sont inférieurs à 1 $s^{-1}$. Ce palier correspond cependant également au plateau à viscosité infinie observé dans le cas du PEKK à 370 °C par *Siginer* [11] mais aussi dans le cas du PEKK 6002 par *Choupin* [4] *(*cf. Figure 5-15). L'allure de la courbe de viscosité obtenue est donc en accord avec la littérature.

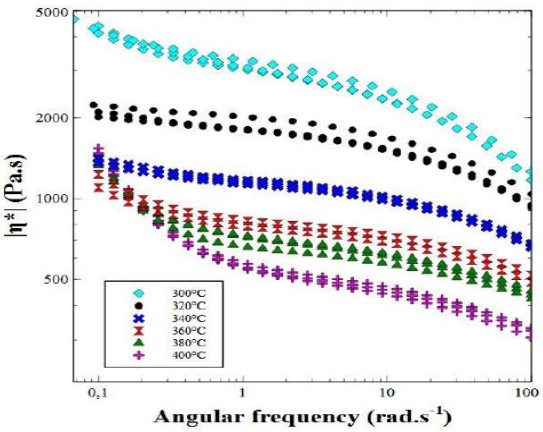



**a) Matériau A** **b) Matériau B**

**Figure 5-14 : Evaluation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement par une loi de Carreau**




**a) Estimation de la viscosité du PEKK par Siginer** [11]




**b) Estimation de la viscosité du PEKK 6002 par Choupin** [4]

**Figure 5-15 : Evaluation de la viscosité du PEKK en fonction du taux de cisaillement dans la littérature**

### B.3) Conclusion

Dans ce paragraphe, on s'est intéressée à la modélisation du comportement rhéologique d'un composite à fibres longues unidirectionnelles en conditions de basse pression. Les essais menés ont souligné la dépendance de la viscosité au taux de cisaillement. Pour cette raison, il est donc nécessaire d'utiliser une loi non-newtonienne afin de décrire le comportement de ce type de composites. Les essais menés ont aussi montré les limites de l'utilisation d'une loi de Carreau pour décrire la déformation d'un stratifié soumis à une faible contrainte. En effet, les faibles valeurs de l'indice de cisaillement obtenues traduisent une faible dépendance au cisaillement. Il serait donc intéressant de faire des essais complémentaires à faibles contraintes sur d'autres matériaux, pour étudier la variation de l'indice d'écoulement en fonction du taux de cisaillement.
Les paramètres identifiés de la loi de Carreau sont à présent utilisés pour déterminer le temps de mise en contact des plis à des températures supérieures à la température de fusion.

## C) Etude de la déformation de rugosité

Dans cette partie, nous cherchons à évaluer l'évolution du degré de contact intime au-dessus de la température de fusion, i.e. lorsque le matériau est considéré comme un fluide. On utilise les résultats des essais de « squeeze flow » pour décrire la mise en contact des plis. Pour la modélisation du contact intime par une approche mécanique, réalisée au Chapitre 4, la rugosité sélectionnée est de forme trapézoïdale. Cette géométrie est effectivement proche de la réalité. Cependant cette géométrie ne permet pas d'avoir une solution analytique pour l'écoulement. On simplifie donc la géométrie de la rugosité, en considérant une géométrie rectangulaire identique à celle proposée par *Lee et Springer* [12] (cf. Figure 5-16).

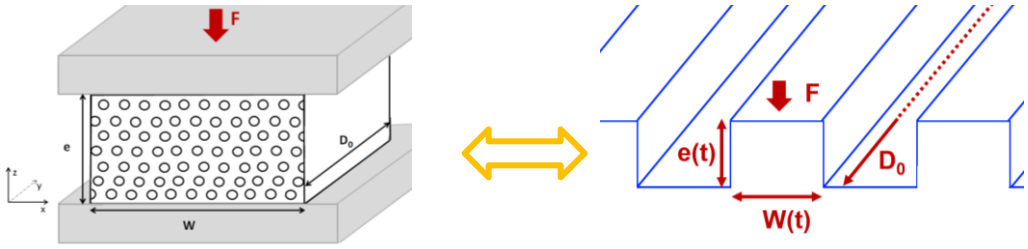
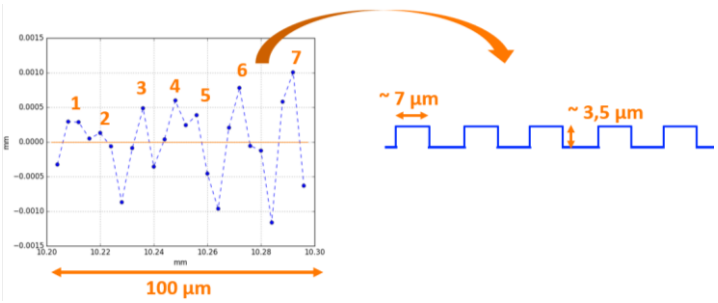
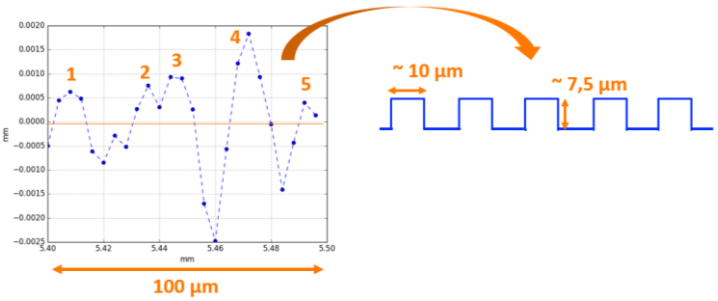



**Figure 5-16 : Mise en parallèle de l'essai squeeze flow et du modèle de mise en contact des plis**

D'après l'étude de rugosité menée au Chapitre 2, on définit les paramètres géométriques du modèle de mise en contact, selon la Figure 5-17. On suppose que la déformation de la rugosité peut être représentée de la même façon que la déformation de l'échantillon. On fait donc l'hypothèse d'une seule échelle. On considère que la viscosité des rugosités peut être décrite par une loi de Carreau dont les paramètres correspondent à ceux identifiés au paragraphe précédent. On se place dans les conditions de consolidations sur plateau chauffant. On suppose que la longueur hors-plan de l'aspérité est donc égale à la longueur du stratifié soit 60 mm. Par ailleurs, on considère qu'on applique une force équivalente à une pression de 1 bar.




**a) Matériau A**




**b) Matériau B**

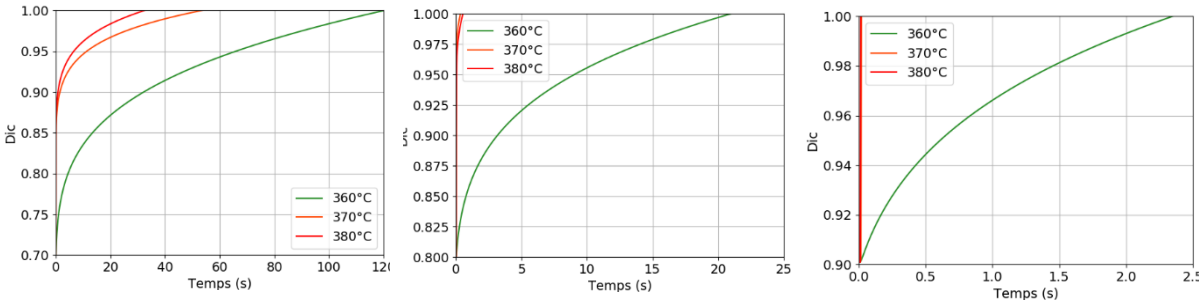
**Figure 5-17 : Identification des paramètres géométriques de rugosité**

D'après l'étude thermique de la mise en contact des plis réalisée au Chapitre 3, le degré de contact intime après Tg est compris entre 0,7 et 0,9. En utilisant la méthode de modélisation de l'écoulement présentée précédemment, on estime l'évolution de la largeur de l'aspérité (W) au cours du temps. À partir de ces données, on obtient l'évolution du degré de contact intime en fonction du temps pour différentes températures suivant l'Equation 5-13. Ces résultats sont présentés, pour différents degrés de contact intime initial, en Figure 5-18. On constate que le temps pour obtenir un contact parfait dépend très fortement du degré initial de contact considéré. Par ailleurs, on remarque que le temps de mise en contact est toujours bien plus long à 360 °C qu'à 370 °C ou 380 °C. Mais dans tous les cas, un contact parfait est obtenu aux interplis pour des temps inférieurs à 2 min. En théorie, on peut donc considérer qu'un temps de

palier de 15 min lors de l'élaboration est largement suffisant pour obtenir un stratifié correctement consolidé. On discutera plus largement de l'influence de ces temps caractéristiques au chapitre suivant. Cependant, il est tout de même important de noter que ces temps peuvent sous-estimer le temps réel de mise en contact en raison, notamment, des conditions expérimentales de l'essai. En effet, le matériau est maintenu une quinzaine de minutes à la température d'étude avant d'être soumis à l'essai de compression. Le suivi d'écoulement ne prend donc pas en compte les inhomogénéités de température qui peuvent être présentes au cours de l'élaboration. De même, les temps de fusion des cristaux préexistants ne sont pas intégrés dans ces estimations de temps caractéristiques.

$$D_{ic} = \frac{W(t)}{W(t) + \frac{B(t)}{2}}$$ **Equation 5-13**

B(t) : distance entre deux aspérités (m)




**a) $D_{ic0}$ = 0,7** **b) $D_{ic0}$ = 0,8** **c) $D_{ic0}$ = 0,9**

**Figure 5-18 : Evolution du degré de contact intime au cours du temps pour le matériau A**

La Figure 5-19 présente l'évolution de l'épaisseur des rugosités au cours du temps pour les différentes températures. Ce modèle prédit une diminution d'épaisseur d'environ 0,9 µm de l'aspérité à 360 °C en moins de 30 s. Cet ordre de grandeur est en accord avec les valeurs de suivi d'épaisseur réalisées au chapitre précédent et qui enregistre une déformation d'une quarantaine de microns sur l'ensemble du stratifié lors de l'écoulement.

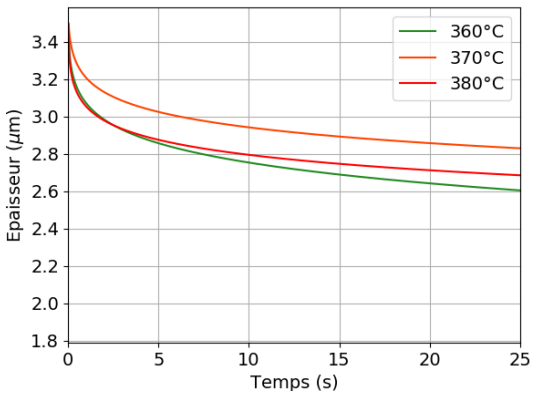



**Figure 5-19 : Evaluation de la variation d'épaisseur de l'aspérité causée par l'écoulement du composite**

## Conclusion

Dans un premier temps, ce chapitre souligne la difficulté à définir le comportement rhéologique d'un composite unidirectionnel. Tout d'abord d'un point de vue expérimental, peu de méthodes sont développées pour mesurer la viscosité. L'un des essais classiques est l'essai de type « squeeze flow », mais il ne permet d'étudier que la viscosité transverse du composite. L'interprétation des résultats obtenus par cette méthode est très difficile en raison des nombreuses hypothèses effectuées au cours de cet essai, notamment en termes d'interaction plateau – échantillon ou en termes de définition des temps caractéristiques. Les résultats de ces essais soulignent, en plus, un changement de comportement du composite lors de son écoulement. Cette modification peut s'expliquer par l'enchevêtrement des fibres qui constitue une valeur seuil de déformation. Par ailleurs, on observe une dépendance de la viscosité au taux de cisaillement, ce qui souligne l'impossibilité de décrire le comportement du composite par un fluide newtonien. On propose ainsi une description du comportement du composite par une loi de Carreau. L'identification des paramètres de cette loi est d'autant plus difficile en raison des conditions de basse pression imposées. Ce chapitre met donc en avant la forte influence de la contrainte de déformation, lors d'un essai de squeeze flow, sur les valeurs des paramètres de la loi de Carreau. L'étude du comportement rhéologique nous permet d'identifier le temps caractéristique d'écoulement de l'ensemble fibres/matrice. On montre ainsi que le temps d'obtention d'un contact parfait est très dépendant de la valeur initiale du contact intime. Dans tous les cas, en partant d'un degré de contact après Tg proche de celui estimé au Chapitre 3, l'obtention d'un contact parfait est possible pour des temps inférieurs à 2 min. La définition de cet ordre de grandeur nous permet, notamment, de proposer une réduction du temps de palier lors de la consolidation. De même, l'ensemble des travaux présentés jusqu'ici nous ont permis de mieux comprendre les phénomènes de consolidation interpli. On se propose donc d'utiliser ces résultats pour proposer des pistes d'amélioration de l'élaboration sous vide.

## Bibliographie


[1] J.-F. Lamèthe, « Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins; application à la mise en oeuvre par soudure », Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 2005.

[2] J. A. Barnes et F. N. Cogswell, « Transverse flow processes in continuous fibre-reinforced thermoplastic composites », *Composites*, vol. 20, nº 1, p. 38‑42, janv. 1989.

[3] R. Balasubramanyam, R. S. Jones, et A. B. Wheeler, « Modelling transverse flows of reinforced thermoplastic materials », *Composites*, vol. 20, nº 1, p. 33‑37, janv. 1989.

[4] T. Choupin, « Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2017.

[5] C.-M. Chan et S. Venkatraman, « Crosslinking of poly(arylene ether ketone)s 1. Rheological behavior of the melt and mechanical properties of cured resin », *Journal of Applied Polymer Science*, 20-nov-1986. [En ligne]. Disponible sur: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1986.070320722. [Consulté le: 12-août-2019].

[6] H.-R. Lin et S. G. Advani, « Processing models and characterization of thermoplastic composite wound parts », *Polym. Compos.*, vol. 18, nº 3, p. 405‑411, juin 1997.

[7] M. A. Khan, P. Mitschang, et R. Schledjewski, « Identification of some optimal parameters to achieve higher laminate quality through tape placement process », *Adv. Polym. Technol.*, vol. 29, nº 2, p. 98‑111, juill. 2010.

[8] G.-P. Picher-Martel, A. Levy, et P. Hubert, « Compression molding of Carbon/Polyether ether ketone composites: Squeeze flow behavior of unidirectional and randomly oriented strands », *Polym. Compos.*, vol. 38, nº 9, p. 1828‑1837, sept. 2017.

[9] S. F. Shuler et S. G. Advani, « Transverse squeeze flow of concentrated aligned fibers in viscous fluids », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 65, nº 1, p. 47‑74, juill. 1996.

[10] S. G. Advani, E. M. Sozer, et E. M. Sozer, *Process Modeling in Composites Manufacturing*. CRC Press, 2002.

[11] D. A. Siginer, D. D. Kee, et R. P. Chhabra, *Advances in the Flow and Rheology of Non-Newtonian Fluids*. Elsevier, 1999.

[12] W. I. Lee et G. S. Springer, « A model of the manufacturing process of thermoplastic matrix composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 21, nº 11, p. 1017–1055, 1987.

# CHAPITRE 6 : PISTES D'AMELIORATION DE L'ELABORATION EN BASSE PRESSION

Les chapitres précédents de cette thèse étaient consacrés à l'étude des phénomènes de consolidation inter-pli : mise en contact des plis et écoulement de l'ensemble fibres/matrice. Cette amélioration de la compréhension des étapes physicochimiques de la consolidation d'un stratifié nous permet de proposer des pistes d'optimisation du procédé d'élaboration en basse pression. En effet, dans le milieu industriel, les consolidations sous vide sont encore peu utilisées et requièrent généralement des temps longs de consolidation (temps de palier supérieur ou égal à 45 min) et des conditions de températures élevées (entre 380 °C et 400 °C dans le cas du PEKK). Les améliorations proposées dans ce chapitre ont pour but de travailler à des conditions d'élaboration moins sévères et sur des temps réduits, tout en conservant une qualité de consolidation élevée des pièces composites. Ce critère de qualité est défini, ici, par différents paramètres : la résistance au cisaillement interlaminaire, la diffusivité thermique du matériau et le taux de porosités. Ce chapitre propose une modification de l'élaboration selon deux axes : dans un premier temps une optimisation des paramètres procédés et dans un second temps une optimisation des paramètres matériaux.

**A) Influence des paramètres procédés ..... 152**
A.1) Influence de la pression de tirage à vide ..... 152
A.2) Influence des conditions thermiques ..... 153
A.2.1) Influence du palier ..... 153
A.2.2) Influence de la vitesse de refroidissement ..... 163
A.3) Conclusion ..... 165
**B) Influence des paramètres matériau ..... 166**
B.1) Influence de la rugosité et de l'aspect de surface ..... 166
B.2) Influence du taux de porosité ..... 166
B.3) Influence du degré initial de cristallinité ..... 167
B.4) Conclusion ..... 168
**C) Conclusion ..... 169**
**Bibliographie ..... 170**

## A) Influence des paramètres procédés

Dans cette partie, on s'intéresse à l'influence du cycle d'élaboration sur les phénomènes de consolidation et sur la qualité finale du stratifié. En effet un matériau composite se caractérise par ses propriétés physico-chimiques et mécaniques, qui sont issues des propriétés des matériaux initiaux qui le constituent, mais aussi de la voie d'élaboration. L'étude des paramètres procédés sur la qualité de la consolidation interpli est évaluée par des mesures de conductivité thermique transverse du stratifié et par des essais mécaniques de type ILSS (cf. Chapitre 2). Cette méthode permet d'obtenir la résistance au cisaillement interlaminaire, qui est un critère fortement discriminant pour caractériser la qualité de la consolidation interpli. Les propositions d'amélioration du cycle d'élaboration sont issues d'une étude menée sur des stratifiés 16 plis unidirectionnels.

### A.1) Influence de la pression de tirage à vide

L'un des principaux objectifs de cette thèse est de réduire la pression de consolidation utilisée lors du cycle d'élaboration hors-autoclave. Dans ce but, des stratifiés sont élaborés sous différentes pressions de tirage à vide, en étuve, afin de s'affranchir au mieux des problématiques de gradient thermique. L'étude est menée sur le matériau A. Le cycle d'élaboration est présenté en Figure 6-1. Le cycle thermique n'est pas modifié entre deux élaborations pour lesquelles on fait varier la pression. Cette dernière est appliquée de manière constante durant toute la durée du cycle.

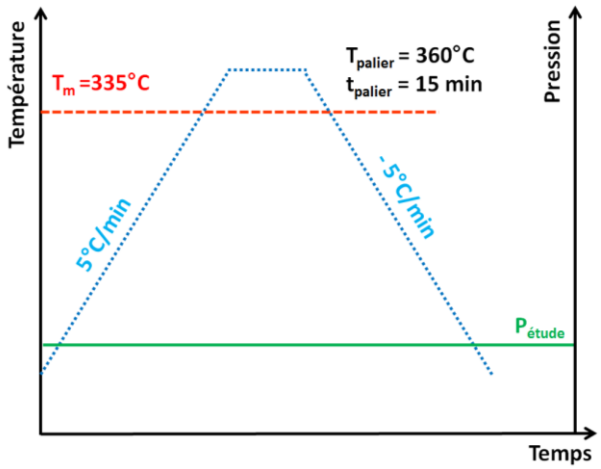



**Figure 6-1 : Cycle d'élaboration en étuve pour l'étude de la pression de compaction**

Différentes pressions entre 25 et 980 mbar sont étudiées. Les résultats des essais ILSS menés sur ces différents stratifiés sont présentés en Figure 6-2. Par cette étude, on constate que la pression de tirage à vide a un très fort impact sur la qualité de la consolidation interpli. En effet, la résistance au cisaillement interlaminaire évolue entre 35 MPa et 107 MPa sur la gamme de pression de compaction étudiée. Ces résultats soulignent également la possibilité d'obtenir une consolidation interpli semblables à celle de stratifiés consolidés sous presse (110 MPa) en appliquant des pressions de compaction inférieures à 1 bar. Un palier aux environs de 100 MPa est effectivement observé pour toute pression supérieure à 600 mbar. Cette étude permet donc

de souligner qu'il est possible de réduire les conditions en pression d'élaboration tout en ayant des pièces de bonne qualité.

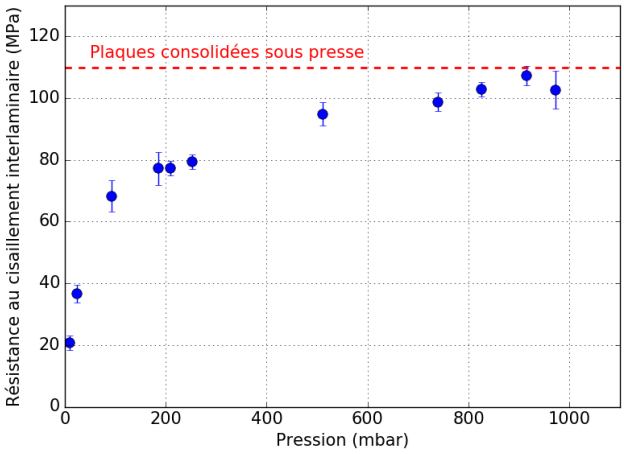



**Figure 6-2 : Influence de la pression de compaction sur la résistance au cisaillement interpli de stratifiés thermoplastiques**

## A.2) Influence des conditions thermiques

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude du cycle thermique et plus particulièrement aux phases de palier et de refroidissement (cf. Figure 6-3).

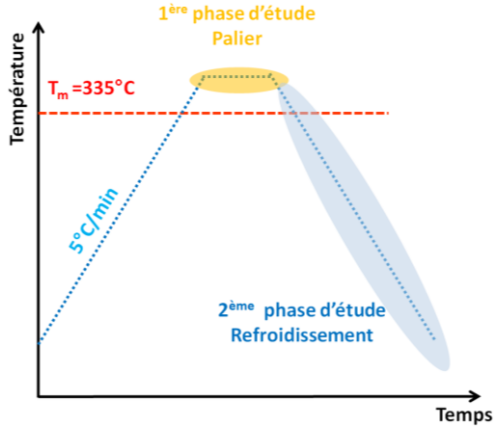



**Figure 6-3 : Phases d'étude de l'optimisation du cycle thermique**

### *A.2.1) Influence du palier*

Pour cette étude, l'élaboration est réalisée sur plateau chauffant avec une pression de compaction d'environ 995 mbar. D'après la Figure 6-2, les conditions de pression sont donc optimales pour favoriser la consolidation du stratifié. Le fait de travailler sur le plateau chauffant induit un gradient en température à travers l'épaisseur. La température imposée correspond donc à la température du pli inférieur et n'est pas la même en tout point du stratifié. Lors du cycle, le palier d'élaboration est défini par deux paramètres : sa température et sa durée.

### A.2.1.a) Etude préliminaire des conditions thermiques

Dans un premier temps, une évaluation du nombre de Biot et des temps caractéristiques de diffusion thermique dans nos conditions d'élaboration est menée. L'estimation de ces grandeurs permet de définir des conditions thermiques optimales pour l'élaboration sous bâche, indépendamment des dimensions géométriques du stratifié et du système de chauffe utilisé. Le nombre de Biot et le temps caractéristique de diffusion thermique sont explicités respectivement par l'**Error! Reference source not found.** 6-1 et l'Equation 6-2. Les grandeurs physiques et géométriques de ces équations sont notamment définies par la Figure 6-4.

$$Bi = \frac{h.e}{k_{z-comp}} \qquad \textbf{Equation 6-1}$$

$$t_{th} = \frac{e^2}{\delta} \qquad \textbf{Equation 6-2}$$

Bi : Nombre de Biot
h : coefficient de convection (W/m$^2$.K)
e : longueur caractéristique, ici l'épaisseur (m)

$k_{z\text{-comp}}$ : conductivité thermique transverse du composite (W/m.K)
$t_{th}$ : temps caractéristique thermique (s)
δ : diffusivité thermique (transverse) (m$^2$/s)

**Figure 6-4 : Schéma des paramètres thermiques intervenant dans la définition du nombre de Biot**

On cherche dans ce paragraphe à déterminer les paramètres optimaux du palier en température. Pour cette raison, les valeurs du coefficient de convection et de l'épaisseur sont prises pour des températures proches de 350 °C, de même pour les valeurs de conductivité et de diffusivité thermiques de l'air et du matériau. Pour les matériaux, elles sont issues de la caractérisation thermique des pré-imprégnés réalisée au Chapitre 2. Ces valeurs sont rappelées dans le Tableau 6-1.

L'estimation du coefficient de convection naturelle dans le cas de l'élaboration sur plateau chauffant a été réalisée au Chapitre 3, à partir des Equation 6-3 à Equation 3-8 Ainsi à des températures proches de la température de palier, le coefficient de convection naturelle vaut environ 12 W/(m$^2$.K). Pour l'élaboration en étuve, on ne se place plus dans le cas d'une convection naturelle mais dans celui d'une convection forcée. Le coefficient de convection est considéré égal à 25W/(m$^2$.K).

$$h = 0{,}54\frac{k_{air}}{L}(G_r P_r)^{\frac{1}{4}} \qquad \textbf{Equation 6-3}$$

$$G_r = {\rho_{air}}^2 g\alpha(T - T_\infty)\frac{L^3}{{\mu_{air}}^2} \qquad \textbf{Equation 6-4}$$

$$P_r = \frac{\mu_{air} C_p}{k_{air}}$$ **Equation 6-5**

$k_{air}$ : conductivité thermique de l'air (W./(m.K)
$\rho_{air}$ : masse volumique de l'air (kg/m$^3$)
g : accélération due à la gravité (m/s2)
L : dimension caractéristique de la surface (m)
α : coefficient isobare d'expansion thermique (/K)
=1/$T_\infty$ dans le cas de gaz parfaits
$\mu_{air}$ : viscosité dynamique de l'air (Pa.s)

Afin d'évaluer la conductivité thermique transverse globale du stratifié au palier thermique, on réalise une estimation de la conductivité thermique aux interplis. On fait l'hypothèse que le degré de contact intime aux interplis est encore imparfait à cette étape de la consolidation. On considère donc un degré de contact proche de celui estimé après Tg au Chapitre 3. On considère donc une valeur de degré de contact intime d'environ 0,9. On détermine alors la conductivité thermique des interplis, en appliquant la méthode présentée au Chapitre 3 qui consiste à considérer la valeur de la conductivité thermique comme la moyenne de la valeur obtenue par une approche de Reuss et de celle obtenue par une approche de Voigt. En considérant que la conductivité thermique de l'air est égale à 0,048 W/(m.°C) et que celles des composites A et B sont celles obtenues expérimentalement au Chapitre 2, la conductivité thermique des interplis à 350 °C est environ égale à 0,39 W/(m.°C) pour le matériau A et 0,38 W/(m.°C) pour le matériau B. On définit la valeur de la conductivité thermique transverse du stratifié en appliquant la méthode de Reuss. La hauteur des zones interplis représentent environ 4,5 % de l'épaisseur totale du stratifié dans le cas du matériau A et environ 8 % dans le cas du matériau B. À partir de cette estimation de la conductivité thermique transverse globale, on définit la diffusivité thermique transverse globale du stratifié en considérant la masse volumique comme constante et égale à 1400 kg/m$^3$. Les valeurs de la capacité calorifique sont prises égales à celles des matériaux à 350 °C d'après la caractérisation présentée au Chapitre 2. L'ensemble des valeurs des propriétés thermiques sont résumées au Tableau 6-1

| | **Matériau A** | **Matériau B** |
|---|---|---|
| **Conductivité thermique transverse du matériau à 350 °C (W/(m.°C))** | 0,67 | 0,64 |
| **Conductivité thermique transverse des interplis à 350 °C pour $D_{ic}$=0,9 (W/(m.°C))** | 0,39 | 0,38 |
| **Conductivité thermique transverse globale du stratifié à 350 °C (W/(m.°C))** | 0,65 | 0,61 |
| **Diffusivité thermique transverse globale du stratifié à 350 °C (m$^2$/s)** | $2{,}44.10^{-7}$ | $2{,}42.10^{-7}$ |

**Tableau 6-1 : Propriétés thermiques du stratifié à 350 °C**

Les épaisseurs moyennes pour un stratifié 16 plis du matériau A et du matériau B sont respectivement égales à 2,45 mm et 2,50 mm lors du palier thermique (cf. Chapitre 4). L'ordre de grandeur du nombre de Biot et du temps caractéristique thermique, estimé à partir de l'ensemble de ces données pour les matériaux A et B, est présenté au Tableau 6-2. On observe qu'aussi bien sur plateau chauffant le nombre de Biot est bien inférieur à 0,1. En revanche dans le cas de l'étuve, le nombre de Biot est proche voire égal à cette valeur. On se trouve donc dans

les conditions limites, où on peut considérer que la température au sein du stratifié est uniforme. Les temps thermiques caractéristiques sont déterminés différemment entre la consolidation en étuve et la consolidation sur plateau chauffant. En effet, dans le cas du plateau chauffant l'épaisseur considérée est l'épaisseur totale du stratifié, car la zone la plus froide correspond aux plis supérieurs. En revanche, dans le cas de la consolidation en étuve, le temps caractéristique est déterminé pour une demi-épaisseur car les zones les plus froides correspondent aux zones à cœur du stratifié. Les pistes d'amélioration proposées au sein de ce chapitre seront donc valables pour toutes élaborations ayant un nombre de Biot du même ordre de grandeur, i.e. inférieur ou égal à 0,1.

| | **Matériau A** | | **Matériau B** | |
|---|---|---|---|---|
| | **Etuve** | **Plateau Chauffant** | **Etuve** | **Plateau Chauffant** |
| **Bi** | 0,09 | 0,04 | 0,1 | 0,05 |
| **$t_{th}$ (s)** | 6 | 25 | 6 | 26 |

**Tableau 6-2 : Estimation du nombre de Biot et du temps caractéristique de diffusivité thermique pour les deux voies d'élaboration et les deux pré-imprégnés à 350 °C**

On se propose de déterminer les conditions limites en épaisseur au-dessus desquelles le stratifié ne peut plus être considéré comme un corps thermiquement mince, i.e. pour lesquelles Bi >0,1. Ces limites sont présentées dans le cas de la consolidation sur plateau chauffant en Figure 6-5. La Figure 6-6 présente, elle, les temps caractéristiques de diffusivité thermique associés à ces épaisseurs limites. Dans le cas de l'élaboration en étuve, on atteint déjà la valeur limite. Pour pouvoir considérer le composite comme un corps thermiquement mince, il faut donc se placer à des épaisseurs inférieures à 2,40 mm. Les temps thermiques caractéristiques sont alors inférieurs à 6 s. Les résultats présentés dans ce paragraphe seront donc transposables à d'autres élaborations tant que l'on se place sur une gamme d'épaisseur inférieure à celle définie par les courbes de la Figure 6-5 pour le plateau chauffant et inférieur à 2,40 mm en étuve.

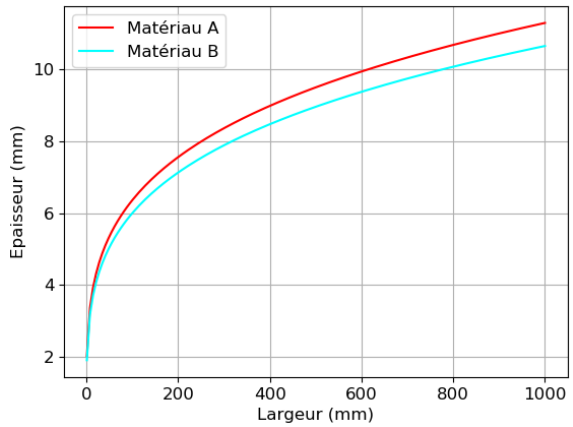



**Figure 6-5 : Estimation de l'épaisseur maximale possible pour Bi < 0,1 en fonction de la largeur du stratifié dans le cas de l'élaboration sur plateau chauffant**

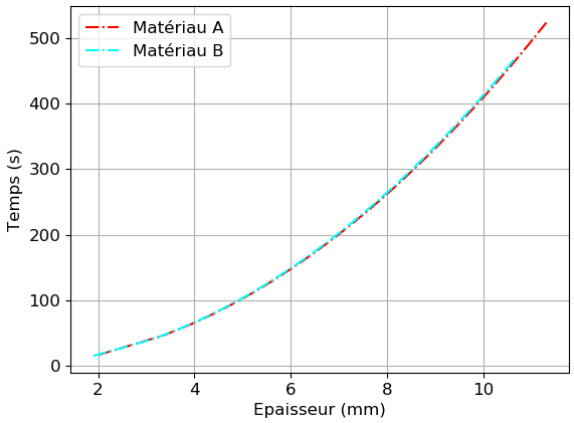



**Figure 6-6 : Estimation du temps caractéristique de diffusivité thermique en fonction de l'épaisseur du stratifié dans le cas de l'élaboration sur plateau chauffant**

On constate qu'aussi bien sur plateau chauffant qu'en étuve, les temps thermiques caractéristiques atteignent une valeur maximum d'environ 17 min. On peut donc supposer que, dans ces conditions, un temps de palier de 15 min permet d'élaborer des pièces avec une résistance au cisaillement élevée.

#### A.2.1.b) Influence de la température de palier

Pour une même durée de palier de 15 min, différentes températures sont étudiées. La gamme sélectionnée s'étend de 340°C à 390°C, sachant que la température de fusion du PEKK est aux environs de 335°C. Le fait de se placer à des températures inférieures à 400°C permet de limiter les phénomènes de dégradation de la matrice. On n'observe effectivement aucune dégradation pour des temps courts de maintien à de telles températures lors de l'étude ATG aussi bien pour le matériau A que pour le matériau B (cf. Chapitre 2).

Les résultats de cette étude sont présentés en Figure 6-7, qui présente l'évolution de la résistance au cisaillement interlaminaire pour les deux matériaux en fonction de la température appliquée. On remarque que comme la pression de compaction, la température de palier influe fortement sur la qualité de la consolidation interpli, puisque la résistance au cisaillement interlaminaire du matériau A augmente de 25 à 105 MPa avec la température et celle du matériau B passe de 35 à 85 MPa. On observe notamment la présence d'une asymptote à partir de 370°C pour les deux matériaux.

Comme le système de plateau chauffant développé comprend un thermocouple placé au niveau du pli supérieur, il est également possible de faire le lien entre la température du pli supérieur et l'évolution de la résistance au cisaillement interlaminaire. On constate ainsi que la température du pli supérieur dépasse la température de fusion ($T_m$=335°C) lorsque la température du pli inférieur est supérieure à 360°C. Ainsi on remarque que l'asymptote en résistance au cisaillement interlaminaire correspond aux plaques dont le pli supérieur a atteint une température supérieure à celle de la fusion. La bonne consolidation interpli nécessite donc de dépasser la température de fusion en tout point du stratifié. En revanche, aucune amélioration nette de la consolidation interpli n'est observée pour des températures supérieures. Par ailleurs, la plus faible résistance au cisaillement interlaminaire du matériau B peut s'expliquer à la fois par la présence de zones riches en résine créées par la couche de résine en surface du pré-imprégné et par le taux de porosité plus élevé du matériau.

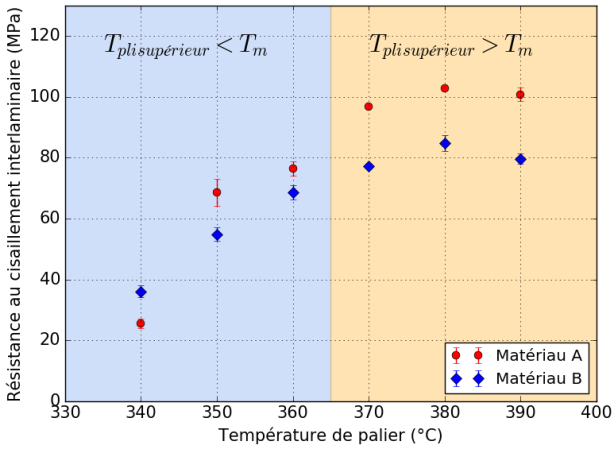



**Figure 6-7 : Influence, dans le cas de l'élaboration sur plateau chauffant, de la température de palier sur la résistance au cisaillement interpli de stratifiés thermoplastiques**

Les résultats obtenus expérimentalement ne sont pas en accord avec l'étude préliminaire menée au paragraphe précédent. En effet, les estimations réalisées en amont soulignent que le temps caractéristique de diffusivité thermique est d'environ 25 s à 350 °C pour l'élaboration sur le plateau chauffant. De même, les temps caractéristiques d'écoulement identifiés au chapitre précédent sont de l'ordre de quelques secondes à 360 °C pour un degré de contact intime d'environ 0,9. Cependant, malgré un palier de 15 min, à cette même température, on observe une résistance au cisaillement interlaminaire relativement faible (60 MPa). Cet écart peut notamment être causé par une mauvaise estimation du degré de contact. En effet, d'après les résultats du chapitre précédent, le temps d'écoulement dépend très fortement de ce paramètre. Si ce dernier est inférieur à 0,7, le temps de mise en contact peut être très long.

Ces données expérimentales montrent cependant que l'élaboration peut être optimisée en ayant une température de palier plus basse que celle traditionnellement utilisée aux environs de 380°C. La seule condition nécessaire étant d'atteindre la température de fusion en tout point du stratifié. L'utilisation d'une étude assurant l'homogénéité en température en tout point du stratifié permet d'abaisser davantage la température de palier à 345°C en étuve et à 370 °C sur plateau chauffant pour un stratifié 16 plis. Les résultats de contrôle par thermographie infrarouge active en face arrière présentés en Figure 6-8 ont une tendance similaire à ceux obtenus par essais ILSS. On observe effectivement une évolution de la conductivité thermique des matériaux en fonction de la température de palier. Les faibles valeurs de conductivité permettent de supposer la présence de lames d'air au niveau des interplis dans le cas de stratifiés consolidés à de faibles températures de palier. En revanche, la faible amplitude d'évolution constatée pour le matériau A montre que l'évaluation de la conductivité thermique transverse ne permet pas de différencier clairement un stratifié bien consolidé d'un stratifié faiblement consolidé. Cette observation est en accord avec les résultats présentés au Chapitre 4 qui montrent qu'une bonne conductivité thermique transverse (0,5 W/m.°C) peut être obtenue malgré la présence de nombreuses porosités interlaminaires.

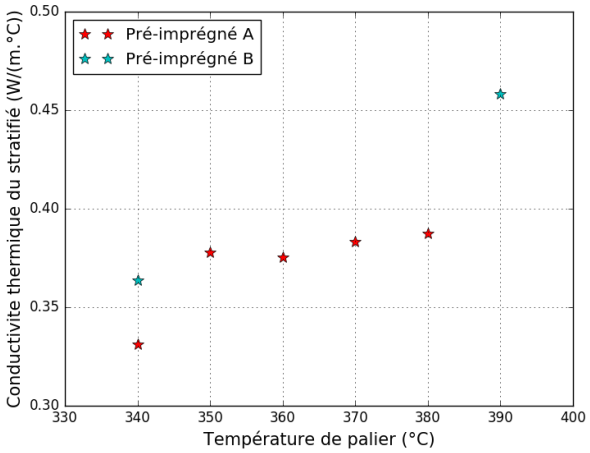



**Figure 6-8 : Evolution de la conductivité thermique des stratifiés en fonction de la température de palier du cycle d'élaboration (Consolidations sur plateau chauffant)**

### A.2.1.c) Influence de la durée du palier

Le second paramètre nécessaire à la caractérisation du palier est sa durée. Deux valeurs de température de palier sont choisies : 360 °C et 380 °C. D'après la Figure 6-7, 360 °C est une température insuffisante pour consolider correctement un stratifié 16 plis contrairement à 380 °C. Il est cependant intéressant de voir si une modification du temps de palier pour une même température peut améliorer ou amoindrir la consolidation interpli. Trois durées de palier sont étudiées : 1 min, 15 min et 40 min. Les résultats de ces essais sont présentés en Figure 6-9. On observe une hausse d'au moins 10 % de la résistance, lorsque le temps de palier passe de 1 à 40 min aussi bien à 360 °C qu'à 380 °C. Cependant dans le cas du palier à 380 °C, on constate qu'aucune amélioration n'est observable entre les durées de 15 et 40 min. On peut donc supposer qu'un temps de maintien de 15 min est suffisant pour un stratifié 16 plis. Cette valeur expérimentale est largement supérieure à celle du temps caractéristique thermique défini précédemment d'environ 24 s. Comme discuté précédemment, il est également important de prendre en compte le temps caractéristique d'écoulement qui s'ajoute au temps thermique caractéristique. En fonction du degré de contact intime initial, ce temps peut varier à 380 °C entre quelques centièmes de seconde et une trentaine de secondes pour un degré variant entre 0,9 et 0,7. Ainsi, si le contact intime est faible aux interplis supérieurs, i.e. inférieur ou égal à 0,7, un temps de palier d'une minute est trop juste pour permettre une bonne consolidation interpli : c'est ce qu'on observe en Figure 6-9.

En revanche, cette Figure 6-9 souligne également une meilleure résistance au cisaillement à 360 °C pour le palier d'une durée de 1 min que pour celui de 15 min. Cette observation peut s'expliquer par le phénomène d'overshoot ayant eu lieu au palier. En effet, la température atteinte par le premier stratifié est plus importante que celle atteinte par les deux autres. Dans le cas du palier d'une minute la température du pli supérieur atteint 343,5°C alors que pour les deux autres stratifiés elle ne dépasse pas 338°C, ce qui est très proche de la température de fusion. A de telles températures, la viscosité de l'ensemble fibres/matrice est très élevée et les temps d'écoulement nécessaires à une bonne consolidation sont très longs (cf. Chapitre 5).

Cette étude met donc en avant la possibilité de réduire les temps de palier à des durées inférieures à 15 min et souligne la forte influence que peuvent avoir les phénomènes d'overshoot.

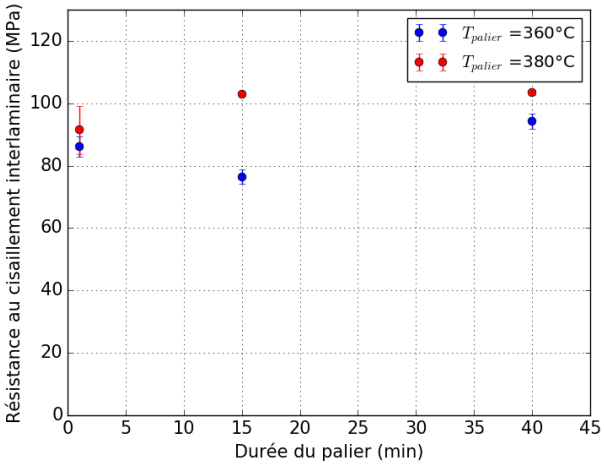



**Figure 6-9 : Influence de la durée du palier (évaluée à 360°C) sur la résistance au cisaillement interpli des stratifiés A**

### A.2.1.d) Influence du phénomène d'overshoot (vitesse de chauffe)

La partie précédente a montré qu'une augmentation même légère de la température maximale atteinte par le matériau, au cours du cycle d'élaboration, peut modifier la qualité finale du stratifié. Cette différence de température peut être provoquée par le phénomène d'overshoot qui correspond à un dépassement de la température de consigne. Ce phénomène est ici étudié en faisant varier la vitesse de chauffe entre 1°C/min et 20°C/min. Les conditions imposées pour le palier sont les mêmes pour tous les essais : maintien de 15 min à 360°C. L'influence de la vitesse de chauffe sur la température atteinte par les plis extérieurs du stratifié est présentée en Figure 6-10. On observe une hausse des températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffe mais aussi une diminution de la différence de températures entre les plis inférieur et supérieur entre une vitesse de chauffe de 1 °C/min et une de 20 °C/min. On retrouve ici le résultat présenté au Chapitre 3 qui souligne une diminution du gradient thermique transverse au cours de la consolidation quand la vitesse de chauffe augmente. En revanche une fois la température de fusion largement dépassée sur le pli inférieur (pour des vitesses strictement supérieures à 5 °C/min), l'écart de températures entre le pli supérieur et le pli inférieur reste constant. Ce phénomène se justifie par le fait que l'écoulement fibres/matrice s'est déroulé sur tous les interplis réduisant ainsi la présence de poches d'air. La conductivité thermique transverse du stratifié n'est alors plus régie que par la conductivité thermique du matériau.

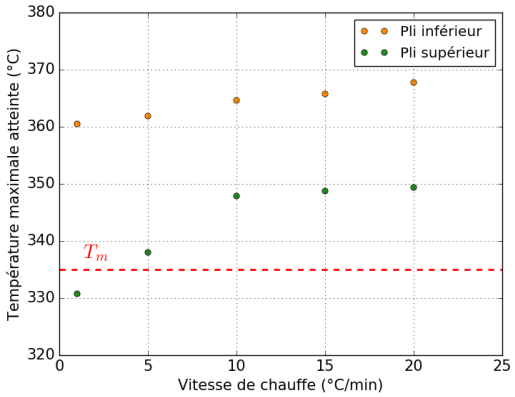
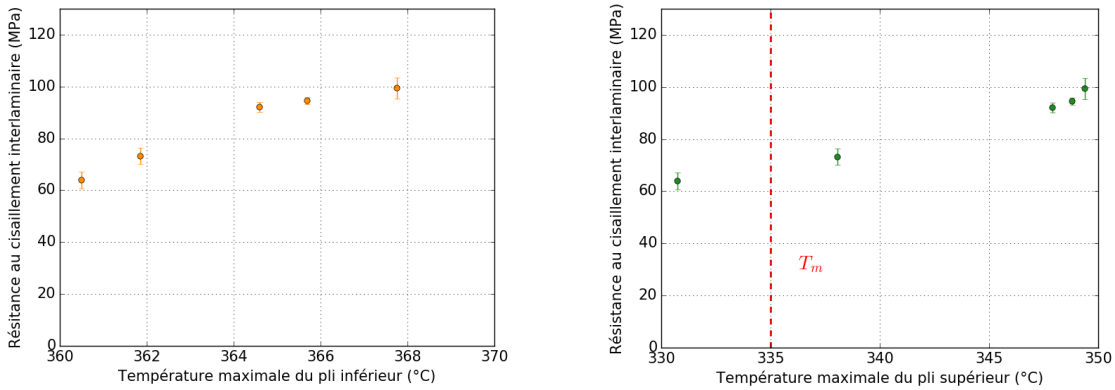


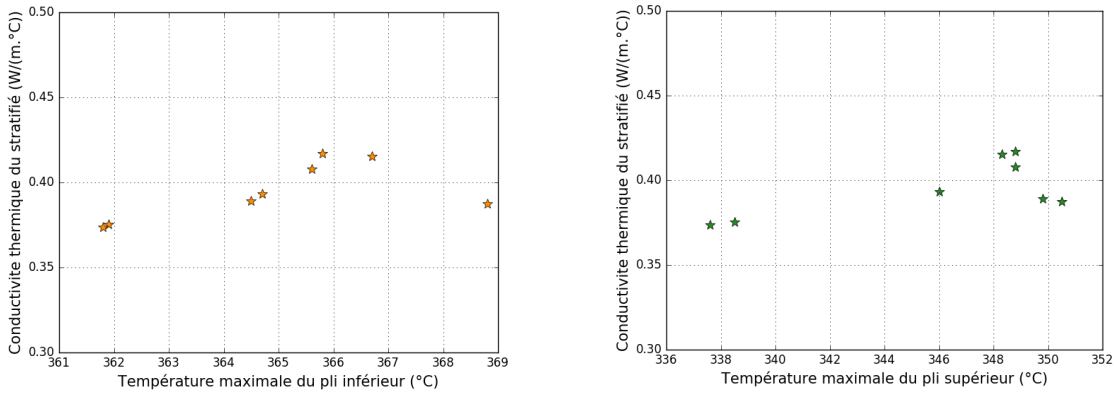

**Figure 6-10 : Influence de la vitesse de chauffe sur la température d'overshoot**

Le lien entre la température d'overshoot des plis et la résistance au cisaillement interlaminaire est souligné par la Figure 6-11. On remarque que dès que la température de fusion est largement dépassée ($T = 345°C \approx T_m + 10°C$) sur le pli supérieur, on obtient une bonne consolidation interpli ($\sigma \approx 100$ MPa). Les données de conductivité thermique (cf. Figure 6-12) obtenues par méthode flash sont, comme précédemment, plus difficiles à exploiter et soulignent moins bien l'impact de la température d'overshoot sur la qualité de la consolidation interpli.




**a) Etude du pli inférieur** **b) Etude du pli supérieur**

**Figure 6-11 : Influence de la température d'overshoot sur la résistance au cisaillement interlaminaire**




**a) Etude du pli inférieur** **b) Etude du pli supérieur**

**Figure 6-12: Influence de la température d'overshoot sur la conductivité thermique transverse du stratifié**

### A.2.1.e) Lien temps-température

A partir de l'étude des paramètres de palier, on constate qu'une augmentation de la température ou du temps améliore la qualité de la consolidation, on peut donc proposer une analogie temps-température pour la zone de transition avant obtention d'une bonne consolidation. On constate ainsi, en Figure 6-9, que pour une même température maximale atteinte, une augmentation d'une minute du temps de maintien permet d'augmenter la résistance au cisaillement interlaminaire d'environ 0,75 MPa. Par ailleurs, la Figure 6-11-b montre que, pour obtenir une même amélioration de la résistance au cisaillement interlaminaire d'environ 21 MPa, la température du pli supérieur doit être augmentée de 10,5 °C. Ainsi pour augmenter la résistance au cisaillement de 1 MPa entre 70 et 100 MPa, il est possible d'augmenter la température du pli supérieur de 0,5 °C ou le temps de palier de 75 s.

On se propose également d'étudier les paramètres temps et température de manière simultanée. Pour cela, on étudie l'évolution de la résistance au cisaillement interlaminaire en fonction de l'intégrale temps-température du pli supérieur au-dessus de la température de fusion. Les résultats sont présentés en Figure 6-13 et correspondent à l'ensemble des essais réalisés dans le cadre de l'étude des paramètres de palier. Les plaques de référence correspondent à un palier à 360°C de 15 min avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. On constate qu'au-dessus de la fusion l'intégrale temps-température n'influe pas fortement sur la résistance au cisaillement interlaminaire. On peut expliquer ce phénomène par le fait que les temps caractéristiques d'écoulement sont très courts.

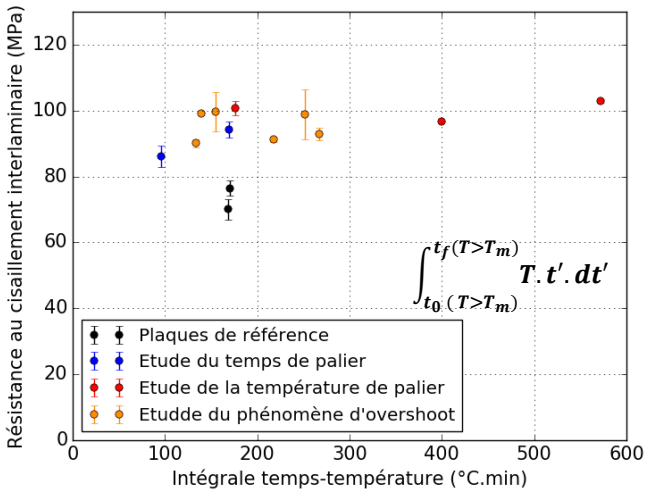



**Figure 6-13: Influence de l'intégrale temps-température du pli supérieur sur la résistance au cisaillement interlaminaire**

### A.2.1.f) Conclusion

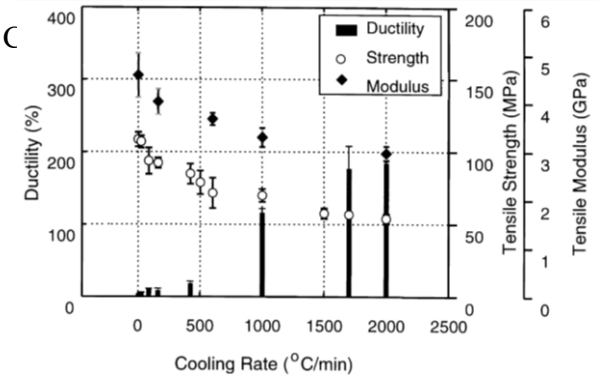
Pour raccourcir la durée du cycle d'élaboration, on peut notamment optimiser le palier en température, car c'est un élément limitant du temps de production. D'après les résultats obtenus expérimentalement, on constate qu'une légère hausse de la température de palier permet une nette amélioration de la consolidation. Une fois cette température définie, le temps thermique caractéristique peut être très court quand on se place dans des conditions d'essai où Bi < 0,1, à 350 °C, il est par exemple de l'ordre d'une vingtaine de secondes. Expérimentalement, on

constate que cette valeur est insuffisante pour atteindre un niveau de résistance au cisaillement interlaminaire optimal, en raison des temps d'écoulement qui peuvent être de l'ordre de la minute si le degré de contact intime aux interplis supérieurs est faible (<0,7). Ainsi pour s'assurer de la bonne consolidation, on propose d'appliquer un temps de palier de 5 min pour assurer une bonne consolidation interpli. Afin de réduire le temps de production, il est également possible d'augmenter la vitesse de chauffe à 15°C/min.

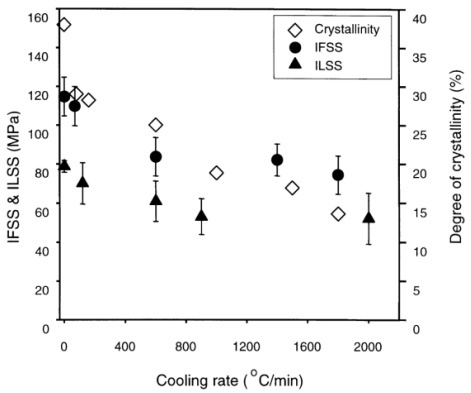
### *A.2.2) Influence de la vitesse de refroidissement*

Au cours de cette étude, on s'intéresse également à l'influence de la vitesse de refroidissement sur la qualité de la consolidation interpli. Le principal phénomène physico-chimique ayant lieu lors de la phase de refroidissement est la cristallisation de la matrice. Or, la vitesse de refroidissement modifie la structure des entités cristallines et donc les propriétés mécaniques du composite. De faibles vitesses de refroidissement entrainent la formation de sphérolites de plus grandes tailles. Cette structure des cristaux engendre une diminution du taux de déformation plastique du matériau et ainsi accroit sa fragilité. A contrario, d'importantes vitesses de refroidissement créent des sphérolites de petites tailles et donc permettent une déformation plastique intra-sphérolitique [1], [2]. Dans le cas du PEEK, *Gao et Kim* [3],[4] se sont intéressés à l'influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques de la matrice brute et de l'ensemble PEEK/fibres de carbone (cf. Figure 6-14). Ils constatent à la fois une forte augmentation de la ductilité de la matrice pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1000°C/min, ainsi qu'une diminution continue du module et de la résistance en traction. Ces résultats soulignent également qu'une augmentation de la vitesse de refroidissement diminue le degré de cristallinité et la résistance au cisaillement interlaminaire. Dans le cas de cette thèse, on s'intéresse à une gamme de vitesse de refroidissement beaucoup plus restreinte, correspondant à celle actuellement considérée pour l'élaboration de pièces thermoplastiques en autoclave ou sous presse. On fait ainsi évoluer la vitesse de refroidissement entre 0,5°C/min et 10°C/min. Pour cette étude, les plaques ont été consolidées en étuve à partir du pré-imprégné A. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 6-15. On observe que pour cette gamme de vitesses, le refroidissement ne modifie pas la qualité de la consolidation interpli. Ces résultats sont en accord avec ceux de *Gao et Kim* car les vitesses considérées sont trop faibles pour entrainer une diminution du degré de cristallinité ou même une modification de la structure cristalline. Les propriétés matériaux des stratifiés ne sont pas non plus modifiés par la variation de ce paramètre. La Figure 6-16 montre le taux d'avancement de cristallisation estimé par *Choupin* [5] pour différentes vitesses de refroidissement dans le cas du PEKK. On constate ainsi que pour des vitesses de refroidissement inférieures ou égales à 10 °C/min, le taux de cristallisation atteint bien une

C




**a) Effets de la vitesse de refroidissement sur les propriétés du PEEK brut**




**b) Effets de la vitesse de refroidissement sur les propriétés d'un stratifié PEEK/ fibres de carbone**

**Figure 6-14 : Influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques du PEEK et stratifiés PEEK/fibres de carbone étudiée par Gao et Kim [3]**

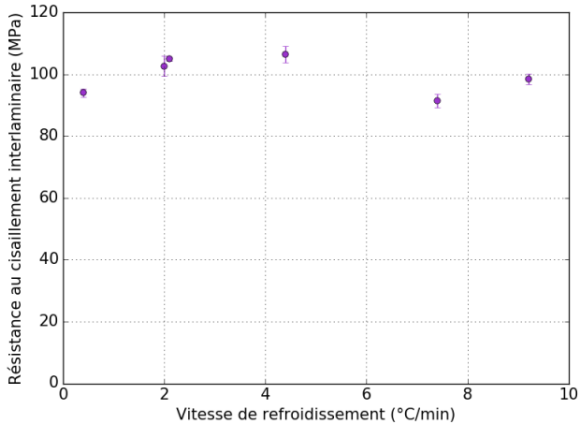



**Figure 6-15 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la résistance au cisaillement interlaminaire**

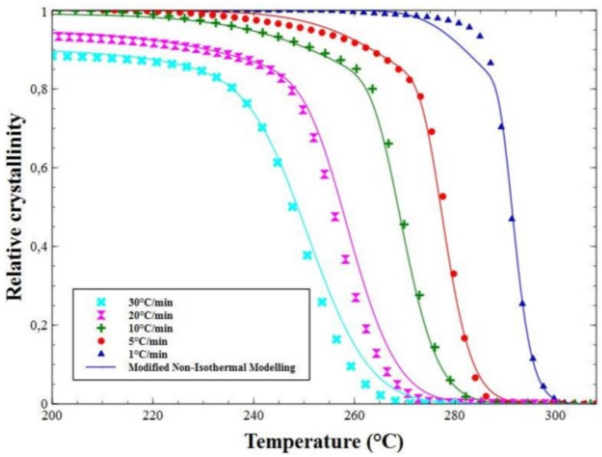



**Figure 6-16 : Evaluation du taux de cristallisation pour d'un PEKK 6002 à partir du fondu pour différentes vitesses de refroidissement [5]**

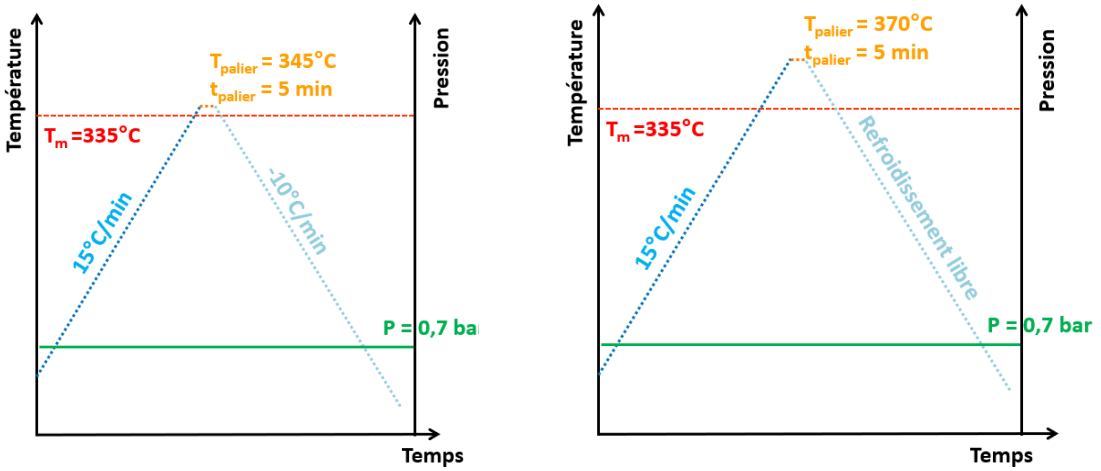
valeur de 1. En revanche au-dessus de ces vitesses, le taux de transformation est retardé. Les propriétés mécaniques du stratifié peuvent donc être réduites. Les résultats obtenus dans cette thèse sont donc en accord avec la littérature. On peut donc en déduire qu'afin de réduire les temps de production de pièces composites, il est possible d'utiliser une vitesse de refroidissement de 10°C/min tout en assurant un maintien des propriétés mécaniques du stratifié.

### A.3) Conclusion

Ce paragraphe nous a permis d'améliorer les conditions d'élaboration de stratifiés thermoplastiques en conditions de basse pression aussi bien en étuve que sur plateau chauffant (≈ 100 MPa atteignable). Ces résultats sont prometteurs pour l'utilisation de tels procédés notamment l'élaboration sur plateau chauffant, qui pourrait encore être amélioré par ajout d'une source de chaleur sur la face supérieure (ex : source infrarouge). Par ailleurs, une étude de l'influence des paramètres procédés sur la consolidation a été menée dans cette partie, et nous permet de proposer un cycle optimisé pour les deux voies d'élaboration développées au cours de cette thèse. Ces deux cycles optimisés sont présentés en Figure 6-17. Aucune modification de la vitesse de refroidissement n'est proposée dans le cas de l'élaboration sur plateau chauffant car le système n'est, dans notre cas, pas instrumenté d'un dispositif de refroidissement. On constate ainsi qu'en étuve, il est possible de consolider dans notre cas un stratifié 16 plis en un peu moins de 70 minutes. Ces résultats sont cependant fort dépendants de la dimension de la pièce et des conditions d'échange.

Cette partie nous permet également d'affirmer que les essais ILSS fournissent des résultats suffisamment discriminants pour évaluer la qualité de la consolidation interpli. En revanche, l'étude de la conductivité thermique ne permet pas seule de conclure sur la qualité de la consolidation.

Afin de s'assurer de la bonne consolidation d'un stratifié consolidé sous vide, il est également important de déterminer les paramètres matériaux ayant une forte influence sur la qualité de la consolidation. La partie suivante est ainsi consacrée à l'influence de ces paramètres.




**a) Cycle de consolidation en étuve** **b) Cycle de consolidation sur plateau chauffant**

**Figure 6-17 : Propositions de cycles optimisés pour la consolidation de stratifiés PEKK/fibres de carbone sous bâche à vide**

## B) Influence des paramètres matériau

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence des différents paramètres matériaux sur la qualité de la consolidation interpli. La Figure 6-7 montre que pour de mêmes conditions d'élaboration, la résistance au cisaillement interlaminaire d'un stratifié de matériau B est plus faible que celle d'un stratifié de matériau A. On peut donc supposer qu'au moins une des caractéristiques du matériau B limite la consolidation interpli. Les principales différences entre ces deux pré-imprégnés identifiées au Chapitre 2 sont le taux de porosité initial et la rugosité de surface du préimprégné. De plus, une couche de matrice pure est observée en surface du pré-imprégné dans le cas du matériau B et non pas du matériau A.

### B.1) Influence de la rugosité et de l'aspect de surface

Le modèle de mise en contact des plis par évolution du module d'Young proposé au Chapitre 4 souligne l'importance d'une couche de matrice pure en surface du pré-imprégné pour accroître l'aplanissement des aspérités. Par ailleurs, l'hypothèse d'une cristallisation interpli assurant la consolidation interlaminaire permet de supposer qu'une couche de matrice pure, en surface du matériau, favorise la consolidation interlaminaire. D'après ces premiers résultats, la consolidation interpli devrait être plus importante dans le cas du matériau B que dans celui du matériau A, ce qui n'est pas vérifié expérimentalement. La présence de zones riches en matrice au niveau des interplis pour les stratifiés B peut potentiellement être à l'origine de la diminution de la résistance au cisaillement interlaminaire. Cet aspect antagoniste de l'effet de l'architecture du pré-imprégné souligne la difficulté d'identifier clairement les paramètres de surface favorisant une bonne consolidation interpli.
À partir de l'ensemble des observations faites au cours de cette thèse, on propose une architecture de pré-imprégné constituée d'une couche de matrice en surface mais de faible épaisseur, correspondant environ à un diamètre de fibres de carbone (6-7 µm). Cette structure permettrait à la fois d'aplanir plus facilement les aspérités de surface dès la Tg et de favoriser l'interdiffusion moléculaire et la cristallisation interpli, tout en limitant la dimension des zones riches en matrice, susceptibles d'abaisser la résistance au cisaillement interlaminaire. Par ailleurs, la présence d'aspérités de faibles hauteurs mais avec une importante périodicité spatiale pourrait favoriser la mise en contact des plis. Une étude sur la régularité/périodicité des aspérités serait intéressante à mener pour comprendre davantage le phénomène de mise en contact. Une des approches envisagées serait de générer la rugosité d'un pré-imprégné avec une couche de matrice en surface en la striant ou en la polissant.

### B.2) Influence du taux de porosité

L'écart de résistance au cisaillement observée entre le matériau A et le matériau B sur la Figure 6-7 peut également s'expliquer par un taux de porosité différent entre ces deux matériaux. Le pré-imprégné B comprend effectivement un taux de porosité initial plus important que celui du pré-imprégné A et ces porosités sont difficiles à évacuer lors de la consolidation sous vide. En effet, dans le cas du stratifié B le mieux consolidé (palier de température à 380 °C, d'après la Figure 6-7), le taux de porosité final est de 4,05 % ± 2,20 %. Le taux de porosité est inférieur à

celui initialement présent dans le pré-imprégné (≈ 7,0 %, d'après le Chapitre 2). On parvient donc à éliminer partiellement des porosités intrapli lors de la consolidation sous vide à de hautes températures de palier, et aucune porosité interpli n'est créée comme le souligne la Figure 6-18. Dans le cas de stratifiés thermodurcissables, une approximation est faite affirmant que la résistance au cisaillement interlaminaire diminue d'environ 6 % pour 1 % de taux de porosité. Ces résultats sont cependant très variables en fonction du type de résine et de l'architecture du réseau fibreux [6]–[10]. Dans notre cas, la différence de résistance au cisaillement interlaminaire observée entre les deux matériaux pour une même température est d'environ 17 %. Si l'abaissement de la résistance n'est dû qu'à la présence de porosité, cela signifie qu'un pourcent de porosité entraine une diminution d'environ 4,25 % de la résistance au cisaillement interlaminaire. L'ordre de grandeur obtenu est en accord avec la littérature. Cependant il serait intéressant d'étudier plus largement l'impact du taux de porosité sur le cisaillement interpli dans le cas de matrices thermoplastiques.

**Figure 6-18 : Observations microscopique d'un stratifié 16 plis de pré-imprégné B consolidé sur plateau chauffant à 380 °C**

### B.3) Influence du degré initial de cristallinité

L'influence du degré initial de cristallinité sur le phénomène de mise en contact des plis a été discutée dans les Chapitres 3 et 4. Les résultats des essais ILSS menés sur ces plaques sont présentés en Figure 6-19. On n'observe pas d'évolution de la résistance au cisaillement interlaminaire en fonction du degré initial de cristallinité. Ce phénomène est dû au fait de dépasser la température de fusion lors du cycle d'élaboration. Ce dernier comprend effectivement un palier en température à 360°C pendant 15 min. L'histoire thermique du matériau est donc effacée au cours du cycle et les propriétés finales des plaques sont identiques.

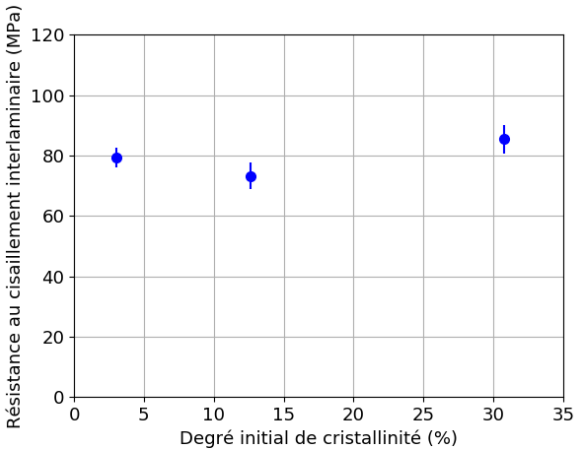



**Figure 6-19 : Influence du degré initial de cristallinité sur la résistance au cisaillement interlaminaire (Matériau B)**

En plus de ce résultat, il est important de prendre en compte l'observation faite au Chapitre 4 au cours du suivi des pertes de charge lors de la consolidation sur plateau chauffant. En effet, l'observation microscopique d'un stratifié consolidé par cette méthode à partir de pré-imprégnés pré-cristallisés révèle la présence de nombreuses porosités interlaminaires et le contrôle par thermographie montre la présence de délaminage. Ce résultat souligne l'importance d'avoir des conditions thermiques sévères pour consolider correctement un matériau avec un fort degré initial de cristallinité afin de s'assurer de la fusion des cristaux pré-existants. Les suivis de gradient thermique et d'épaisseur montrent effectivement qu'aucune consolidation interpli ne débute avant Tm pour ce type de matériau. De même, la cocristallisation ne peut pas avoir lieu avant qu'il n'y ait fusion des cristaux. Ainsi l'ensemble de ces résultats montrent que quelque soit le degré initial de cristallinité, il est possible de consolider correctement un stratifié. En revanche, il est d'autant plus important de dépasser la température de fusion en tout point du stratifié pour assurer une haute résistance au cisaillement interlaminaire dans le cas de préimprégnés très cristallisés afin de supprimer tous les cristaux pré-existants.

### B.4) Conclusion

Cette partie montre qu'il est difficile d'identifier clairement les paramètres matériau qui influent sur la consolidation interpli. On peut cependant conclure que le profil de surface du pré-imprégné et le degré de cristallinité initial du matériau sont des paramètres prépondérants. On peut donc supposer qu'un matériau avec une faible hauteur de rugosité, un faible degré de contact intime initial et une matrice faiblement cristalline nécessitera des conditions moins sévères d'élaboration. L'influence du taux initial de porosités n'a pas été clairement observée au cours de cette thèse, il serait intéressant d'approfondir la compréhension de leur évacuation dans le cas du matériau B. Une légère diminution du taux de porosité est effectivement observée entre le pré-imprégné (7,0 % ± 3,2 %) et le stratifié final (4,05 % ± 2,20 %) mais les mécanismes d'évacuation n'ont pas été étudiés.

## C) Conclusion

Dans ce chapitre l'influence des principaux paramètres procédé (température de palier, rampes de température, temps et pression) sur la qualité de la consolidation interpli a été évaluée. De même, une étude comparative entre les deux matériaux a été menée. Certains paramètres, tels que la température de palier ou la pression, ont ainsi pu être identifiés comme ayant une très forte influence sur les phénomènes de consolidation. Les Tableau 6-3 et Tableau 6-4 résument les principaux résultats obtenus. On constate ainsi que des stratifiés peuvent être consolidés sous vide pour des pressions de compaction supérieures ou égales à 0,7 bar, à une température de palier légèrement supérieure à Tm et pour des temps de palier inférieurs à 15 min.

| Paramètres procédé | Influence sur la qualité de la consolidation | Commentaires |
|---|---|---|
| **Pression de compaction** | √ | *Bonne consolidation pour P>0,7 bar* |
| **Température de palier** | √ | *Bonne consolidation pour T>Tm +10°C* |
| **Temps de palier** | X | *Temps consolidation très courts t<5 min* |
| **Vitesse de chauffe** | √ X | *Influe sur Tmax par phénomène d'overshoot* |
| **Vitesse de refroidissement** | X | *Pour v<10 °C/min pas d'influence observée* |

**Tableau 6-3 : Tableau récapitulatif de l'influence des paramètres procédé sur la qualité de la consolidation interpli**

| Paramètres matériaux | Conditions d'amélioration |
|---|---|
| **Couche de résine en surface** | *Présence d'une couche fine (6-7 µm)* |
| **Hauteur d'aspérité** | *Faible hauteur (≈ 3µm)* |
| **Périodicité de la rugosité** | *Importante périodicité → faible Dic* |
| **Degré initial de cristallinité** | *Faible degré initial <15 %* |

**Tableau 6-4 : Tableau récapitulatif des conditions optimales proposées pour les paramètres matériau**

# Bibliographie

[1] M. F. Talbott, G. S. Springer, and L. A. Berglund, ‘The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK’, *J. Compos. Mater.*, Jul. 2016.
[2] F. Lemarchand, ‘Étude de l’apparition des contraintes résiduelles dans le procédé d’empilement par soudage et consolidation en continu de composites thermoplastiques’, phdthesis, Arts et Métiers ParisTech, 2008.
[3] S.-L. Gao and J.-K. Kim, ‘Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion’, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, no. 6, pp. 517–530, 2000.
[4] S.-L. Gao and J.-K. Kim, ‘Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part II: interlaminar fracture toughness’, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 6, pp. 763–774, 2001.
[5] T. Choupin, ‘Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters’, Ecole nationale supérieure d’arts et métiers-ENSAM, 2017.
[6] M. R. Wisnom, T. Reynolds, and N. Gwilliam, ‘Reduction in interlaminar shear strength by discrete and distributed voids’, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 1, pp. 93–101, 1996.
[7] P. Olivier, J. P. Cottu, and B. Ferret, ‘Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates’, *Composites*, vol. 26, no. 7, pp. 509–515, 1995.
[8] L. Liu, B.-M. Zhang, D.-F. Wang, and Z.-J. Wu, ‘Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates’, *Compos. Struct.*, vol. 73, no. 3, pp. 303–309, Jun. 2006.
[9] X. Liu and F. Chen, ‘A review of void formation and its effects on the mechanical performance of carbon fiber reinforced plastic’, *Eng. Trans.*, vol. 64, no. 1, pp. 33–51, 2016.
[10] J. Faraj, ‘Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d’un composite à base d’une résine thermoplastique (Ployamide 66)’, Université de Nantes, 2016.

# DISCUSSION ET PERSPECTIVES

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés au procédé de consolidation en basse pression pour des stratifiés thermoplastiques semi-cristallins de PEKK/fibres de carbone. Ce type de procédé est encore peu utilisé de manière industrielle, et nécessite une amélioration de la compréhension des phénomènes de consolidation. L'élaboration de stratifiés a effectivement été largement étudiée dans le cas de polymères amorphes et en conditions de haute pression. En revanche la compréhension du phénomène d'adhésion interpli des polymères semi-cristallins, même si elle fait l'objet de nombreuses études, reste encore incomplète. L'influence des phases cristallines sur la mise en contact des plis n'est, par exemple, pas encore clairement établie De plus, ces études, dans la majeure partie des cas, font l'hypothèse d'une importante pression de consolidation. Cette thèse se distingue donc par les conditions d'élaboration dans lesquelles se déroulent la consolidation du stratifié.
Une approche principalement expérimentale a été privilégiée au cours de cette thèse pour appréhender les phénomènes de consolidation interpli de composites thermoplastiques semi-cristallins en conditions de basse pression.

## Méthode expérimentale de suivi de consolidation

### *Suivi thermique de la consolidation*

Cette thèse propose ainsi différentes méthodes de suivi de consolidation permettant d'identifier clairement les étapes-clés de la consolidation. Un système d'élaboration sur plateau chauffant a été développé, et permet notamment d'instrumenter la face supérieure du stratifié. Ainsi un système de stéréocorrélation est utilisé pour suivre les variations d'épaisseur à chaque instant de l'élaboration, en mesurant des champs de déplacements hors-plans de quelques centaines de microns. Des thermocouples peuvent également être ajoutés au niveau des faces inférieures et supérieures du stratifié, afin d'avoir une évolution de la différence de températures entre les plis inférieur et supérieur. Couplée au suivi d'épaisseur, la mesure de différence de températures permet d'avoir accès au gradient thermique transverse du stratifié à tout instant de la consolidation. Cette méthode permet de suivre aisément les évolutions de résistances thermiques de contact au niveau des interplis, et donc d'observer la mise en contact des plis. Cette approche est une approche globale à tous les plis. Elle ne nous permet donc pas de saisir les écarts d'évolution de résistance entre deux interplis distincts. Ces différences peuvent être causées par le gradient thermique et par la singularité des points de contact à chaque interface. Malgré ces différences à l'échelle locale, les résultats obtenus par cette méthode sont reproductibles d'un essai à l'autre et permettent d'identifier, de manière sûre, les étapes de la consolidation. Une évolution similaire du gradient thermique a effectivement été observée pour des stratifiés 16, 32 et 70 plis. Par ailleurs, cette technique présente l'avantage d'être non intrusive, car aucun thermocouple n'est inséré au sein de l'empilement. Les stratifiés ainsi élaborés sont sains. Ce type de suivi de consolidation pourrait donc être facilement transposable au milieu industriel. En revanche, la limite de cette instrumentation est son aspect ponctuel ; la mesure de la température n'est effectivement réalisée qu'à partir de thermocouples. Dans le cas de plaques de grandes dimensions, une étude du gradient thermique sur toute la surface du stratifié permettrait de mieux connaître les effets de bords et de s'assurer que la consolidation

a bien lieu en tout point. Pour suivre la température sur toute la surface, il est possible d'ajouter un suivi par caméra thermique sur la face supérieure. La difficulté de cette instrumentation, si elle est utilisée en parallèle d'un suivi d'épaisseur, réside dans la présence d'un mouchetis sur la bâche à vide pour permettre la stéréocorrélation. Une étude de l'émissivité des différentes peintures utilisées associée à une analyse d'image de la bâche à vide pour chaque consolidation serait alors requise pour suivre l'évolution de la température (cf. Annexe 1).

*Suivi de la consolidation par pertes de charges*

Une méthode de suivi de consolidation par évolution des pertes de charges aux interplis est réalisée. Ce moyen ne requiert l'utilisation que d'un débitmètre et permet de suivre la fermeture des interplis durant toutes les étapes de la consolidation. Les résultats, ainsi obtenus, sont en accord avec ceux observés par suivi du gradient thermique et des variations d'épaisseur. Cependant, une amélioration de ce type d'essai est à envisager. En effet, cette méthode de suivi est fortement dépendante des conditions de drapage. Les dimensions des zones de fuites aux bords du stratifié sont difficiles à maîtriser et peu reproductibles. Or ces canaux représentent des zones privilégiées pour le passage des espèces gazeuses créant une valeur minimale de débit, propre à chaque essai. En post-traitement, leurs effets ne sont pas évidents à distinguer des effets liés à la consolidation. Le développement d'un système expérimental permettant de limiter les fuites en bords de stratifié constituerait donc un grand apport pour suivre la fermeture des canaux interplis. Une étude plus précise de la forme des canaux interplis serait également intéressante à mener afin d'améliorer la compréhension des phénomènes de mise en contact. Dans un premier temps, une étude précise de la variation d'épaisseur entre la zone de pompage et la zone proche du débitmètre pourrait être réalisée afin de déterminer la variation de hauteur des zones interplis. Dans un second temps, il serait intéressant de coupler ces résultats à l'étude de rugosité des pré-imprégnés, et à celle de leurs déformations, pour prédire la fermeture des canaux interplis. En effet, la fermeture de ces canaux est directement corrélée aux porosités finales du composite puisqu'ils constituent des voies favorisant leur évacuation (cf. **Error! Reference source not found.**).

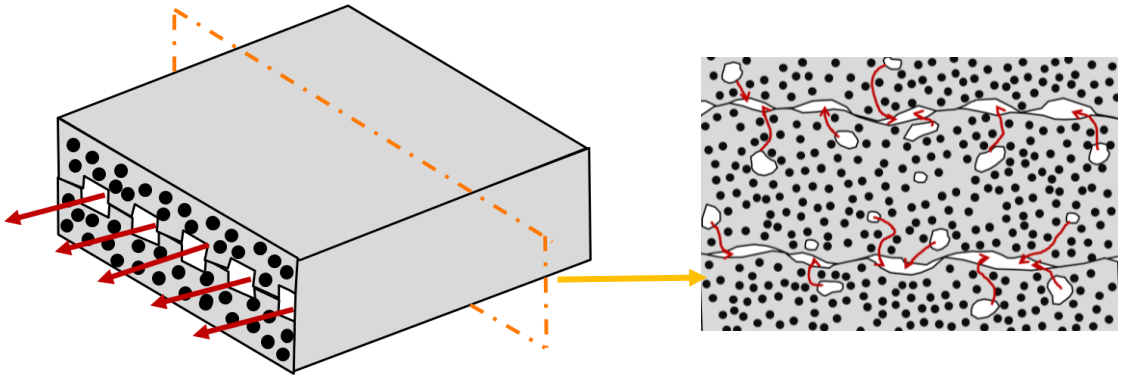


**Figure 1 : Evacuation des porosités par les canaux interplis**

Les méthodes expérimentales développées au cours de cette thèse permettent donc d'aborder les problématiques de consolidation par de nouveaux biais et sont basées sur des phénomènes simples. L'ensemble de ces instrumentations permet à la fois une approche thermique et une approche « élastique » des phénomènes de consolidation.

Etude des phénomènes de consolidation

Les résultats de ces différentes approches sont concordants et mettent en avant l'existence de trois principales étapes dans la consolidation interpli. Un premier phénomène a ainsi lieu à la Tg, il est ensuite complété par une seconde étape lors de la cristallisation froide de la matrice. Enfin la consolidation est complétée à des températures proches de la température de fusion. Aucun phénomène n'a pu être identifié, par ces méthodes expérimentales, lors de la phase de refroidissement et notamment lors de la phase de cristallisation de la matrice. De plus, aucune évolution de la résistance au cisaillement interlaminaire n'a été montré avec l'évolution de la vitesse de refroidissement. Pour cette raison, cette étape de l'élaboration n'a pas été étudiée au cours de cette thèse. Une étude de l'influence de la cristallisation chaude sur la consolidation interpli serait importante à mener en conditions de basse pression. De nombreux travaux ont déjà porté sur l'influence que peut avoir la rampe de refroidissement sur le degré de cristallinité ou la structure des phases cristallines. De même des recherches ont déjà été menées sur le rôle de la co-cristallisation dans la consolidation interpli, mais principalement en conditions de haute pression. L'évolution de la cristallisation en conditions de basse pression, ainsi que l'influence de l'architecture du pré-imprégné (présence ou non d'une couche de résine en surface) sur le phénomène de co-cristallisation restent incomprises.

*Amélioration du contact interpli à Tg et influence du degré de cristallinité*

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, cette thèse a mis en avant le fait que la consolidation interpli débute dès la Tg. Une mise en contact des plis est effectivement observable à cette température grâce aux différentes méthodes expérimentales de suivi de consolidation. On peut donc supposer que l'amélioration du contact interpli n'est pas seulement due à une évolution de la viscosité de l'ensemble fibres/matrice, comme on peut le déduire des modèles de *Lee et Springer* [1] ou encore de *Yang et Pitchumani* [2]. En raison de la faible température à partir de laquelle débute la consolidation interpli, l'état cristallin initial de la matrice joue un rôle prépondérant dans les phénomènes de consolidation. En effet, les propriétés mécaniques de la matrice à l'état solide dépendent fortement de son degré de cristallinité et de la morphologie des structures cristallines. A contrario, si la mise en contact des plis ne s'établit qu'à la fusion, les propriétés initiales du matériau n'ont pas le même impact sur ce phénomène. Les travaux menés au cours de cette thèse montrent que plus la matrice est cristalline, plus la mise en contact des plis est difficile à établir. Aucune diminution de la résistance thermique n'est observée à Tg, dans le cas de matériaux hautement cristallins. De même, les variations d'épaisseur sont quasi-nulles pour ce type de matériau et la fermeture des canaux interplis est retardée. Cette compréhension du phénomène de consolidation est un moyen d'améliorer la qualité finale des stratifiés en adaptant le cycle d'élaboration à la fois aux matériaux initiaux et à l'application visée. Ainsi, si la matrice est très amorphe, les temps de mise en contact des plis sont très courts. Les vitesses de chauffe peuvent donc être plus rapides dans ces conditions. En revanche, si le matériau est très cristallin, la mise en contact des plis est quasi-nulle avant la Tm, et il est également nécessaire d'avoir des conditions thermiques plus sévères pour le palier en température, afin de s'assurer que les cristaux préexistants sont fondus. D'un autre point de vue, un degré de cristallinité initial important est également un moyen de conserver plus longuement des canaux interplis. Ces canaux représentent des chemins

privilégiés pour l'évacuation des espèces volatiles et des porosités. On peut donc supposer qu'un matériau plus cristallin va favoriser l'évacuation des porosités. Mais un phénomène antagoniste doit également être considéré, il s'agit de la perméabilité de la résine aux espèces volatiles. En effet, la diffusion des porosités intralaminaire n'est rendue possible au-dessus de la Tg que dans les zones en phase amorphe. Il serait donc intéressant de définir la diffusion des espèces volatiles au sein d'un pré-imprégné en fonction du degré de cristallinité et pour des températures comprises entre la Tg et la Tm.
Par ailleurs, les élaborations avec suivi de pertes de charges soulignent l'importance de la cristallisation froide pour la consolidation interpli. Une étude plus précise de ce phénomène permettait d'accroitre la compréhension de l'influence de la cristallinité initiale. Une connaissance des déformations de rugosités de surface en fonction du degré de cristallinité du matériau permettrait d'affiner la compréhension du phénomène de contact, aussi bien d'un point de vue thermique que d'un point de vue « élastique ». De plus, une étude de la fusion des cristaux présents aux interfaces constituerait un moyen de prévoir les temps de mise en contact et la qualité de la consolidation interpli. Cette étude de la fusion des cristaux permettrait, notamment, d'améliorer le modèle d'écoulement se déroulant aux interplis proposé dans cette thèse, en adaptant la loi d'écoulement aux degrés de cristallinité.

*Modélisation de la mise en contact des plis*

Cette thèse propose également une modélisation du phénomène de contact suivant deux approches : une liée à l'évolution de la résistance thermique de contact et une liée à la déformation de l'aspérité liée à l'évolution du module d'Young. Ce second modèle montre bien que la déformation des aspérités et donc la mise en contact des plis dépend fortement de la cristallinité initiale de la matrice, car plus le matériau est amorphe, plus le module d'Young est faible, et notamment juste en dessous de la Tg. Une amélioration de la modélisation de mise en contact des plis pourrait être réalisée en couplant les phénomènes thermiques et mécaniques. La résistance thermique de contact pourrait alors être directement reliée à la déformation de la rugosité. Les phénomènes de dilatation thermique du matériau pourraient également être ajoutés à ce modèle. Dans un second temps, la simulation de la mise en contact des plis pourrait être directement réalisée à partir des profils de surface du pré-imprégné. Une étude de la déformation des aspérités réelles pourrait ainsi être faite en considérant une mise en contact entre une surface plane et une surface dont la forme correspond à la géométrie réelle du pré-imprégné. L'étude d'une telle déformation pourrait être menée en 3D. La difficulté d'une telle approche, sur le logiciel Comsol notamment, est liée à la gestion des points de contact entre les deux surfaces. Il faut effectivement prendre en compte de nombreux contacts très ponctuels, et ces singularités peuvent engendrer des problèmes de convergence.

Etude de la viscosité de composites unidirectionnels

Pour améliorer la compréhension des phénomènes de consolidation interpli, une étude rhéologique de l'ensemble fibres/matrice a été réalisée au cours de cette thèse. Cette approche souligne la très forte augmentation de viscosité du matériau en présence de fibres longues unidirectionnelles. En effet, un facteur 100 000 existe entre la viscosité de la matrice pure et celle de l'ensemble fibres/matrice pour une même température. L'une des principales

perspectives de cette thèse est de poursuivre l'étude de la viscosité de composites unidirectionnels. Tout d'abord, une caractérisation de l'influence de la contrainte de déformation sur la valeur de viscosité du matériau serait importante à mener. Un travail pourrait également être réalisé sur la mise en place de tests rhéologiques dont les résultats obtenus seraient moins dépendants des conditions d'essais. En effet, l'essai de « squeeze flow », ici sélectionné, fournit des résultats difficiles à interpréter en raison de la forte influence des interactions entre le plateau de compression et l'échantillon. Par ailleurs, une compréhension plus précise du phénomène de verrouillage ; proposé par *Barnes,* permettrait de prévoir la valeur de déformation limite atteignable par un stratifié, et ainsi de définir une loi de viscosité plus représentative du comportement du matériau. Le modèle sélectionné dans cette thèse est une loi de Carreau. Cependant des difficultés d'identification et d'interprétation des paramètres de cette loi ont été rencontrées. Aucune loi reliant la température à la viscosité de cisaillement nul n'a pu être établie. De plus, les faibles valeurs obtenues pour l'indice d'écoulement nous permettent de supposer qu'une autre loi pourrait être plus adaptée pour décrire le comportement de l'ensemble fibres/matrice. Ainsi, la représentation du composite par un fluide viscoélastique pourrait permettre une meilleure description du comportement rhéologique de ce type de matériaux.

Etude de la qualité finale du stratifié

*Influence des dimensions du stratifié*

Cette thèse souligne également la possibilité de consolider des stratifiés thermoplastiques sous vide, et ce, même pour des pré-imprégnés non destinés à des élaborations hors-autoclave. Les stratifiés ainsi consolidés en étuve ont une résistance au cisaillement interlaminaire semblable à celle de matériaux consolidés en autoclave (≈ 110 MPa). Par ailleurs, la résistance au cisaillement interlaminaire des matériaux élaborés sur plateau chauffant, non conçu pour permettre une bonne consolidation, peut, dans certaines conditions, dépasser les 100 MPa. De tels résultats sont encourageants pour le développement de ce procédé par le domaine industriel. Cependant, malgré de premiers résultats concernant l'influence des dimensions du stratifié (stratifiés 32 et 70 plis consolidés pendant cette thèse correspondant respectivement à des épaisseurs de 4,5 mm et 1 cm), il serait intéressant d'étudier la consolidation de stratifiés de plus grande taille en réalisant notamment des pièces d'environ 1 m de côté. De tels essais devraient être menés en parallèle avec une caractérisation de la conductivité thermique planaire des pré-imprégnés et avec une estimation de la diffusion des espèces volatiles dans le plan.

*Influence des paramètres matériau du préimprégné*

L'influence des paramètres procédé (température, pression ou encore temps) est également réalisée au cours de cette thèse. Elle permet de souligner la possibilité de réduire la pression de compaction et la température de palier, classiquement utilisées pour l'élaboration en autoclave, tout en conservant une bonne qualité de la consolidation interpli. Cette étude est un moyen d'élaborer des stratifiés thermoplastiques avec des cycles d'élaboration plus courts, et donc à coût réduit. En revanche, la compréhension de l'influence des paramètres matériaux sur les phénomènes de consolidation reste encore incomplète. Comme discuté précédemment, on a observé que le degré initial de cristallinité modifie les phénomènes de consolidation.

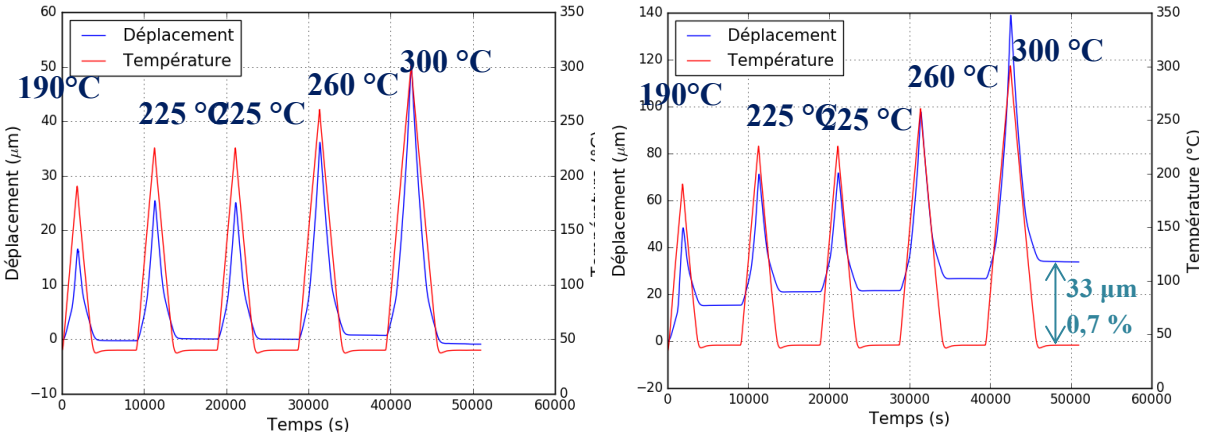
Cependant, un scénario de mise en contact, en fonction de la cristallinité, ne peut être, à ce stade, clairement identifié. Par ailleurs, le rôle de l'architecture du pré-imprégné n'a pu être clairement établi au cours de cette thèse. Les essais ont effectivement montré que des pré-imprégnés avec un très faible taux de porosité initial et une faible rugosité ont une meilleure consolidation interpli. De plus, l'influence de la couche superficielle de matrice sur le phénomène de mise en contact a également été étudiée. Cependant l'impact précis de chacun de ces paramètres n'est pas défini. Une étude découplée de chacune de ces caractéristiques pourrait être menée.

*Etude des contraintes résiduelles*

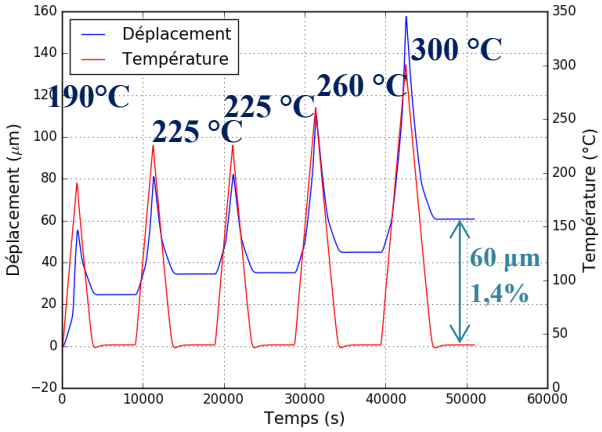
Enfin les matériaux consolidés sous bâche à vide peuvent présenter des avantages en termes de contraintes résiduelles par rapport aux matériaux consolidés sous presse. Des essais de dilatation thermique réalisés, au cours de cette thèse, ont effectivement montré que la déformation d'un stratifié consolidé sous vide, et d'un stratifié consolidé sous presse à des pressions très élevées présente d'importants écarts. Ces observations sont présentées en Figure 2. Les essais de dilatation ont été menés sur une gamme de température comprise entre 40 et 300 °C, d'une part pour des stratifiés unidirectionnels 32 plis consolidés sous presse à une pression de 60-70 bar, et d'autre part pour des stratifiés unidirectionnels 16 plis consolidés sur plateau chauffant. Différents cycles thermiques sont successivement imposés au matériau (cf. Figure 2)

- chauffe jusqu'à 190 °C puis refroidissement
- deux chauffes successives jusqu'à 225 °C suivies à chaque fois d'un refroidissement
- chauffe jusqu'à 260°C puis refroidissement,
- chauffe jusqu'à 300 °C puis refroidissement

La déformation dans la direction de l'épaisseur des stratifiés est mesurée au cours de ces cycles thermiques. La majeure partie de ces déformations est due à la dilatation thermique de la matrice. Cependant, dans le cas des stratifiés consolidés sous presse, on constate que le déplacement est non nul à la fin de chaque phase de refroidissement. Le matériau ne retrouve pas son épaisseur initiale. Cette déformation atteint une valeur de 1,4 % dans le cas du matériau A et de 0,7 % dans le cas du matériau B après application du dernier cycle thermique dont la température maximale est de 300 °C. On cherche donc à déterminer l'amplitude de la déformation mesurée après refroidissement, en fonction de la température maximale atteinte durant le cycle thermique La Figure 3 présente l'amplitude de déplacement en fonction de la température maximale atteinte lors de la phase de chauffe. On observe ainsi que l'amplitude de déformation n'est pas linéaire avec la température et que le stratifié se déforme devantage lorsqu'il atteint d'importantes températures. Dans le cas du matériau A, plus la température est élevée, plus la déformation du stratifié est importante. Ce phénomène peut s'expliquer par le changement d'état de la matrice à la Tg : au-dessus de cette température, la déformation s'accroit.

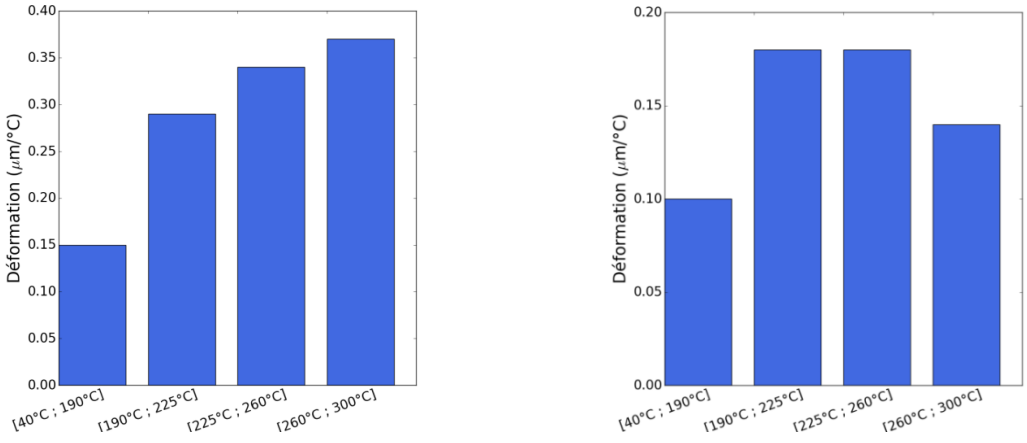



**a) Matériau B consolidé sur plateau chauffant** **b) Matériau B consolidé sous presse**




**c) Matériau A consolidé sous presse**

**Figure 2 : Evolution de la variation d'épaisseur en fonction de la température pour différents types de consolidation**




**a) Matériau A** **b) Matériau B**

**Figure 3 : Evolution du déplacement par degré en d'un matériau consolidé sous presse en fonction la température maximale atteinte par le stratifié**

Une étude plus précise de l'évolution de la déformation avant et après Tg permettrait de mieux comprendre ce phénomène observé expérimentalement. L'augmentation de la déformation au-dessus de Tg peut s'expliquer par le réarrangement de la phase cristalline lors de la cristallisation froide associé à une fusion des cristaux imparfaits pour les températures les plus élevées.

Le volume de cristallisation dépend de la pression appliquée lors de la consolidation. Des travaux ont été menés sur ce sujet notamment par *Dasriaux* [3] dans le cas du PEEK. Les variations de volume lors de la cristallisation, en fonction de la température et de la pression de recuit, sont définies suivant l'Equation 1. Cette dernière souligne ainsi que plus la pression appliquée est élevée, plus la variation de volume lors de l'étape de cristallisation est faible, car le volume est plus restreint. Ainsi lorsqu'une pièce consolidée sous d'importantes pressions est chauffée lors de son utilisation, et n'est donc plus soumise à une compression, elle se déforme davantage qu'un matériau dont le volume a pu varier librement lors de la consolidation. Cet écart de déformation avec la température représente un véritable point fort de la consolidation sous vide qui permet de produire des pièces avec une géométrie stable en cours de service. L'une des perspectives de cette thèse serait d'étudier les contraintes résiduelles de pièces élaborées en basse pression. Il serait notamment intéressant d'évaluer l'impact du gradient thermique dans la direction de l'épaisseur lors de l'élaboration sur plateau chauffant.

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha_{T<Tg}(T_g - T_{amb)} + \alpha_{T>Tg}(T_{recuit} - T_g)\frac{(P_{atm} - P_{recuit})}{K_{comp}} \qquad \textbf{Equation 1}$$

$\Delta V$ : variation de volume ($m^3$)
$V$ : volume initial ($m^3$)
$\alpha_{T<Tg}$ : coefficient de dilatation thermique pour T<Tg (/K)
$\alpha_{T>Tg}$ : coefficient de dilatation thermique pour T>Tg (/K)
$T_{amb}$ : température ambiante (K)
$T_{recuit}$ : température de recuit (K)
$K_{comp}$ : module de compressibilité (Pa)
$P_{recuit}$ : pression de recuit (Pa)

Les différentes études menées au cours de cette thèse présentent des perspectives de travaux variées. Des améliorations des méthodes de suivi de consolidation sont à mettre en place afin d'affiner le suivi thermique et le suivi des pertes de charges. Par ailleurs, des couplages thermomécaniques pourraient être ajoutés aux modèles de mise en contact et d'écoulement proposés. Une étude plus approfondie des phénomènes de co-cristallisation et de diffusion des espèces volatiles représente l'un des axes de recherche importants pour perfectionner les conditions d'élaboration et identifier les paramètres matériau optimaux pour la consolidation sous vide. Par ailleurs l'un des importants défis dans l'étude des composites reste de définir la viscosité d'un matériau à fibres longues unidirectionnelles. Enfin l'étude comparative des contraintes résiduelles entre un matériau consolidé sous bâche et un matériau consolidé en autoclave pourrait accroître le développement de la consolidation en basse pression.

## Bibliographie

[1] W. I. Lee et G. S. Springer, « A model of the manufacturing process of thermoplastic matrix composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 21, nº 11, p. 1017–1055, 1987.
[2] F. Yang et R. Pitchumani, « A fractal Cantor set based description of interlaminar contact evolution during thermoplastic composites processing », *J. Mater. Sci.*, vol. 36, nº 19, p. 4661–4671, 2001.
[3] M. Dasriaux, « Evolutions microstructurales du PEEK au-dessus de sa température de transition vitreuse lors de maintiens sous pression et température », ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2012.

# CONCLUSION GENERALE

Le milieu aéronautique doit actuellement faire face à une augmentation des cadences de production combinée à une législation durcie en termes d'émissions des gaz à effet de serre. Pour répondre à cette problématique, l'utilisation de nouveaux procédés industriels pour la fabrication de pièces structurelles en composites thermoplastiques est envisagée. En effet l'autoclave qui est la première voie d'élaboration utilisée pour ce type de pièces est très coûteux, énergivore et limite les cadences de production. Différents procédés tels que le placement de fibres sont ainsi examinés pour remplacer l'autoclave mais ils ne sont pas encore suffisamment matures pour être utilisés industriellement. Cette thèse s'intéresse à l'un de ces procédés hors-autoclave : l'élaboration sous bâche de composites thermoplastiques haute performance. Ainsi l'objectif industriel de cette étude est de déterminer si des pièces répondant au critère qualité du milieu aéronautique peuvent être obtenues par ce procédé et si oui, de définir les paramètres, matériau et procédé, idéaux pour favoriser ce type d'élaboration. Pour pouvoir répondre au mieux à cette problématique, il est nécessaire d'étudier et de définir les phénomènes de consolidation interpli de stratifiés thermoplastiques semi-cristallins en conditions de basse pression. Les travaux de cette thèse portent donc sur l'étude de ces phénomènes.

Les matériaux utilisés sont deux pré-imprégnés unidirectionnels de PEKK/fibres de carbone de deux fournisseurs différents. Une première étape de caractérisation a été menée dans le but, tout d'abord, de définir des paramètres matériaux pouvant favoriser la consolidation interpli en conditions de basse pression, et dans un second temps de modéliser les phénomènes de consolidation. Une attention particulière a été portée à l'étude profilométrique de ces pré-imprégnés. De plus, des lois de comportement ont également été proposées pour décrire la cristallisation froide de la matrice et la viscosité du composite. Une loi d'Hillier a ainsi été utilisée pour décrire la cinétique de cristallisation froide de la matrice à partir des résultats d'essais DSC. Pour le comportement rhéologique, des essais de type « squeeze flow » ont été mis en place afin d'identifier la viscosité transverse du composite. Les résultats obtenus par cette méthode ont permis d'identifier les paramètres d'une loi de Carreau pour décrire les déformations aux petites amplitudes des deux pré-imprégnés, en fonction de la température et du taux de cisaillement.

Les stratifiés ont été consolidés suivant deux voies d'élaboration : l'une en étuve et l'autre sur plateau chauffant. La seconde a été principalement utilisée pour mettre en place des méthodes de suivi de consolidation. Deux principales méthodes ont été développées : une méthode de suivi de gradient thermique à travers l'épaisseur du stratifié, avec une acquisition simultanée de la température et de l'épaisseur, et une méthode de suivi des pertes de charges. Les avantages de ces techniques sont à la fois leur facilité de mise en œuvre et leur caractère peu voire non intrusif ; les observations faites grâce à ces instrumentations sont représentatives des phénomènes de consolidation. Par ailleurs, les résultats obtenus par ces deux techniques de suivi de consolidation sont concordants. Les principales étapes de la consolidation se déroulent à la transition vitreuse, lors de la cristallisation froide et à la fusion de la matrice. L'allure du gradient thermique au cours de la consolidation présente une chute importante du gradient à Tg et une plus légère diminution à Tm. De même, une diminution d'épaisseur est observée à Tm. Dans le cas du matériau le plus rugueux, une chute importante de l'épaisseur a également lieu

à Tg. Enfin le suivi des pertes de charges souligne une baisse de débit interpli à Tg. Des instabilités de débit sont également enregistrées lors de la cristallisation froide de la matrice. Enfin une seconde réduction du débit à la fusion de la matrice est identifiée. On définit ainsi l'amorce du phénomène de mise en contact à Tg qui est complété par la co-cristallisation aux interplis lors de la cristallisation froide du matériau. Enfin le contact devient total à Tm grâce à l'écoulement de l'ensemble fibres/matrice.

Différents modèles éléments finis ont également été construits pour décrire la mise en contact des plis se déroulant à Tg et à Tm. Pour le phénomène se déroulant à Tg, une première approche thermique est proposée, en modélisant une diminution de la résistance thermique de contact aux interplis. Cette approche thermique est complétée en considérant un couplage avec la cristallisation froide de la matrice. Une approche mécanique est également envisagée pour décrire ce phénomène, en considérant la déformation des aspérités de surface par évolution du module d'Young de la matrice. L'influence du degré de cristallinité et de l'aspect de surface du pré-imprégné est également discutée dans cette simulation. Enfin un modèle est également utilisé pour décrire la déformation des aspérités à Tm. Le matériau n'est alors plus décrit comme un solide dont le module d'Young varie mais comme un fluide non-newtonien définit par la loi de Carreau identifiée expérimentalement.

Les différents travaux de cette thèse ont ainsi permis d'accroitre la compréhension des phénomènes de consolidation pour les thermoplastiques semi-cristallins. En effet, les résultats obtenus montrent que la mise en contact des plis s'établit dès la Tg pendant des temps très courts, d'après les observations expérimentales, (< 1min), et ce, même pour des pressions réduites. Cette étude souligne aussi l'importance du degré de cristallinité de la matrice sur le phénomène de mise en contact. En effet, comme ce phénomène a lieu à une faible température, la structure cristalline initiale joue un rôle prépondérant dans l'établissement du contact interpli. Ainsi plus le matériau est cristallin, plus le phénomène de mise en contact est retardé. Dans le cas de matériaux hautement cristallins, le contact interpli ne peut se dérouler que pour des températures proches de Tm, quand les cristaux sont éliminés lors de la fusion de la matrice. Dans le cas de matériaux très cristallins, les aspérités de surface ne peuvent pas se déformer à Tg en conditions de basse pression en raison du haut niveau du module d'Young de tels matériaux. La compréhension de cette étape de la consolidation et de l'influence de la cristallinité permet de jouer sur ce paramètre matériau pour déclencher plus ou moins rapidement la consolidation interpli. En effet, pour un matériau amorphe, la consolidation interpli débute dès la Tg. Les temps de consolidation peuvent donc potentiellement être réduits, et des conditions moins sévères en température et en pression peuvent être envisagées. A contrario, le contact ne s'établira que pour des températures élevées dans le cas de matériaux très cristallins. Les zones interplis restent donc ouvertes plus longtemps, ce qui peut favoriser l'évacuation des espèces volatiles.

D'un point de vue industriel, les travaux menés au cours de cette thèse montrent que des stratifiés thermoplastiques avec une haute résistance au cisaillement interlaminaire (> 100 MPa) peuvent être élaborés sous bâche à vide. La possibilité d'élaborer des stratifiés en conditions de température et de pression réduites est également soulignée. En effet, une bonne consolidation interpli du stratifié est atteignable (Bi < 0,1) à une pression minimale de 0,7 bar, une température de palier de 345 °C (≈ Tm + 10°C) et un temps de palier inférieur à 10min

dans le cas de l'élaboration en étuve. De plus, la bonne qualité des stratifiés consolidés sur plateau chauffant au cours de cette thèse constitue un point fort de l'élaboration sous bâche et une perspective d'industrialisation de ce type de procédé. L'ensemble de ces résultats montre qu'il est effectivement possible de consolider des pièces haute performance par une méthode moins coûteuse en énergie que l'autoclave. Les essais sur plateau chauffant permettent d'envisager une réduction de l'encombrement donc une augmentation des cadences de production.

Les perspectives à la suite de cette thèse sont nombreuses. Une étude plus précise et un modèle de la consolidation par co-cristallisation lors de la cristallisation froide seraient intéressants à réaliser. L'évacuation des espèces volatiles et des porosités reste un phénomène clé à comprendre pour pouvoir réellement développer l'élaboration sous bâche. Une étude comparative des contraintes résiduelles des matériaux obtenus en autoclave ou par ce procédé doit également être réalisée pour valider l'emploi de ce système d'élaboration. Enfin d'un point de vue industriel, il est également important de s'assurer que les phénomènes observés au cours de cette thèse et les conditions d'élaboration peuvent être transposées à l'élaboration de pièces de plus grandes dimensions ou plus complexes en termes d'empilement (stratifiés multidirectionnels) ou de géométrie.

# ANNEXE 1 : ETUDE DU GRADIENT THERMIQUE PAR CAMERA INFRAROUGE

Dans cette annexe, nous nous intéressons à la méthode de suivi thermique de la consolidation par une caméra infrarouge et à ses difficultés d'application. Le but de cette méthode est d'avoir un suivi thermique spatial sur toute la surface supérieure de l'échantillon. Cette approche nous permettrait d'améliorer la compréhension des phénomènes thermiques de consolidation par rapport à un suivi par thermocouple qui est ponctuel. Ces essais sont réalisés dans les cas de consolidations sur plateau chauffant et sont accompagnés d'un suivi d'épaisseur par corrélation d'images. En raison de cette seconde instrumentation, un mouchetis est réalisé sur la bâche à vide, et c'est sur cette surface qu'est effectué le suivi thermique par caméra infrarouge.

## Présentation de la caméra thermique

La caméra thermique utilisée est une caméra Flir-X6540sc sensible aux longueurs d'onde de 3 à 5 µm. Un filtre passe-bande à 4 µm est utilisé pour la gamme de température allant de 300 à 1500 °C. Comme on s'intéresse principalement aux événements proches de la température de fusion ($T_m$=335°C), on sélectionne une gamme de températures comprise entre 300 et 400°C. Elle est associée à un temps d'intégration maximum d'environ 754 µs.

## Etude d'émissivité de la peinture pour corrélation d'images

Deux peintures tenant à haute température sont utilisées pour réaliser le mouchetis sur la bâche à vide : une peinture noire et une peinture blanche. Pour pouvoir déterminer la valeur de la température mesurée par la caméra infrarouge, une étude d'émissivité de ces deux peintures est réalisée pour des longueurs d'onde comprises entre 3 et 5 µm et pour trois températures 250 °C, 300 °C et 350 °C. Les valeurs d'émissivité de ces deux peintures ont été obtenues sur un moyen du département et sont présentées au Tableau I- 1.

| **longueur d'onde [3 ; 5] µm** | **250°C** | **300°C** | **350°C** |
|---|---|---|---|
| **Peinture Blanche** | 0,44 | 0,45 | 0,48 |
| **Peinture Noire** | 0,85 | 0,86 | 0,83 |

**Tableau I- 1 : Valeurs d'émissivité des peintures haute température pour mouchetis**

Lors du suivi de consolidation, on définit des zones d'étude de la bâche pour lesquelles on souhaite connaitre la valeur de la température. Pour réaliser cela, on effectue, dans un premier temps, un traitement d'images avec la méthode de seuillage Isodata pour définir la proportion de peintures noire et blanche. À partir de ce traitement d'images, on utilise ensuite une loi des mélanges pour définir l'émissivité moyenne de la zone observée. Cette méthode est utilisée sur des zones de différentes tailles de la bâche à vide. Les écarts enregistrés entre les mesures par thermocouples et celles par caméra infrarouge sont présentées en Tableau I- 2. Tout d'abord, les valeurs de la caméra sont toujours supérieures à celles du thermocouple. Ce résultat n'est pas cohérent, d'autant plus que le thermocouple est plus près de la source de chaleur que la

bâche à vide. Par ailleurs, on constate que : quelque soit la dimension de la zone étudiée, l'écart en températures entre les valeurs du thermocouple et celles de la caméra infrarouge, est du même ordre de grandeur (≈ 30 °C). En revanche, comme attendu, plus la zone contrôlée est petite, plus la variation en températures sur la zone est faible. Ces observations nous conduisent à remettre en cause le calcul de l'émissivité globale par une simple loi surfacique des mélanges. Ces résultats soulignent donc la difficulté de suivre la température absolue d'une surface dont l'émissivité n'est pas la même en tout point. Ceci peut tout d'abord s'expliquer par le fait que la première fonction d'une caméra thermique n'est pas de mesurer une valeur absolue en température mais d'enregistrer un rayonnement sur la gamme de longueur d'onde du détecteur.

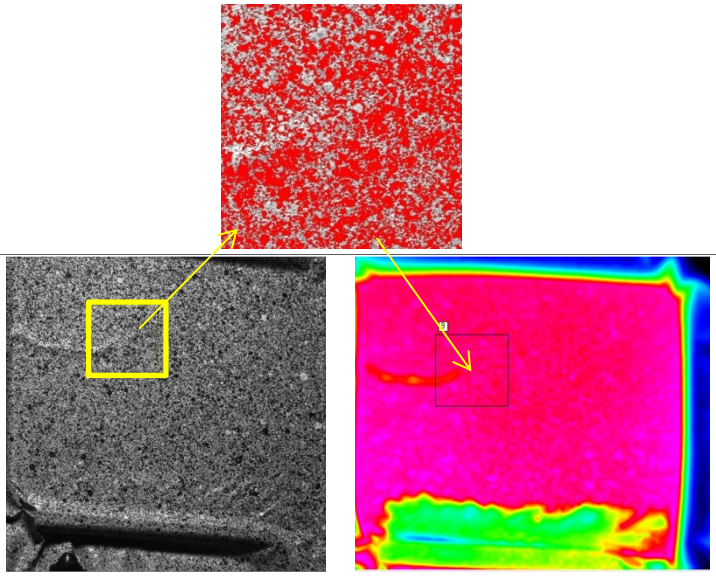


**Figure I- 1 : Construction d'une loi des mélanges pour estimer la température par caméra infrarouge**

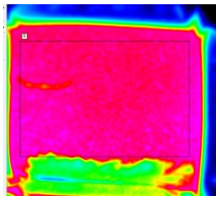
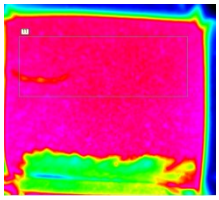
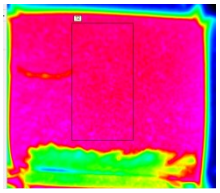
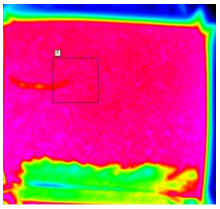
| | **ZoneA**  | **ZoneB**  | **ZoneC**  | **ZoneE**  |
|---|---|---|---|---|
| **Emissivité moyenne** | 0,78 | 0,79 | 0,78 | 0,79 |
| **Différence moyenne avec le thermocouple (°C)** | 35,7 | 29,9 | 33,2 | 29,4 |
| **Variation de température sur la zone (°C)** | 40,9 | 30,2 | 24,8 | 19,8 |

**Tableau I- 2 : Etude des valeurs thermiques obtenues par caméra infrarouge**

Par ailleurs, pour pouvoir utiliser cette instrumentation, il faudrait attribuer à chaque point de l'image une émissivité différente et suivre le déplacement de ces points. Cette approche est

d’autant plus compliquée dans le cas d’un mouchetis réalisé par une peinture, car il y a présence de zones grises dont l’émissivité doit être étudiée plus en détails car elle ne correspond ni à celle de la peinture blanche ni à celle de la peinture noire. Enfin une difficulté supplémentaire est liée aux dimensions du mouchetis, car dans certains cas la taille du pixel est plus grande que celle du mouchetis.

En raison de la difficulté de cette instrumentation, nous avons, dans cette thèse, sélectionné une méthode de mesure de gradient thermique par thermocouples.

.

# ANNEXE 2 : PROPRIETES THERMIQUES DE L'AIR

| T (K) | k (W/(m.K) | Cp (J/K.kg) | ρ (kg/m$^3$) | η (Pa.s) |
|---|---|---|---|---|
| 250 | 0,0223 | 1005 | 1,413 | 1,60E-05 |
| 300 | 0,0262 | 1006 | 1,177 | 1,85E-05 |
| 350 | 0,03 | 1009 | 0,998 | 2,08E-05 |
| 400 | 0,0337 | 1014 | 0,883 | 2,29E-05 |
| 450 | 0,0371 | 1021 | 0,783 | 2,48E-05 |
| 500 | 0,0404 | 1030 | 0,705 | 2,67E-05 |
| 550 | 0,0436 | 1039 | 0,642 | 2,85E-05 |
| 600 | 0,0466 | 1055 | 0,588 | 3,02E-05 |
| 650 | 0,0495 | 1063 | 0,543 | 3,18E-05 |
| 700 | 0,0523 | 1075 | 0,503 | 3,33E-05 |
| 750 | 0,0551 | 1086 | 0,471 | 3,48E-05 |
| 800 | 0,0578 | 1098 | 0,441 | 3,63E-05 |
| 850 | 0,0603 | 1110 | 0,415 | 3,77E-05 |
| 900 | 0,0628 | 1121 | 0,392 | 3,90E-05 |
| 950 | 0,0653 | 1132 | 0,372 | 4,02E-05 |
| 1000 | 0,0675 | 1142 | 0,352 | 4,15E-05 |
| 1100 | 0,0723 | 1161 | 0,32 | 4,40E-05 |
| 1200 | 0,0763 | 1179 | 0,295 | 4,63E-05 |
| 1300 | 0,0803 | 1197 | 0,271 | 4,85E-05 |

*F. M. White, Heat and Mass Transfer. Addison-Wesley, 1988.*

# RESUME

De nouveaux modes d'élaboration de pièces composites à matrice thermoplastique sont actuellement étudiés, par le milieu aéronautique, afin de remplacer le procédé autoclave, qui est coûteux et limite les cadences de production. Ainsi cette thèse a pour objet l'étude des phénomènes de consolidation interpli dans le cas d'élaborations basse pression. Dans ce but, deux systèmes de fabrication sont développés : l'un en étuve et l'autre sur plateau chauffant. Ces deux dispositifs permettent à la fois de définir les paramètres procédés optimaux pour assurer une bonne consolidation interpli, et de réaliser un suivi d'élaboration grâce à des mesures de variations d'épaisseur, de gradient thermique et de pertes de charges. Les matériaux utilisés sont des pré-imprégnés unidirectionnels thermoplastiques haute performance (PEKK/fibres de carbone). Une partie de ce travail est consacrée à la caractérisation de la matrice, peu étudiée dans la littérature, et à l'influence des paramètres matériau sur la qualité de l'élaboration. Deux événements de consolidation interpli sont identifiés au cours de cette étude : l'un à la température de transition vitreuse (Tg) et l'autre à la température de fusion (Tm). Ils sont respectivement associés aux phénomènes de mise en contact des plis et d'écoulement de l'ensemble fibres/matrice. Une simulation de ces étapes de consolidation est également proposée. La mise en contact des plis est notamment décrite par une évolution de la résistance thermique de contact et par un aplanissement des aspérités de surface. L'écoulement à Tm permettant la réduction du taux de porosité aux interplis est, lui, modélisé à partir des propriétés rhéologiques du matériau déterminées expérimentalement.



Mots-clés : Procédé hors-autoclave (OoA), stratifié thermoplastique, consolidation interpli, instrumentation de suivi de consolidation, PEKK/fibres de carbone, optimisation de procédés



# ABSTRACT

New manufacturing technologies of thermoplastic composite parts are being developed in order to replace the autoclave molding which requires higher manufacturing costs and longer processing time. In this context, the subject of this thesis is the study of the vacuum-bag-only (VBO) consolidation for thermoplastic (PEKK)/carbon fibers laminates. In this work, two kinds of heating method are considered: the one in an oven and the other on a heating plate. Firstly, we investigate the influence of the process on the consolidation quality. The second step of this thesis is to understand and interpret the interlaminar consolidation phenomena. For that purpose, an in-situ monitoring system has been developed to record the evolution of the laminate thickness, of the temperature gradient and of pressure losses during the whole consolidation cycle. Using these systems two major consolidation phenomena have been identified. The first one takes place at the glass transition temperature and corresponds to the establishment of intimate contact between the adjacent layers. The second one happens at the melting temperature and is associated with the flow of the molten material. The final third step is the integration of these consolidation phenomena into a FEM model. The intimate contact establishment is simulated by an improvement on the thermal contact resistance at the interlayers and by a flattening of the prepreg asperities. The melted composite behavior is described by a Carreau fluid which parameters have been experimentally identified.



Keyworsds: Vacuum-Bag-Only (VBO), thermoplastic laminates, interlaminar consolidation, consolidation set-up monitoring, PEKK/carbon fibers, process optimization