



HAL
open science

Modélisation multi-échelle de l'imprégnation d'un milieu fibreux : morphologie, mouillage et perméabilité

Valentin Rougier

► To cite this version:

Valentin Rougier. Modélisation multi-échelle de l'imprégnation d'un milieu fibreux : morphologie, mouillage et perméabilité. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMLH02 . tel-03191335

HAL Id: tel-03191335

<https://theses.hal.science/tel-03191335>

Submitted on 7 Apr 2021

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

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



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Mécanique des fluides, énergétique, thermique, combustion, acoustique

Préparée au sein de l'Université du Havre Normandie

Modélisation multi-échelle de l'imprégnation d'un milieu fibreux : morphologie, mouillage et perméabilité

**Présentée et soutenue par
Valentin ROUGIER**

**Thèse soutenue publiquement le 18 janvier 2021
devant le jury composé de**

Véronique MICHAUD	Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (LPAC), Suisse	Rapporteur
José BICO	Maître de Conférences HdR, ESPCI Paris – PSL (PMMH)	Rapporteur
Christophe BINETRUY	Professeur, Ecole Centrale de Nantes (GeM)	Examineur
Philippe BOISSE	Professeur, INSA de Lyon (LaMCoS)	Examineur
Sylvain DRAPIER	Professeur, ENSM Saint-Etienne (SMS-LGF)	Examineur
Moussa GOMINA	Chargé de Recherches HdR (CRISMAT)	Co-directeur de thèse
Joël BREARD	Professeur, Université du Havre Normandie (LOMC)	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Joël BREARD, LOMC UMR 6294 et Moussa GOMINA, CRISMAT UMR 6508

Davy DURIATTI

Docteur ingénieur de recherche, groupe DEPESTELE

Invité



Valentin Rougier : *Modélisation multi-échelle de l'imprégnation d'un renfort fibreux : morphologie, mouillage et perméabilité*, Novembre 2020

DIRECTEURS :
Joël Bréard
Moussa Gomina

LIEU :
Caen, Le Havre

A mon grand-père Ernest

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	V
Liste des symboles	IX
Introduction	1
I Lin et composites : notions générales	3
1 Les composites à matrice organique	5
1.1 Les matrices	5
1.2 Les renforts fibreux	6
1.2.1 Architectures	7
1.2.2 Matières	7
1.3 Mise en œuvre des composites	9
1.3.1 Procédés manuels	9
1.3.2 Procédés de compression	10
1.3.3 Procédés continus	10
1.3.4 Procédés par voie liquide	11
2 Le lin	14
2.1 Culture et exploitation	14
2.1.1 Culture du lin	16
2.1.2 Extraction et utilisation des fibres	16
2.2 La fibre de lin	17
2.2.1 Structure et morphologie	17
2.2.2 Caractéristiques mécaniques, physiques et environnementales	18
2.2.3 Sensibilité à l'humidité	20
II Mécanique et morphologie des milieux fibreux	25
1 Compression des milieux fibreux	27
1.1 Modèles de compression	27
1.1.1 Modèles empiriques	28
1.1.2 Modèles analytiques	30
1.1.3 Compression d'une mèche	32
1.2 Compression de lin tissé	33
1.2.1 Densité du lin humide	33
1.2.2 Protocole expérimental	35
1.2.3 Compression dans les conditions ambiantes	36
1.2.4 Compression sous humidité contrôlée	37
1.2.5 Application : infusion à humidité contrôlée	42
2 Morphologie des pores	44
2.1 Granulométrie	44
2.1.1 Acquisition et traitement des images	44
2.1.2 Analyse d'image quantitative	45
2.2 Morphologie du tissu comprimé	46
2.2.1 Préparation des échantillons	46
2.2.2 Répartition des macropores et des micropores	47

2.2.3	Granulométrie des macropores	49
2.2.4	Libres parcours moyens	50
2.2.5	Remarques sur l'influence de l'humidité	52
3	Modélisation numérique mésoscopique de la compression	53
3.1	Lois de comportement élastique en grandes déformations	53
3.1.1	Modèles hypoélastiques	54
3.1.2	Modèles hyperélastiques	55
3.2	Identification de paramètres	56
3.2.1	Potentiel d'élongation	57
3.2.2	Potentiels de compression et de distorsion	58
3.2.3	Potentiel de cisaillement	63
3.3	Implémentation numérique	65
3.3.1	Compression d'un monopli	66
3.3.2	Compression de plusieurs plis	67
3.3.3	Influence du nesting	68
3.4	Influence de l'humidité	69
3.5	Analyse morphologique	70
3.5.1	Répartition des micro et macropores	71
3.5.2	Microstructure d'une mèche	73
III Perméabilité d'un UD à deux échelles de porosité		77
1	Milieux poreux et perméabilité	79
1.1	Les milieux poreux	79
1.2	Notion de perméabilité	80
1.3	Modèles de perméabilité	81
1.3.1	Modèles analytiques	81
1.3.2	Modèles numériques	83
2	Cas des milieux poreux unidirectionnels à double échelle	85
2.1	Modèles de perméabilité à double échelle	85
2.2	Modèle K2E	86
2.2.1	Analyse dans R3	86
2.2.2	Analyse dans le plan	87
2.2.3	Application aux échantillons de lin compressé	91
2.2.4	Influence de la perméabilité des mèches	93
2.3	Estimations numériques de la perméabilité	95
2.3.1	Analyse du lin compressé	95
2.3.2	Analyse des simulations numériques de compression	97
2.4	Discussion	99
2.4.1	Tortuosité des pores	99
2.4.2	Morphologie des pores	100
2.4.3	Paramètre c_0	100
2.4.4	Répartition des micro et macropores	101
IV Dynamique du mouillage		105
1	Capillarité et mouillage	108
1.1	Capillarité	108
1.1.1	Loi de Laplace	109
1.1.2	Modèles de prédiction de la tension de surface	109
1.1.3	Mesure de la tension de surface	110

1.2	Mouillage	111
1.2.1	Loi d'Young-Dupré	111
1.2.2	Angles de contact	112
1.2.3	Mesure des angles de contact	115
2	Modèles de mouillage dynamique	117
2.1	Modèles hydrodynamiques (HD)	118
2.1.1	Modèle de Tanner-de Gennes	118
2.1.2	Modèles de Voinov et de Cox	119
2.2	Modèles de cinétique moléculaire (MKT)	121
2.2.1	Premiers modèles : relations de Blake et Haynes	122
2.2.2	Prise en compte de la viscosité d'Eyring	124
2.2.3	Prise en compte de l'énergie d'adhésion	124
2.2.4	Forme générale	126
2.3	Modèles combinés	126
2.3.1	Modèle de Zhou et Sheng	127
2.3.2	Modèle de Ruijter <i>et al.</i> ,	128
2.3.3	Modèle de Petrov et Petrov	128
2.4	Modèle de formation d'interfaces (IFM)	129
2.4.1	Equations pour un système solide-liquide-gaz simple	130
2.4.2	Expression analytique pour l'angle de contact dynamique	132
2.5	Modèles numériques	135
2.5.1	Modèles de dynamique des fluides	135
2.5.2	Modèles de dynamique moléculaire	137
3	Étude expérimentale de la dynamique du mouillage	138
3.1	Caractérisation des matériaux modèles	138
3.1.1	Choix de substrats modèles	138
3.1.2	Choix de liquides modèles	139
3.1.3	Viscosité des liquides	139
3.1.4	Masse volumique des liquides	140
3.1.5	Tension de surface liquide-air	143
3.1.6	Influence de la masse critique d'enchevêtrement	144
3.2	Mesure des angles de contact dynamiques	145
3.2.1	Protocole expérimental	145
3.2.2	Traitement des données tensiométriques	146
3.2.3	Angles de contact dynamiques	150
3.2.4	Angles de contact statiques	151
4	Évaluation des modèles de mouillage dynamique	154
4.1	Procédure d'ajustement	154
4.1.1	Modèles sélectionnés	154
4.1.2	Estimation d'erreur	154
4.1.3	Méthodes	155
4.1.4	Ajustement de données expérimentales	155
4.2	Ajustements sur les PEG	155
4.2.1	Données de Pucci et collab.	155
4.2.2	Données de cette étude	157
4.3	Ajustements sur d'autres systèmes	159
4.4	Discussion sur le modèle de Petrov	163
4.4.1	Dynamique des angles de contact microscopiques	164
4.4.2	Dynamique selon l'enchevêtrement	165

4.4.3	Limites liées à l'approche choisie	168
4.4.4	Liens avec une autre étude	169
4.5	Vers une prise en compte d'autres mécanismes	169
4.5.1	Dynamique du mouillage par des liquides non-newtoniens	169
4.5.2	Influence de la phase gazeuse	172
4.5.3	Autres sources de variabilité	172
4.6	Bilan sur l'étude expérimentale et perspectives	173
5	Modélisation numérique de la dynamique du mouillage	174
5.1	Résumé de l'article	174
5.2	Article : Slip transition in dynamic wetting for a generalized Navier boundary condition	175
5.2.1	Modélisation d'un écoulement diphasique	176
5.2.2	Données expérimentales	179
5.2.3	Mise en place du modèle numérique	179
5.2.4	Influence de la longueur de glissement	185
5.3	Autres données issues des simulations numériques	198
5.3.1	Longueur de glissement et masse molaire	198
5.3.2	Modèles IFM et Petrov	199
5.3.3	Modèles prédictifs de β	200
V	Cinétique de l'imprégnation et capillarité	205
1	Modèles d'écoulements diphasiques	208
1.1	Cinétique d'imprégnation d'un capillaire	208
1.2	Imprégnation d'un milieu poreux	210
1.2.1	Formation de vides	210
1.2.2	Écoulements diphasiques et perméabilité	212
1.2.3	Modèle unidirectionnel idéalisé	215
2	Pression capillaire et remontée d'échelle	218
2.1	Notion de pression capillaire	218
2.1.1	Influence de la rugosité	219
2.1.2	Prise en compte de la dynamique du mouillage	220
2.2	Pression capillaire et homogénéisation	222
2.2.1	Discussion sur l'approche	224
2.3	Imprégnation d'un capillaire homogénéisé	225
2.4	Application à l'imprégnation de milieux fibreux	228
	Conclusion générale	233
	Annexes	237
A	Relations stéréologiques	238
B	Propriétés physiques des PEG	239
	Bibliographie	241
	Résumé/Abstract	264

LISTE DES SYMBOLES

MÉCANIQUE

V_f	Taux volumique de fibres	m^3/m^3
σ	Contrainte	Pa
ε	Déformation	m/m
E	Module d'Young	Pa
G	Module de cisaillement	Pa
W, w	Potentiel élastique	J
J	Jacobien $J = \det F$	–
I_α	α -ième invariant de C	–
σ	Tenseur des contraintes de Cauchy	Pa
D	Tenseur taux de déformation	s^{-1}
F	Tenseur du gradient des déformations	m^{-1}
C	Tenseur de Cauchy-Green droit	–
S	Second tenseur de Piola-Kirchhoff	Pa

MORPHOLOGIE

V_V	Taux volumique	m^3/m^3
S_V	Surface spécifique	m^2/m^3
A_A	Taux surfacique	m^2/m^2
L_A	Périmètre spécifique	m/m^2
(F)	Phase des fibres	–
(P)	Phase des pores (échelle globale)	–
(P_M)	Phase des macropores	–
(P_μ)	Phase des micropores	–
$\overline{L(A, \alpha)}$	Libre parcours moyen dans la phase A et dans la direction α	m
$\frac{L_{moy}(A)}{\overline{L(A)}}$	Moyenne du libre parcours moyen dans la phase A dans plusieurs directions	–
$f(L)$ $F(L)$	Distribution et répartition granulométrique en nombre	–
$g(L)$ $G(L)$	Distribution et répartition granulométrique en mesure	–

PERMÉABILITÉ

ϕ	Porosité	m^3/m^3
Q	Débit volumique	m^3/s
c_0	Constante de Kozeny	–
K	Perméabilité	m^2
P_c	Pression capillaire	–
M	Rapport des viscosités	–

CAPILLARITÉ & MOUILLAGE

Ca	Nombre capillaire $\eta V / \gamma$	–
Re	Nombre de Reynolds $\rho V \ell / \eta$	–
ℓ_c	Longueur capillaire	m
ℓ_μ	Longueur microscopique	m
ℓ_M	Longueur macroscopique	m
β	Longueur de glissement	m
\mathcal{C}	Courbure	m^{-1}
θ	Angle de contact dynamique	rad
θ_e	Angle de contact à l'équilibre	rad
θ_a, θ_r	Angle de contact d'avancée, de reculée	rad
r_W	Rugosité (Wenzel)	–
γ	Tension de surface	N/m
f_Y	Force d'Young non compensée	N/m
Γ	Paramètre d'échelle (Cox-Voinov)	–
v_m	Volume moléculaire	m^3
λ	Distance de déplacement moléculaire (MKT)	m
κ	Fréquence des déplacements moléculaires (MKT)	Hz
μ	Coefficient de friction (MKT)	Pa · s
C_B	« Constante » de Blake	–
Λ	Rapport thermocapillaire $2k_B T / (\gamma \lambda^2)$	–
$\alpha, \mathcal{B}, \chi,$ τ	Coefficients phénoménologiques (IFM)	(divers)

DIVERS

H	Humidité	–
Δg	gonflement	–
HR	Humidité relative	%
m	Masse	kg
m_ℓ	Masse linéique	kg/m
Σ	Masse surfacique	kg/m ²
ρ	Masse volumique	kg/m ³
L, h	Longueur, épaisseur	m
r, r_f	Rayon, rayon d'une fibre	m
A, S	Aire, section	m ²
\mathcal{V}	Volume	m ³
$\mathbf{u}, \mathbf{v}, V$	Vitesse	m/s
η	Viscosité dynamique	Pa · s
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	s ⁻¹
P	Pression	Pa
T	Température	K, °C
M_n	Masse molaire moyenne en nombre	kg/mol
M_c	Masse molaire critique d'enchevêtrement	kg/mol
Φ	Fonction <i>level set</i>	–

INTRODUCTION

Les composites, matériaux obtenus par l'association de deux ou plusieurs constituants, forment le dernier membre de la grande famille des matériaux après les céramiques, le bois, les métaux et les polymères. Ils doivent leur développement au fait qu'on en attend des propriétés qu'aucun matériau monphasé ne possède. Ces propriétés sont obtenues via le renforcement d'une matrice par des renforts, qui peuvent par exemple assurer la conduction d'un courant électrique, conférer au matériau une ténacité élevée, ou encore une grande rigidité, tout en présentant d'autres caractéristiques originales. Le choix des constituants et de leur agencement influe donc sur les propriétés du composite, qui répondent alors à un besoin particulier.

Dernièrement, les composites structuraux et semi-structuraux à matrice organique ont connu un certain essor. Le renforcement de matrices polymères par des fibres longues, souvent sous forme de mèches continues tissées, permet d'obtenir des matériaux alliant une bonne tenue mécanique et une certaine légèreté. Leurs stratégies d'élaboration ne sont cependant pas encore arrivées à maturité, et les pièces souffrent souvent d'une présence relativement importante d'hétérogénéités (défauts de drapage, délaminage, vides, etc). Ces défauts occasionnent un abattement des propriétés du composite, et les pièces non conformes génèrent du rebut. Les procédés de mise en œuvre par infiltration, sur lesquels nous porterons notre attention, présentent ainsi une certaine marge d'optimisation.

D'un point de vue scientifique, l'étude de tels systèmes permet de s'intéresser à des problématiques fondamentales parfois méconnues. En effet, les divers processus impliqués dans l'élaboration d'un composite prennent place dans des préformes fibreuses qui constituent un milieu multi-échelle complexe, et font appel à un vaste ensemble de notions. La mise en forme mène ainsi à l'étude de la mécanique des milieux fibreux. Le passage d'un fluide dans la préforme nécessite de s'intéresser aux notions de perméabilité et de morphologie. A une échelle plus réduite, les interactions entre les fibres, l'air et le polymère sont décrites par le mouillage, et peuvent présenter une influence à plus grande échelle. On retrouve également des problématiques liées aux transferts de chaleur et d'humidité, ou encore à des cinétiques comme lors de la réticulation du polymère. Ces mécanismes peuvent souvent être couplés, ce qui souligne la complexité des situations envisageables et la nécessité d'une maîtrise des conditions d'élaboration.

Dans ce mémoire de thèse, nous nous intéresserons particulièrement à l'influence de la double échelle de renforts sur la mise en œuvre par voie liquide. Nous chercherons à évaluer son importance pour la bonne maîtrise des procédés, et à montrer comment on peut la caractériser et la modéliser. Nous étudierons ainsi l'impact de la mise en forme sur la répartition des échelles au sein du tissu non imprégné, et ses conséquences sur la perméabilité de la préforme. L'impact de l'humidité, paramètre d'importance lorsqu'on s'intéresse aux fibres naturelles, sera également exploré. Un deuxième volet sera consacré aux mécanismes liés à l'infiltration d'un liquide dans un milieu fibreux. Une attention particulière sera accordée à la capillarité, dont l'impact est fortement lié à l'importance de l'échelle microscopique, et découle donc de la double échelle des préformes. Nous chercherons finalement à inclure ces mécanismes dans une description macroscopique de l'imprégnation.

Le mémoire est organisé de la manière suivante.

Dans le premier chapitre, nous introduirons rapidement le concept de matériau composite, en nous concentrant sur les matériaux composites à matrice organique. Ensuite, nous exposerons les principaux procédés permettant leur mise en œuvre. Nous nous intéresserons alors au lin, végétal dont le rôle de renfort pour les matériaux composites connaît un grand essor. Nous montrerons que certaines spécificités des fibres de lin (morphologie, sensibilité à l'humidité) nécessitent d'être prises en compte pour les utiliser à bon escient.

Dans un deuxième chapitre, nous aborderons la morphologie et la mécanique des renforts tissés. Nous nous intéresserons particulièrement à la caractérisation expérimentale par compression de tissus de lin quasi-unidirectionnels, et aux conséquences sur leurs morphologies. Nous tâcherons enfin d'évaluer le recours à la simulation numérique comme outil prédictif de la répartition entre les deux échelles dans le tissu mis en forme.

Le chapitre trois portera sur la perméabilité des préformes fibreuses en utilisant un modèle analytique tenant compte de la double échelle des tissus. Nous le comparerons également à des simulations numériques.

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons à l'équilibre local d'une interface liquide-gaz mobile lorsqu'elle entre en contact avec un solide. L'étude expérimentale de la dynamique du mouillage, réalisée sur des matériaux modèles, permettra d'explorer l'effet de la masse molaire du liquide. Après une revue de la littérature, les données serviront à sélectionner et adapter un modèle multi-échelle. Dans le même esprit, nous chercherons à reproduire les expériences par un modèle numérique, afin d'évaluer une condition aux limites décrivant le glissement des fluides sur le substrat solide.

Le cinquième et dernier chapitre traitera de la cinétique de l'imprégnation d'un milieu poreux unidirectionnel par un liquide. Cette approche, nécessaire pour modéliser les procédés de mise en œuvre par infiltration, sera d'abord appliquée à l'échelle microscopique. Nous nous intéresserons à la notion de pression capillaire, que nous tâcherons d'inclure dans un cadre macroscopique pour concilier la description du poreux homogénéisé avec la dynamique du mouillage et la double échelle du milieu poreux. Finalement, l'approche proposée sera implémentée dans un modèle numérique afin d'évaluer sa pertinence.

Chapitre I

LIN ET COMPOSITES : NOTIONS GÉNÉRALES

Naslain [193] définit un composite de la manière suivante :

C'est un solide polyphasé dans lequel deux ou plusieurs constituants sont associés en vue de lui conférer, à l'échelle macroscopique et au moins dans certaines directions, un ensemble original de propriétés que les constituants pris isolément ne permettent pas d'atteindre.

Un composite contient une phase continue appelée « la matrice » et une phase discontinue appelée « le renfort ». Puisque le concept de matériau composite consiste à renforcer une matrice, celle-ci est, par principe, le constituant de base. Elle a pour rôle de lier les constituants, transmettre les efforts et protéger le bloc composite contre les agressions chimiques, thermiques, mécaniques, etc.

Une première classification des matériaux composites peut donc être faite en fonction de la nature de leur matrice. On retrouve ainsi les composites à matrice céramique (CMC), les composites à matrice métallique (CMM) et les composites à matrice organique (CMO). Chaque famille de composites présente des caractéristiques propres qui les rendent plus ou moins adaptés à certaines utilisations. La température de service est un exemple de critère permettant d'opérer un choix : alors que les CMC résistent aux très hautes températures (jusqu'à 1600 °C), les CMO sont limités aux températures plus faibles (250 °C), et les CMM sont utilisés dans des gammes intermédiaires (généralement de 200 à 1000 °C). D'autres critères entrent également en jeu – citons par exemple la masse, le coût, la disponibilité ou encore la facilité de mise en œuvre.

L'élaboration d'un matériau composite induit également la formation d'hétérogénéités. La présence de « vides », qui sont des inclusions gazeuses dans la matrice, est l'une des plus courantes. Ces hétérogénéités peuvent fortement influencer les propriétés du composite, et constituent une phase qui doit donc être prise en compte.

Nous nous intéresserons aux composites à matrice organique, généralement constitués d'une matrice polymère, et plus particulièrement aux composites à renforts fibreux, souvent utilisés dans des applications structurales ou semi-structurales de par leur rigidité importante. La faible densité des matrices organiques rend les CMO d'autant plus adaptés pour des applications nécessitant des matériaux légers, comme dans l'aéronautique, l'automobile ou les sports et loisirs.

1.1 LES MATRICES

Parmi les matrices utilisées dans les CMO, on trouve des polymères thermoplastiques et des polymères thermodurcissables [12].

LES MATRICES THERMODURCISSABLES (TD) sont formées à partir d'un précurseur monomère ou pré-polymère (résine) qui, mélangé à un agent réticulant (durcisseur) et éventuellement à d'autres composants, donne lieu à une réaction de polymérisation irréversible par apport de chaleur. Le polymère ainsi obtenu est réticulé, amorphe et peu sensible à la température, mais il n'est pas recyclable puisque la réaction est irréversible.

LES MATRICES THERMOPLASTIQUES (TP) sont formées à partir de polymères linéaires ou peu ramifiés généralement solides à température ambiante, qui se liquéfient avec l'augmentation de la température. Il faut donc les chauffer au-delà de leur température de fusion pour les mettre en œuvre, puis les refroidir afin qu'elles se solidifient.

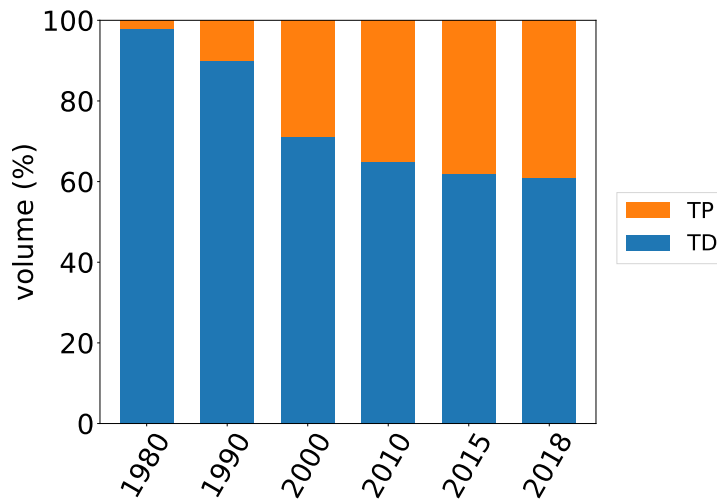


Figure I.1 – Evolution de la part des matrices thermoplastiques (TP) et thermodurcissables (TD) dans les CMO au cours des quarante dernières années [228]

Les composites à matrice TD sont plus répandus que ceux à matrice TP, dont la part augmente cependant de manière régulière (figure I.1). Les thermodurcissables proviennent généralement de précurseurs liquides à température ambiante, ce qui facilite leur mise en œuvre. Ils offrent également une meilleure tenue en température. La quasi-impossibilité de leur recyclage ou de leur réparation, ainsi que la nocivité des précurseurs, constituent cependant des inconvénients majeurs des TD par rapport aux TP. D’autres critères, comme ceux présentés dans le tableau I.1, peuvent également entrer en ligne de compte pour motiver le choix de la matrice.

Matrices	TD	TP
Etat de base	Liquide visqueux	Solide
Stockage	Réduit	Long
Cycle	Long (polymérisation)	Court
Tenue au choc	Limitée	Assez bonne
Tenue thermique	Meilleure	Réduite
Chutes et déchets	Perdus	Recyclables
Conditions de travail	Emanations de solvants	Propreté

Tableau I.1 – Comparaison qualitative des matrices thermoplastiques (TP) et thermodurcissables (TD) [28].

1.2 LES RENFORTS FIBREUX

Dans un composite structural ou semi-structural, le rôle de la matrice est de protéger le renfort puis de transmettre les sollicitations mécaniques. Le renfort assure la rigidité et la résistance mécanique du matériau composite. Les fibres longues constituent souvent un renfort de choix pour ces applications, notamment du fait de leur élancement qui procure une grande longueur d’interface avec la matrice.

1.2.1 Architectures

Les renforts fibreux se retrouvent suivant différentes morphologies, généralement choisies selon la taille, les dimensions et la structure de la pièce, l’affinité physico-chimique avec la matrice, ou encore l’adéquation avec les procédés de mise en forme. L’utilisation de renforts tissés ou tressés est courante. Le tissage des fibres peut permettre une optimisation de la mise en œuvre et une amélioration de leur rôle de renfort au sein du composite, en exploitant leur agencement et leur anisotropie ; c’est là un des rôles de l’ingénierie textile dans les matériaux composites.

La disposition et l’architecture des renforts induisent une ou plusieurs directions privilégiées lors de la mise en forme, qui influenceront les caractéristiques de la pièce finale. La connaissance des sollicitations du matériau en service est déterminante pour le choix d’une architecture des renforts.

On peut classer les architectures des renforts selon leurs dimensions et leurs orientations (figure I.2). Les mèches ou fils, qui sont un assemblage de fibres alignées, constituent un renfort mono-axe à une dimension. Parmi les renforts bidimensionnels, on distingue les mats (non axiaux) et les unidirectionnels ou UD (uni-axe). Les renforts comportant plus d’orientations sont bi-axe, les tissus étant très répandus. On trouve également des renforts tridimensionnels.




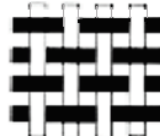
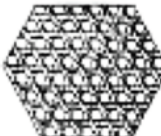


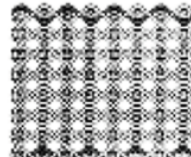

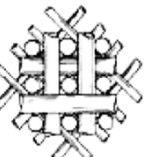

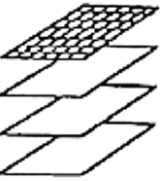
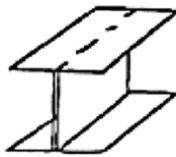
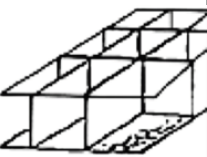

AXE DIMENSION		0	1	2	3	n
		NON-AXIAL	MONO-AXIAL	BI-AXIAL	TRI-AXIAL	MULTI-AXIAL
1D			 Fil			
	2D	 Mat à fibres coupées	 Nappe UD	 Armure toile tissée	 Tissage triaxial	 Tricots multiaxiaux
3D	ELEMENT LINEAIRE		 Tresse 3D	 Tissage multicouche	 Tissage triaxial 3D	 Tissage multiaxial nD
	ELEMENT PLAN	 Non-tissé 3D	 Laminé cousu	 Poutre en H ou I	 Nid d'abeilles	 Tricot double paroi

Figure I.2 – Classification des architectures de renforts fibreux et assimilés.

1.2.2 Matières

Les fibres utilisées comme renfort dans les matériaux composites se distinguent par leur nature et leurs spécificités techniques. On peut les classer selon leur origine [172] :

SYNTHÉTIQUES : issues d'une synthèse chimique. Elles peuvent être *organiques* (aramide, polyéthylène) ou *inorganiques* (verre, carbone).

NATURELLES : d'origine *animale* (laine, fil d'araignée), *minérale* (basalte, amiante) ou *végétale* (coton, lin).

Les fibres synthétiques dominent largement en termes de volume de production destiné aux matériaux composites. On constate cependant une augmentation progressive de l'utilisation des fibres naturelles (figure I.3). Parmi elles, les fibres biosourcées végétales et animales présentent pour la plupart l'avantage d'être renouvelables et peu polluantes. Avec le développement de la conscience écologique, cette famille de fibres présente un attrait croissant. Du fait que ces fibres sont souvent courtes, elles doivent être filées pour obtenir un fil continu qui sera tissé, tressé, tricoté etc.

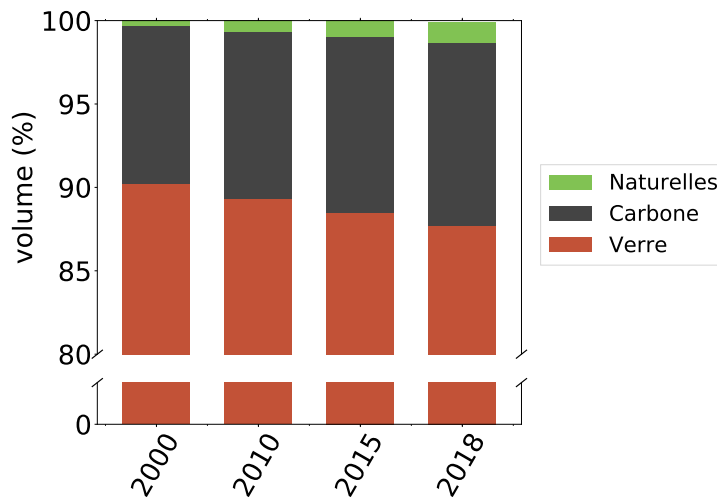


Figure I.3 – Evolution du taux d'utilisation des fibres de carbone, de verre et des fibres naturelles comme renforts de CMO au cours des vingt dernières années [228]

En termes de propriétés mécaniques et physiques, les fibres de carbone occupent une place privilégiée, malgré leur coût et leur nocivité. Elles sont utilisées pour des applications à très hautes performances et notamment très appréciées dans l'aéronautique. Les fibres de verre présentent une rigidité relativement élevée et un coût très bas. Elles sont logiquement très usitées, mais leur densité élevée entrave leur utilisation pour un certain nombre d'applications. D'autres fibres synthétiques sont également utilisées de façon plus marginale, comme les fibres de basalte et d'aramide.

Le tableau I.2 présente une comparaison de certaines fibres utilisées comme renfort de matériaux composites.

	Module d'Young	Résistance mécanique	Masse volumique	Longueur	Coût
Fibre	GPa	MPa	g/cm ³	mm	\$/kg
Carbone	220-240	2200-4800	1.4	continue	20-160
Verre E	70	2000-3500	2.5	continue	1.63-3.26
Aramide	65	3000	1.4	continue	20-80
Basalte	80-100	2900	2.7	continue	2.7-3.3
Coco	4-6	105-175	1.15-1.46	20-150	0.25-0.5
Jute	35-60	400-860	1.5	1.5-120	0.35-1.5
Chanvre	58-70	550-1100	1.5	5-55	1-2.1
Lin	50-80	400-1400	1.5	5-900	2.1-4.2

Tableau I.2 – Propriétés physiques et mécaniques (en traction) de quelques fibres unitaires [21, 95, 122, 153, 210, 292, 303].

1.3 MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES

De nombreux procédés de mise en œuvre des matériaux composites à matrice organique ont été développés. Ils présentent chacun des avantages et inconvénients propres, et leur pertinence dépend donc du produit désiré ainsi que du contexte technique, écologique et économique. Ici, nous présenterons brièvement une liste non exhaustive des techniques les plus utilisées.

1.3.1 Procédés manuels

Les procédés manuels de mise en œuvre requièrent généralement l'intervention directe d'un opérateur sur la préforme. Faisant partie des premiers procédés utilisés, ils présentent l'avantage d'être faciles d'accès puisqu'ils requièrent relativement peu d'équipement.

MOULAGE AU CONTACT

La mise en œuvre par moulage est effectuée à température ambiante et sans pression. L'opérateur dépose les renforts secs sur un moule puis les imprègne de résine à l'aide d'un rouleau débulleur et d'un pinceau. Après durcissement, la pièce est démoulée et détournée. Ce procédé permet d'atteindre des taux de renforts compris de 20 à 55 % en masse. Il convient pour des pièces de grandes dimensions produites en petites séries, mais présente des risques liés au dégagement de composés organiques volatils (COV).

PROJECTION SIMULTANÉE

Ce procédé consiste à projeter simultanément le renfort découpé et le polymère sur un moule à l'aide d'une machine de projection. Comme pour le moulage au contact, un rouleau débulleur est ensuite utilisé pour compresser le composite en et évacuer le plus de bulles possible. Le moulage par projection simultanée présente des inconvénients similaires au moulage au contact, et ne permet pas l'utilisation de fibres longues.

MOULAGE SOUS VIDE

Comme pour le moulage au contact, on commence par disposer les renforts sur un moule rigide. On verse dessus la résine catalysée, puis on referme le tout sous un contre-moule généralement souple. On peut également utiliser des renforts pré-imprégnés (prépregs).

La cavité est ensuite mise sous vide, et la pression exercée par l'atmosphère plaque le contre-moule, répartissant la résine jusqu'à consolidation. L'ensemble peut également être chauffé sous autoclave. Cette technique permet la production de petites séries de pièces, et présente un risque d'exposition aux COV moindre par rapport au moulage au contact.

1.3.2 Procédés de compression

Les procédés de mise en œuvre par compression font appel à un outillage plus conséquent que pour les procédés manuels. Ils nécessitent un moule et un contre-moule rigides, et mettent en jeu des pressions plus importantes, souvent de l'ordre des 50 à 100 bar.

SMC ET BMC

Le moulage par compression de mat préimprégné (en anglais SMC pour *Sheet Molding Compound*) procède avec une nappe de renforts, imprégnée par une résine et des charges, et découpée selon des dimensions déterminées. Le semi-produit du moulage par injection de compound (en anglais BMC pour *Bulk Molding Compound*) est préparé dans un malaxeur, où l'on mélange une résine, des charges et des adjuvants, auxquels on ajoute des fibres coupées. La suite des opérations de la mise en œuvre des SMC et des BMC consiste en une compression du semi-produit dans un moule chaud jusqu'au durcissement, puis au démoulage. Ces procédés permettent des cadences de production élevées et une économie de matière, mais représentent un coût initial important.

MOULAGE DE THERMOPLASTIQUES PAR COMPRESSION

Ce procédé (appelé en anglais TPC pour *ThermoPlastic Compression*) consiste à emboutir une plaque de thermoplastique renforcée par des fibres, préalablement ramollie en la chauffant, entre un moule et un contre-moule. Les pièces ainsi réalisées peuvent épouser des formes complexes.

1.3.3 Procédés continus

Ces procédés permettent d'obtenir des matériaux composites constitués de fibres imprégnées continues.

PULTRUSION

La pultrusion est réalisée à partir d'un renfort continu tiré par un banc de traction. Le renfort est imprégné par un bain de résine et mis en forme par un passage à travers une filière chauffée. Celle-ci permet la polymérisation de la résine afin d'obtenir un composite profilé. La pultrusion ne permet que la réalisation de pièces profilées, bien que leur section puisse être complexe et qu'elle offre une bonne cadence de production.

DÉPOSE DE BANDES AUTOMATISÉE

La dépose automatique de bandes (en anglais ATL pour *Automated Tape Laying*) et le placement automatisé de fibres (en anglais AFP pour *Automated Fibre Placement*) permettent d'automatiser la dépose de pré-imprégnés. Les bandes de pré-imprégnés sont enroulées sur un mandrin alimentant un dispositif de dépose. Ce dernier vient déposer les semi-produits sur un moule en les chauffant localement afin de les consolider. Le défi principal rencontré par ces technologies vient de la réalisation de pièces fortement courbées, qui peuvent occasionner des défauts de mise en forme.

ENROULEMENT FILAMENTAIRE

Ce procédé permet de réaliser des pièces de révolution par enroulement des semi-produits autour d'un mandrin selon un angle choisi. Lors de l'utilisation de matrices

thermodurcissables, celles-ci sont généralement chauffées sous autoclave après leur dépose. Les pièces obtenues sont ensuite démoulées en enlevant le mandrin.

1.3.4 Procédés par voie liquide

Les procédés par voie liquide (en anglais LCM pour *Liquid Composite Molding*) sont une famille de procédés qui consistent à forcer l'imprégnation des préformes fibreuses sèches par le polymère liquide, le plus souvent thermodurcissable. Ils permettent de fabriquer des pièces complexes de façon contrôlée.

MOULAGE PAR INJECTION

Le moulage par injection (en anglais RTM pour *Resin Transfer Molding*) est effectué au sein d'un moule rigide fermé et chauffé dans lequel est disposée la préforme. Le polymère est ensuite injecté sous pression jusqu'à remplir la cavité. On trouve plusieurs variantes du procédé, avec par exemple un tirage du vide, ou encore une compression de la préforme par le contre-moule.

MOULAGE PAR INFUSION

Pour réaliser un moulage par infusion, la préforme est disposée sur un moule rigide puis recouverte d'un bache souple, le tout étant étanchéifié par des joints. Le système est complété d'une sortie reliée à une pompe à vide, et à une ou plusieurs entrées connectées à une réserve de polymère. La pression de l'air ambiant comprime la préforme mise sous vide, et pousse le polymère à l'infiltrer. Une fois l'imprégnation achevée et la résine polymérisée, on peut démouler le composite. Cette technique peut être délicate à mettre en place, mais elle est facilement accessible et permet l'obtention de pièces performantes et maîtrisées.

Au cours des dernières années, les procédés manuels ont progressivement cédé la place aux procédés par voie liquide (figure I.4). Ces derniers permettent en effet une meilleure maîtrise de la mise en œuvre, et donc l'obtention de pièces de haute performance. Tous ces procédés de mise en œuvre sont cependant soumis à des problèmes techniques spécifiques. En particulier, la mise en œuvre s'accompagne de l'apparition d'hétérogénéités sous différentes formes (vides, déformations post-cuisson, etc.), que l'on cherchera à maîtriser afin de garantir les performances du matériau.

Une grande partie de ces hétérogénéités trouve ses origines dans les divers processus physiques et chimiques mis en jeu lors de l'élaboration (figure I.5). Ils sont régis par de multiples paramètres, que l'on peut séparer en deux catégories :

- Les paramètres *intrinsèques*, comme la nature et l'architecture du renfort ou la typologie des pores, dépendent des matières et matériaux mis en jeu. Ils s'accompagnent de nombreuses variabilités [44], qu'il est désirable de minimiser afin de mieux maîtriser le procédé.
- Les paramètres *extrinsèques*, comme la température ou la sollicitation mécanique, peuvent être directement contrôlés durant la fabrication du composite.

L'amélioration de la santé matière passe donc par la maîtrise de ces processus. Leur connaissance est cependant compliquée par plusieurs sources majeures de difficulté. D'une part, les préformes fibreuses utilisées pour renforcer les composites constituent un milieu complexe, à la morphologie variable et souvent multi-échelles. D'autre part, les processus dépendent des paramètres intrinsèques et extrinsèques (figure I.6), mais peuvent également s'influencer mutuellement. On parle alors de couplages, qui accentuent encore la difficulté

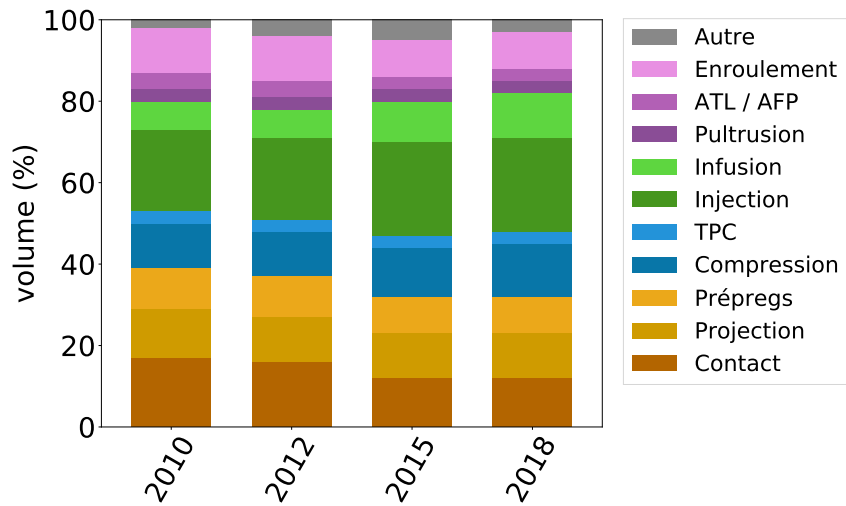


Figure I.4 – Evolution de la répartition des principaux procédés de mise en œuvre des CMO [228].

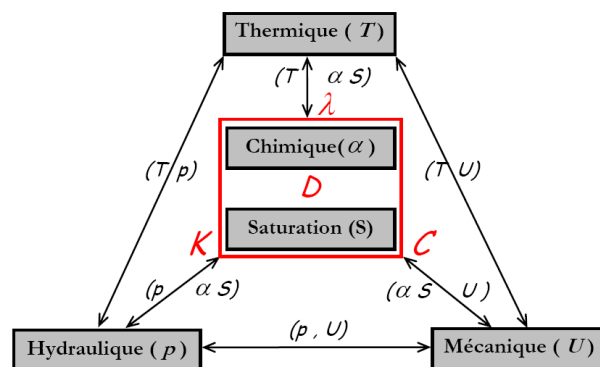


Figure I.5 – Schématisation des principaux processus physiques et chimiques et de leurs couplages dans les procédés LCM [53].

liée à la modélisation du procédé : par exemple, une déformation de la préforme modifie l'écoulement du liquide. Bien qu'il soit souvent souhaitable de s'affranchir des couplages, ils ne peuvent pas nécessairement être évités. En conséquence, de nombreux processus restent encore mal compris, et leur influence sur le procédé souvent mal appréhendée.

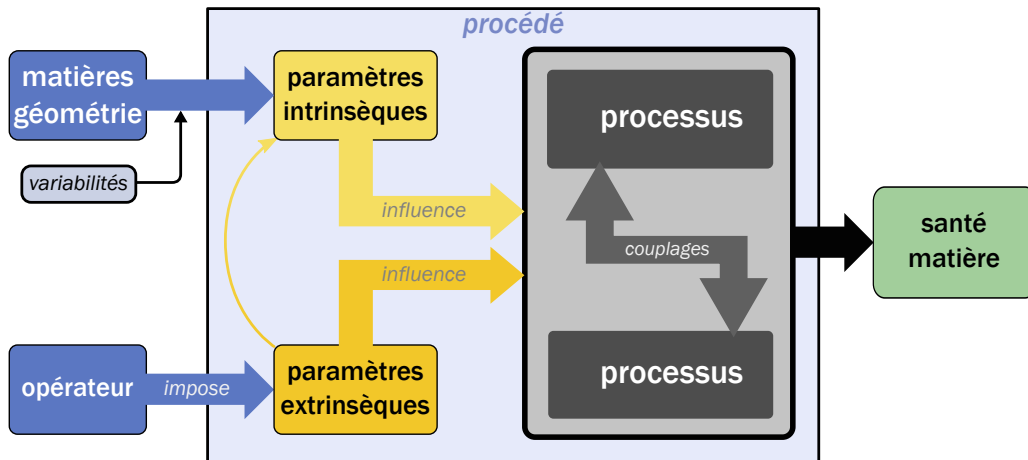


Figure I.6 – Représentation simplifiée d'un procédé d'élaboration.

Dans cet esprit, l'utilisation de fibres végétales pour le renforcement d'une matrice requiert des études spécifiques. Elles présentent des variabilités différentes de celles des fibres synthétiques (variations annuelles, géographiques, morphologie des fibres, sensibilité à l'eau), mais offrent également des caractéristiques originales de grand intérêt. Leur légèreté et leur innocuité en font des candidats de choix pour de nombreuses applications. En particulier, les fibres de lin sont maintenant utilisées pour leurs bonnes performances mécaniques et leur transparence aux ondes. Dans cette étude, nous nous intéresserons particulièrement à l'utilisation de ces fibres comme renforts de matériaux composites, sous forme de tissus bidirectionnels et quasi-unidirectionnels. La partie suivante présente le lin et ses spécificités de manière détaillée. Nous verrons comment est organisée sa culture et son exploitation, et nous exposerons quelques caractéristiques pertinentes pour de son utilisation comme renfort dans les composites.

Le lin est une plante annuelle connue de l'Homme depuis plusieurs millénaires. Cultivé par les Égyptiens durant l'antiquité, il est depuis lors utilisé pour la confection de vêtements et de cordages, et ses graines sont consommées sous diverses formes (huile, bière ou telles quelles). De nos jours, les différents co-produits issus de l'extraction des fibres sont également valorisés dans diverses applications. Les anas peuvent par exemple servir de litière pour animaux, de combustible, être utilisés pour le paillage ou pour l'isolation. Des études visent activement à trouver de nouvelles façons de les valoriser, comme par l'extraction de nanocellulose [150]. Les étoupes sont utilisées en papeterie ou dans d'autres débouchés techniques. Les fibres issues de la tige sont une matière noble prisée de l'industrie textile (lingerie, literie). Depuis peu, les fibres sont également utilisées comme renfort dans les CMO, ouvrant ainsi le marché de la fibre technique.

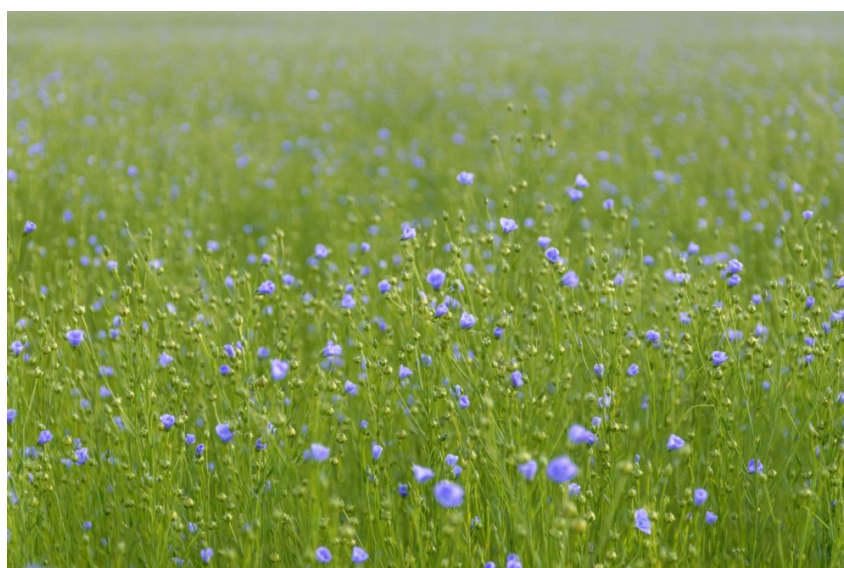


Figure I.7 – Photographie d'un champ de lin en fleurs à Cambes-en-Plaine (Calvados).

Nous nous intéresserons ici au lin textile (*linum usitatissimum*), dont sont extraites les fibres utilisées dans des matériaux composites structuraux et semi-structuraux. Son exploitation implique des étapes diverses incluant sa culture, l'extraction des fibres et leur tissage. Elle fait appel à des savoir-faire uniques, entretenus et transmis par les cultivateurs, tailleurs et tisseurs, et permettant l'obtention d'un produit de qualité adaptée et maîtrisée.

2.1 CULTURE ET EXPLOITATION

Grâce à un climat favorable, à une composition des sols adaptée et au savoir-faire des exploitants, le lin textile cultivé en Europe de l'ouest est reconnu pour sa qualité. La filière européenne représente 80 % de la production mondiale de fibres teillées [26] et, en particulier, la filière française en est le leader. Au niveau national, la Normandie arrive en tête avec 50 % du volume mondial [114]. En 2018, cette région a produit près de 91 000 t pour une surface cultivée de 65 086 ha, soit près des deux tiers de la production nationale (figure I.8).

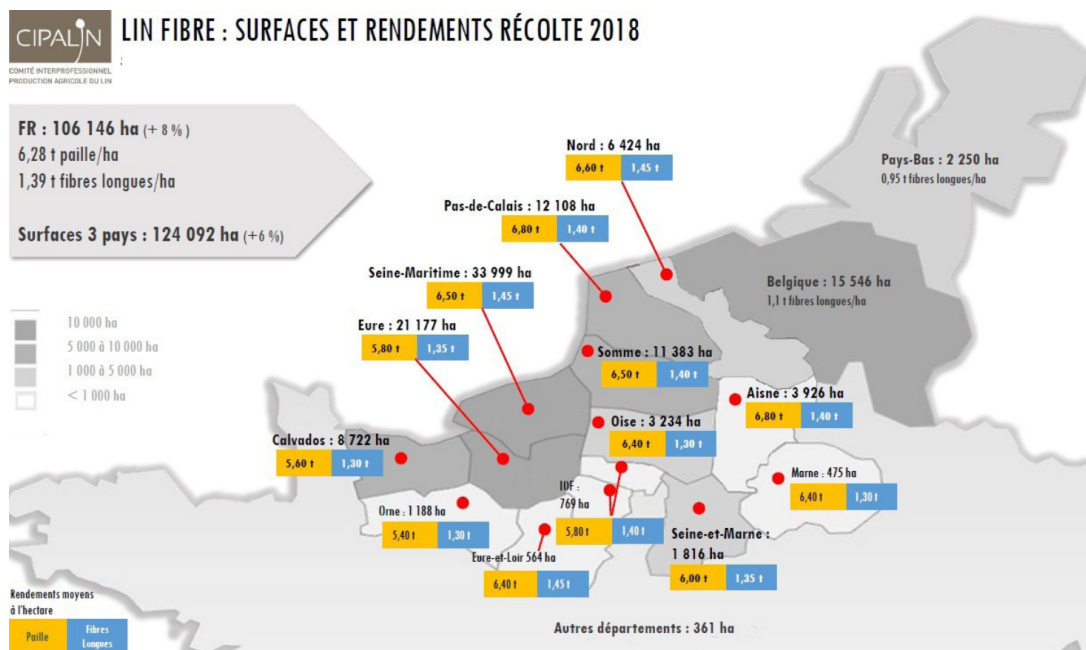
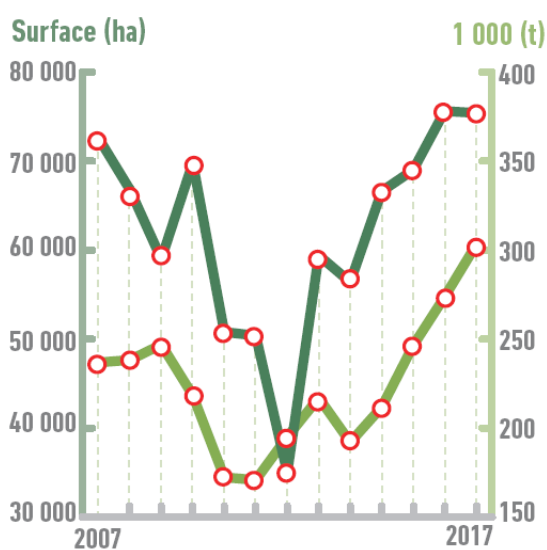


Figure I.8 – Production de lin en Europe de l’ouest en 2018. Une surface cultivée de 135 000 ha est prévue pour l’année 2020 en France [107].

Cette production suit une tendance haussière depuis près d’une dizaine d’années (figure I.9). Alors que les surfaces cultivées tendent à décroître au niveau mondial, elles augmentent nettement en France. Bien que la pandémie de Covid-19 soit susceptible de perturber cette dynamique, un total de 135 000 ha emblavés est prévu pour l’année 2020 en France par le Comité Interprofessionnel de Production Agricole du Lin (CIPALIN) [107]. Pour évoquer l’importance du lin en Europe, signalons que les acteurs de cette filière sont organisés dans la CELC (Confédération Européenne du Lin et du Chanvre).



Source : Agreste - SAA

Figure I.9 – Surfaces cultivées et production en Normandie [290].

2.1.1 Culture du lin

La culture du lin demande peu d'intrants (aucun engrais et peu de produits phytosanitaires). Elle est donc peu nocive pour l'environnement. On peut distinguer trois étapes principales :

SEMIS ET CROISSANCE

La culture du lin textile commence par un semis effectué au cours du printemps, entre février et avril. En Normandie, grâce à un terroir parfaitement adapté (températures douces, précipitations), la croissance de la plante dure une centaine de jours environ. Durant cette période, la vitesse de croissance évolue suivant plusieurs phases distinctes [21, 72, 264].

ARRACHAGE

Après une floraison en juin et l'accumulation d'environ 1000 °C de températures journalières, les fibres atteignent leur maturité [29]. Les tiges de lin mesurent alors environ 1 m, et les fibres représentent 41 % de leur masse. Lorsque le récoltant juge le moment propice (généralement à la fin du mois de juillet ou début août), le lin est arraché à l'aide de machines spécialisées. Il est alors étalé au sol en rangées régulières appelées andains, en veillant à bien séparer les zones de tête et de pied.

ROUISSAGE

Durant les semaines qui suivent l'arrachage, les andains sont exposés à l'air libre avant d'être ramassés – généralement en septembre. Cette phase, appelée rouissage, permet à des microorganismes (champignons et bactéries) de s'attaquer aux tiges, séparant en partie les fibres de l'écorce ligneuse. Un lin bien roui permet d'optimiser l'extraction des fibres et leurs performances. S'il est sous-roui, le lin nécessitera un traitement mécanique agressif, potentiellement nocif à la qualité et au rendement des fibres. S'il est sur-roui, la fibre pourra également subir un abaissement de ses propriétés mécaniques. L'expertise du récoltant est donc critique, puisqu'elle lui permet de choisir le moment de récolte opportun, afin de maximiser la qualité et le coût des fibres. Un système de classification et de notation des propriétés organoleptiques du lin permet de qualifier chaque lot en vue de sa vente.

2.1.2 Extraction et utilisation des fibres

Une fois le lin récolté dans les champs, il est stocké sous forme de balles jusqu'à ce que commence la transformation et le conditionnement des fibres. Les étapes du conditionnement dépendent de la destination des fibres. Nous nous intéresserons ici à celles utilisées pour l'industrie textile.

TEILLAGE

Première étape de l'extraction des fibres, le teillage permet de séparer les faisceaux de fibres (filasse) des parties ligneuses des tiges. On commence par éliminer les corps étrangers inopinément mélangés au lin pendant le ramassage en champ, dans les nappes déroulées. La nappe de lin est ensuite étirée et passée dans une broyeuse mécanique afin d'ouvrir les tiges. Celles-ci sont alors battues entre deux tambours munis d'écangs afin d'éliminer un maximum d'anas (écorces) et d'étoupes (fibres courtes). Ces co-produits sont également récupérés et seront utilisés pour d'autres applications.

PEIGNAGE

En sortie de teillage, la filasse est peignée entre des peignes de plus en plus fins, afin de dénouer les faisceaux et d'éliminer le reste de fibres courtes. Les fibres peignées sont alors récupérées sous la forme d'un ruban continu de fibres parallèles.

FILAGE

Pour obtenir un fil contrôlé et aisément exploitable, les rubans distribués par les tailleurs sont traités par des filatures. Plusieurs rubans sont étirés successivement en passant en parallèle entre des rouleaux tournant à une vitesse contrôlée, puis ils sont croisés afin de les homogénéiser. Les étirages successifs permettent donc d'obtenir un fil au titre maîtrisé, et à la variabilité fortement réduite. Cette homogénéisation permet notamment de mélanger des fibres issues de différents lots et d'obtenir un fil aux propriétés constantes. D'autres opérations peuvent également être effectuées selon l'application visée (blanchiment, ensimage).

TISSAGE

Les fils peuvent ensuite être utilisés pour la confection d'un tissu. Sur un métier à tisser, des fils de trame sont entrelacés perpendiculairement aux fils de chaîne tendus, selon l'armure désirée.

Cette suite d'opérations n'est pas sans conséquences sur les propriétés des fibres de lin. Les traitements subis s'accompagnent d'un raccourcissement des faisceaux, d'un abattement de leurs propriétés mécaniques, et d'une augmentation des dislocations au sein des fibres [21]. Appliqués à bon escient, ils restent cependant bénéfiques pour l'utilisation des fibres comme renforts, puisqu'ils permettent une forte réduction des sections de faisceaux de fibres et l'élimination des écorces.

2.2 LA FIBRE DE LIN

Au sein d'une tige de lin, les fibres sont liées par un ciment pectique et les faisceaux sont disposés en périphérie de la tige (30 à 40 faisceaux). Les faisceaux, qui mesurent une dizaine de centimètres de longueur, contiennent jusqu'à une quarantaine de fibres. Ce sont essentiellement ces fibres qui assurent la rigidité de la plante. Pour le renforcement des composites, la qualité des fibres extraites est primordiale, puisque leurs propriétés confèrent au composite ses performances mécaniques. L'étirage est une étape importante qui permet de calibrer la masse linéique des rubans de fibres, qui entrent dans la confection des tissus – ce procédé affecte fortement la finesse et la longueur des faisceaux.

2.2.1 Structure et morphologie

La fibre de lin est constituée d'une cellule allongée. Celle-ci se développe en deux phases durant la croissance de la plante, et atteint une longueur L de 4 à 80 mm, avec un diamètre apparent d de 5 à 80 μm pour une moyenne proche de 20 μm [264]. La section d'une fibre est irrégulière (figure I.10). Barbulée [21] mesure des excentricités (rapport entre les diamètres apparents maximal et minimal) généralement voisines de 1.3 sur ces sections. Généralement, la section droite de la fibre est assimilée à une section circulaire. Au centre de la fibre, on trouve un lumen qui constitue en moyenne 8 % de l'aire de sa section [72].

Autour du lumen, une fibre est organisée en parois cellulaires concentriques [264]. On distingue la paroi primaire, partie externe relativement fine (100 à 500 nm), et la paroi secondaire, située entre la paroi primaire et le lumen. La paroi secondaire épaisse d'environ 8 μm est elle-même schématisée par trois couches concentriques S1, S2 et S3. Chacune de ces couches contient des microfibrilles de cellulose arrangées de manière hélicoïdale, liées par une matrice amorphe de pectines et d'hémicelluloses. L'angle microfibrillaire (AMF) est différent d'une couche à l'autre, et c'est la couche S2 qui, puisqu'elle représente jusqu'à 80 % de la paroi

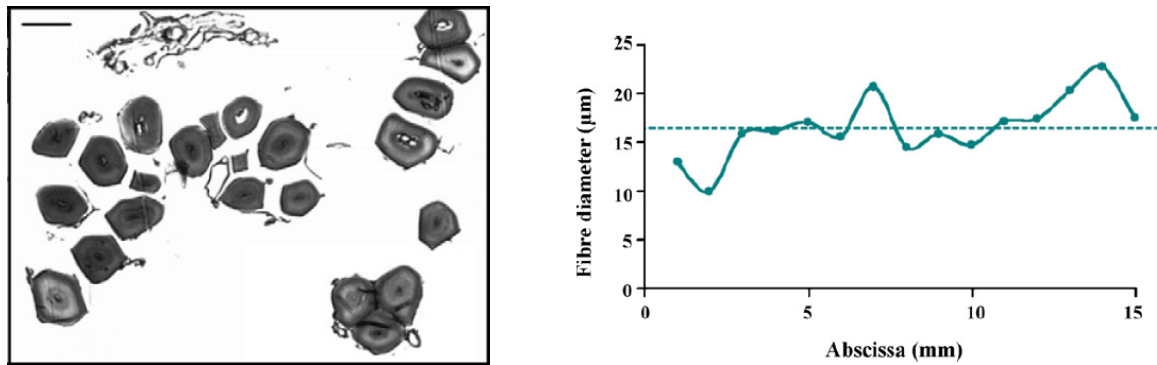


Figure I.10 – A gauche : section de fibres de lin. Le trait représente 20 µm.
A droite : variation du diamètre apparent le long d’une fibre [71].

secondaire, gouverne les propriétés mécaniques de la fibre. La fibre de lin peut donc elle-même être considérée comme un microcomposite.

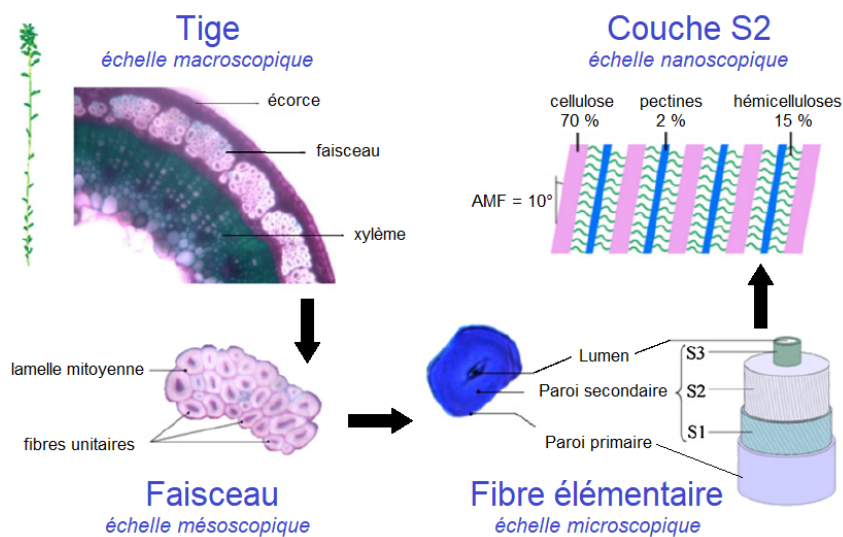


Figure I.11 – Structure du lin en fonction de l’échelle [71].

La fibre de lin présente également une certaine irrégularité dans la longueur avec une variation de son diamètre apparent (figure I.10). Cette caractéristique rend la description plus délicate, mais elle est aussi susceptible de favoriser l’ancrage mécanique au sein du composite et donc d’améliorer l’adhésion fibre/matrice.

Le long des fibres, on peut trouver des « dislocations » dans la section appelés « genoux », qui seraient générés par flambage. Ils peuvent apparaître lors de la croissance de la plante du fait de contraintes internes, au cours du processus d’extraction ou lors d’opérations ultérieures. Barbulée [21] note que les genoux contribuent à diminuer le module d’Young des fibres, et créent des concentrations de contraintes aux interfaces fibre/matrice dans un composite [21].

2.2.2 Caractéristiques mécaniques, physiques et environnementales

L’utilisation du lin pour la fabrication de matériaux composites est en grande partie motivée par ses propriétés physiques et mécaniques. Le tableau I.2 permet une première comparaison avec d’autres matériaux. Les fibres de lin présentent une rigidité importante, ainsi qu’une contrainte à la rupture relativement élevée, associées à une faible densité. Leur rapport d’aspect

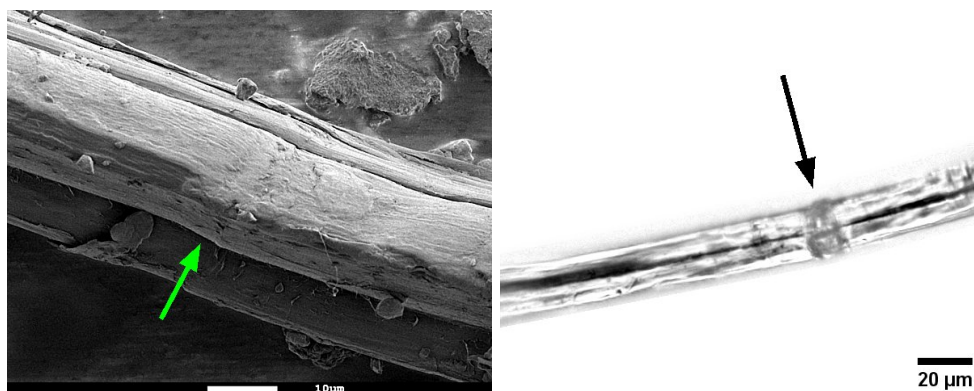


Figure I.12 – Micrographies MEB (gauche) et optique (droite) de genoux.

plus élevé que la plupart des autres fibres végétales en fait un choix adapté au renforcement de matrices organiques.

Le comportement des fibres unitaires en traction prend une forme particulière. Les courbes charge-déplacement présentent deux zones de comportement linéaire séparées par une zone de transition non-linéaire. Cette spécificité vient de la structure des fibres, puisque la non-linéarité est causée par l'alignement progressif des microfibrilles de cellulose avec la direction du chargement, après la mise en tension initiale.

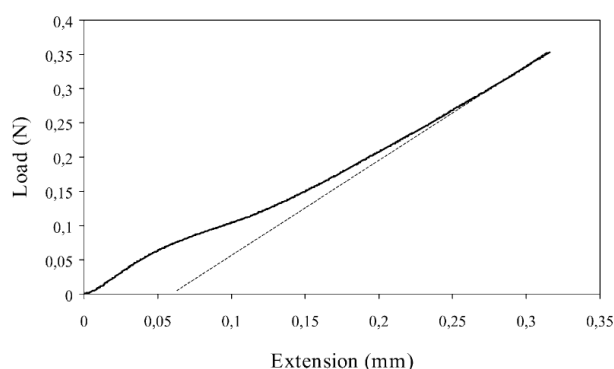


Figure I.13 – Essai de traction sur une fibre unitaire [18].

Les propriétés mécaniques déduites d'essais de traction sur des fibres de lin dépendent de la longueur de jauge utilisée. Cette tendance s'explique selon l'échelle par la présence de genoux dans les fibres, par la discontinuité des fibres au sein des faisceaux, ou par la discontinuité des faisceaux dans un fil. La dispersion des propriétés entre différents échantillons nécessite de mener plusieurs essais avant d'arriver à des valeurs représentatives [94]. Cette variabilité, importante à l'échelle des fibres, est fortement atténuée par l'étirage effectué après teillage. Ces variabilités ont notamment été explorées par Barbulée [21], au travers d'une approche statistique (figure I.14).

Le comportement mécanique du lin sollicité par traction révèle une part de viscoélasticité [72, 264]. Des essais mécaniques dynamiques confirment ce constat [19], et expliquent la bonne capacité d'amortissement des fibres.

En tant que fibre végétale, la tenue en température du lin est limitée. Différentes analyses montrent une bonne tenue jusqu'à environ 220 °C [51, 113, 264]. Les analyses thermogravimétriques révèlent en effet qu'après une perte de masse due au départ de l'eau adsorbée vers 100 °C, la perte de masse entre 120 et 220 °C est minimale (figure I.15). A partir de 220–250 °C cependant, la fibre est dégradée de façon irréversible. Cette gamme de température

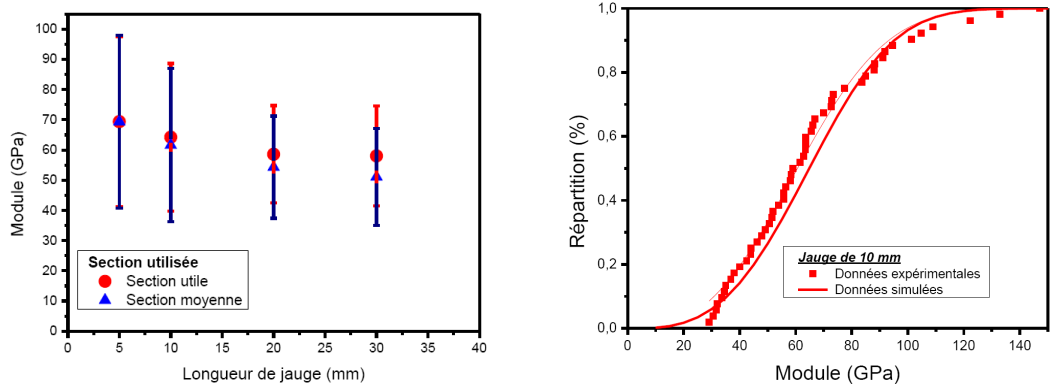


Figure I.14 – Influence de la longueur de jauge sur le module d’Young à l’échelle de la fibre unitaire (à gauche) et étude statistique de la variabilité des modules (à droite) par Barbulée [21].

constitue donc une limite maximale envisageable pour l’élaboration de composites biosourcés [94]. Elle rend notamment l’utilisation de matrices thermoplastiques plus délicate, puisque ces dernières sont souvent utilisées à des températures supérieures à 200 °C lors de la mise en œuvre. Certaines d’entre elles comme le PLA ou le PP présentent malgré tout des températures de fusion suffisamment basses pour permettre d’envisager leur renforcement par du lin.

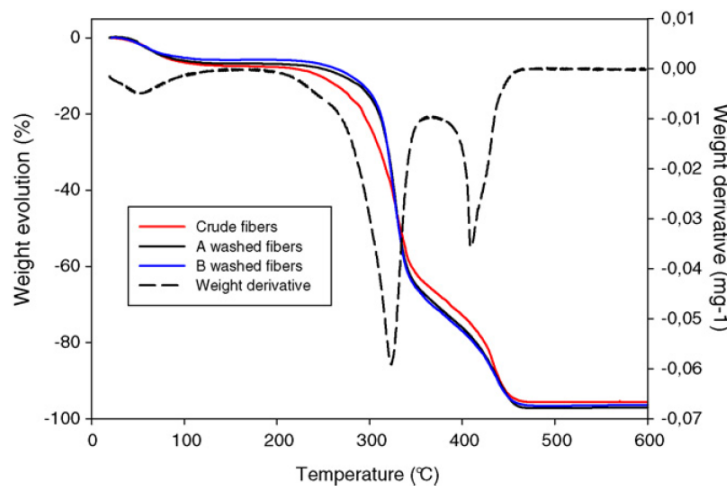


Figure I.15 – Analyse thermogravimétrique sur des fibres lavées ou non [51].

2.2.3 Sensibilité à l’humidité

De par ses constituants, le lin est particulièrement sensible à la présence d’eau liquide ou même de vapeur. Ainsi, en fonction de sa teneur en eau, les propriétés physiques (dimensions) et mécaniques (module d’Young, loi de comportement) peuvent varier dans des proportions très importantes.

2.2.3.1 Sorption d’eau

Le caractère hygrophile du lin, venant des groupements hydroxyles des hémicelluloses et des pectines [229], est mis en évidence par des études de cinétique de sorption d’eau. Celles-ci consistent à déterminer l’évolution de la masse d’eau dans la fibre quand l’humidité ambiante HR est variée, ou le changement de la masse d’eau au cours du temps quand la fibre est

immergée. Les courbes de sorption révèlent une saturation rapide des fibres ; à température ambiante, elles atteignent un état d'équilibre (saturation) en quelques dizaines de minutes (figure I.16 gauche). Une étude menée au laboratoire a permis de déterminer que cette cinétique était correctement décrite par un modèle d'adsorption de Langmuir :

$$\frac{H(t) - H_0}{H_\infty - H_0} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} \left[e^{-\beta t} + e^{-\gamma t} (f(t) - 1) \right] + 1 - e^{-\beta t} \quad (\text{I.1})$$

où H_0 est l'humidité initiale, H_∞ l'humidité à l'équilibre, β la probabilité de libération d'une molécule d'eau, γ sa probabilité de piégeage, et $f(t)$ la solution analytique de l'équation de Fick définie par :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = D \nabla^2 H \quad (\text{I.2})$$

Ici D est un coefficient de diffusion. Si le modèle de Fick seul semble également relativement adapté, il reproduit moins fidèlement la partie initiale de cette cinétique (figure I.16 droite).

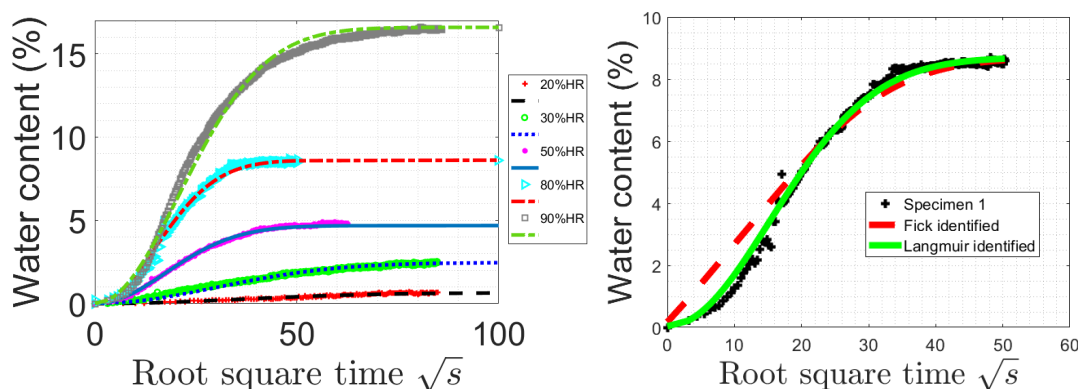


Figure I.16 – Cinétique de sorption des fibres de lin à $T = 25^\circ\text{C}$.

A gauche : cinétique de sorption du lin sec pour plusieurs humidités ambiantes.
A droite : comparaison des modèles de Fick et de Langmuir avec la cinétique de sorption du lin.

Les paramètres de la cinétique de diffusion de l'eau dépendent aussi fortement de la température. Toubal et al. [267] ont étudié celle-ci dans le chanvre, et ont montré notamment que l'état d'équilibre hygrique est atteint beaucoup plus rapidement quand la température augmente (figure I.17). Cette activation par la température permet un conditionnement plus bref avant toute expérience devant être effectuée à l'équilibre.

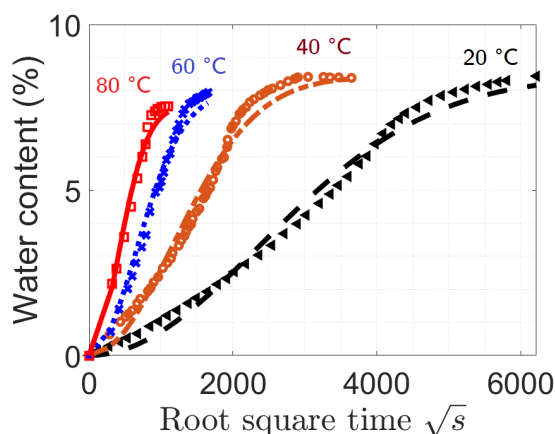


Figure I.17 – Influence de la température sur la cinétique de sorption du chanvre [267].

A l'équilibre thermodynamique, la teneur en eau des fibres dépend des conditions ambiantes, et en particulier de l'humidité relative HR de l'air. Une augmentation de l'humidité relative entraîne une prise en eau. Plusieurs auteurs ont mesuré cette évolution à température fixe, traduite par des isothermes de sorption (figure I.18).

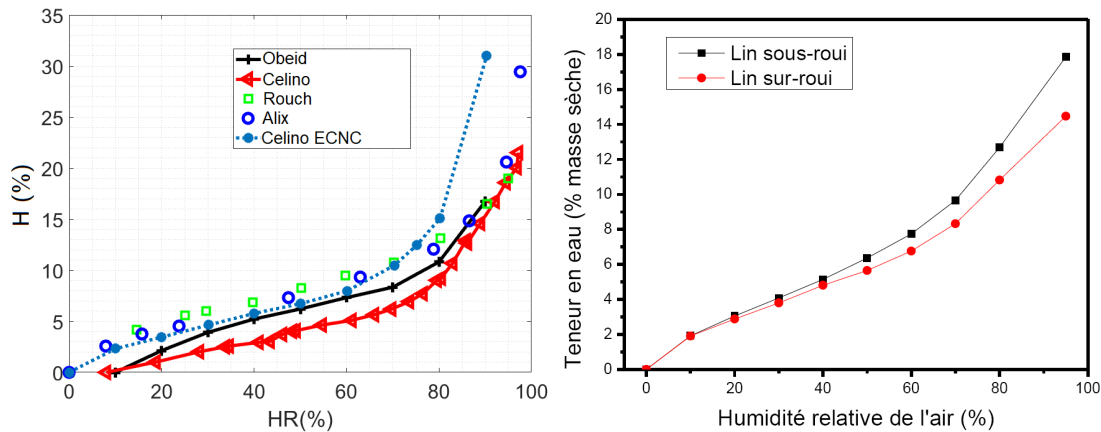


Figure I.18 – A gauche : isothermes de sorption du lin reportés par différents auteurs [6, 69, 229]. A droite : influence du rouissage sur la sorption [21].

On retrouve une variabilité dans les mesures reportées. Celle-ci peut être simplement dûe au protocole de mesure, mais Barbulée a également montré que les conditions de croissance et d'extraction du lin jouent un rôle important. On note en général trois zones distinctes, qui traduisent chacune un des mécanismes de sorption de l'eau décrits par Rouch :

- $HR < 0.1$: sorption de Langmuir – une première couche d'eau est adsorbée en surface des fibres ;
- $0.1 < HR < 0.8$: sorption de Henry – absorption de molécules d'eau par la paroi secondaire des fibres et gonflement ;
- $0.8 < HR$: aggrégation d'eau libre sous forme liquide, sans gonflement supplémentaire de la fibre.

La première zone met en jeu des sites réactifs très hydrophiles, et explique la forte croissance initiale de la teneur en eau des fibres sèches. Cela implique également qu'une fois séchées, les fibres captent très facilement l'eau présente dans l'air ambiant. Il est donc difficile de conserver du lin à l'état sec, et cela est une source de difficultés notamment quand la fibre doit être manipulée dans une atmosphère non contrôlée, ou dans une enceinte mal étanchéifiée.

2.2.3.2 Morphologie et propriétés mécaniques des fibres

Barbulée [21] a caractérisé les variations dimensionnelles de fibres de lin initialement gorgées d'eau qu'il a progressivement séchées. Il a mesuré les dimensions de ces fibres, et observé une anisotropie importante au cours du séchage. Si la longueur des fibres a peu varié avec un retrait longitudinal de 0.4 %, les dimensions radiales ont augmenté de 40 %. Il explique ce comportement par l'orientation des microfibrilles, dont la grande rigidité empêche l'allongement longitudinal. Il associe également l'apparition de défauts supplémentaires au retrait différentiel entre les phases amorphes et cristallines dans la fibre, qui crée une accumulation de contraintes internes. La variation d'humidité au sein de la fibre influence donc grandement le comportement mécanique.

Thuault [264] a étudié et quantifié les variation des propriétés mécaniques des fibres sollicitées par traction en fonction de l'humidité ambiante (figure I.19). Si leur module d'Young semble peu impacté, la contrainte et la déformation à la rupture sont très affectées. Il explique cela par un comportement visco-élasto-plastique induit par la présence d'eau.

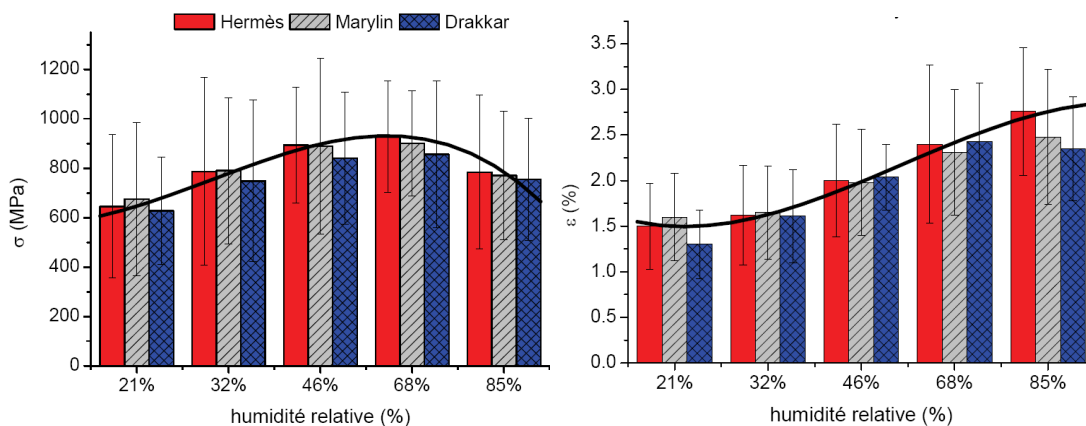


Figure I.19 – Evolution des propriétés mécaniques en tension à l'échelle de la fibre en fonction de l'humidité ambiante, pour trois variétés de lin [264].

Contrairement à Thuault, Barbulée a relevé une influence de la teneur en eau sur le module d'Young, à l'échelle des faisceaux (figure I.20). Il interprète ce résultat comme venant de la structure des dislocations ou de l'augmentation de l'hétérogénéité des fibres causée par l'eau. Celle-ci affecterait différemment les maillons de fibre situés entre deux dislocations, et cette augmentation de l'hétérogénéité vient, de manière similaire à une augmentation de la longueur de jauge, diminuer le module des fibres.

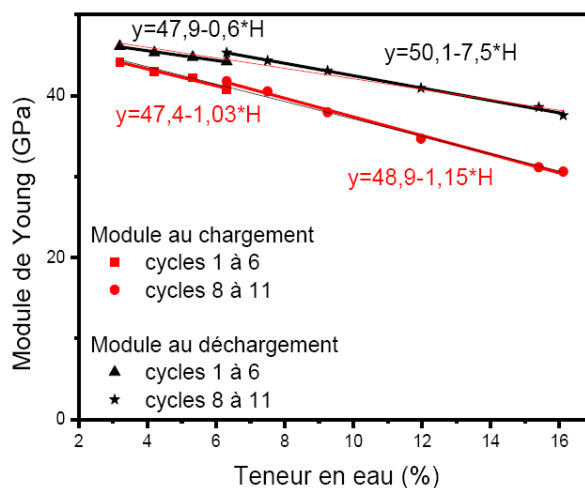


Figure I.20 – Influence de la teneur en eau sur le module d'Young des faisceaux [21].

L'étude des propriétés mécaniques transverses des fibres de lin ne semble pas encore présente dans la littérature. L'influence de l'humidité sur le comportement transverse reste peu étudiée [229]. On peut cependant concevoir qu'elle joue un rôle pendant la mise en forme des tissus, notamment lors de la mise en compression des fibres.

CONSIDÉRATIONS SUR LE CONTEXTE

Dans cette première partie, nous avons rapporté sur l'état de l'art de la mise en œuvre des composites, et présenté la fibre de lin et ses spécificités. L'utilisation du lin comme renfort dans les matériaux composites structuraux et semi-structuraux reste actuellement encore marginale. Il apparaît pourtant que le lin présente de nombreuses particularités, qui en font un matériau d'intérêt pour ces applications malgré quelques aspects difficiles (comportement thermique, notamment). Comme elles influent fortement sur les propriétés induites des matériaux composites, il est nécessaire de tenir compte de ces spécificités dans les procédés [20], ce qui n'est pas encore fait de manière systématique. Nous mettrons cela en évidence lorsque nous aurons recours à des tissus de lin pour étudier les mécanismes de la mise en œuvre. Une attention particulière sera portée sur l'effet de l'humidité.

Plus généralement et quelle que soit la nature des renforts, la mise en œuvre des composites par voie liquide demeure mal maîtrisée à ce jour. En premier lieu, nous avons vu que la minimisation des défauts dans le composite est tributaire du contrôle des paramètres extrinsèques lors de l'élaboration. On voit également que les variabilités associées aux paramètres intrinsèques constituent un obstacle à la bonne maîtrise des procédés. L'amélioration de la santé matière requiert donc de comprendre l'influence de ces variabilités sur les mécanismes, et leurs conséquences sur la formation de défauts. Cette démarche amène à étudier les principaux processus physiques mis en jeu.

Ces processus, liés aux matériaux et au procédé, impliquent des disciplines et des outils divers. L'utilisation de tissus lors de la mise en forme fait appel à la mécanique des milieux fibreux. L'infiltration d'un polymère liquide dans les tissus nécessite également de recourir à une myriade de phénomènes souvent mal compris. Selon l'échelle considérée, on pourra s'intéresser au mouillage, à la cinétique de l'imprégnation, ou encore à l'étude de la perméabilité. Cette dernière requiert la connaissance des milieux poreux et de leur morphologie, qui dépendra de l'action mécanique réalisée lors de la mise en forme. Si l'on y ajoute les transferts d'humidité et de chaleur, la rhéologie du polymère, ou toute autre spécificité propre aux matériaux considérés, l'étendue du problème apparaît clairement.

Les couplages pouvant résulter de l'influence simultanée de ces phénomènes compliquent toute entreprise de compréhension. Nous tâcherons donc de les découpler lorsque cela est possible. Puisque la mise en forme conditionne les dimensions de la pièce, l'orientation, et la disposition des fibres, son influence se fera ressentir sur l'ensemble des processus impliqués pendant la mise en œuvre. Nous chercherons donc tout d'abord à caractériser l'action mécanique réalisée lors de la mise en forme. Cela nous amènera à évaluer l'évolution de la microstructure induite, en prenant soin de tenir compte du caractère double-échelle des préformes considérées. Ces données seront ensuite cruciales pour l'étude de l'infiltration d'un polymère.

Chapitre II

MÉCANIQUE ET MORPHOLOGIE DES MILIEUX FIBREUX

Pour la mise en œuvre d'un composite à matrice organique, la plupart des procédés procèdent d'abord par une mise en forme du renfort fibreux, c'est-à-dire la réalisation de la préforme, par une action mécanique et/ou thermique. Parmi ces procédés, ceux de la famille LCM (« *liquid composite molding* ») procèdent sur des préformes sèches, avant l'imprégnation par un polymère pour la constitution du composite final.

Ce processus de mise en forme, qui peut également se poursuivre pendant ou après l'imprégnation, constitue une étape cruciale de l'opération. C'est en effet celui-ci qui va déterminer la morphologie du milieu fibreux, notamment l'espace poral. Cette phase complémentaire au renfort fibreux, définie par les vides du milieu qui seront envahis par un liquide, possède une morphologie propre qui régira l'écoulement. L'étude des milieux poreux est une discipline en développement qui occupe de nombreuses équipes de recherche, car son impact peut concerner de nombreux domaines industriels et technologiques. Depuis les premiers travaux traitant du sujet, on sait que la topologie (connexité) et la morphologie des pores jouent un rôle primordial dans la détermination de la perméabilité d'un tel milieu.

Comme nous venons de le voir dans le cas des procédés LCM, c'est justement l'étape de mise en forme des renforts secs qui détermine cette morphologie, et qui régit donc de fait l'ensemble des opérations suivantes dans la mise en œuvre. Une opération qui présente une telle importance ne saurait donc être négligée, et doit faire l'objet d'une attention particulière. Cela est d'autant vrai pour les renforts constitués de mèches, puisqu'ils donnent naissance à une morphologie qui présente deux échelles caractéristiques, et entraînent des comportements différents dans et entre les mèches. Malgré cela, la plupart des études raisonnent encore sur un taux volumique de fibres global.

Dans ce premier chapitre, nous nous intéresserons à une forme particulièrement courante de mise en forme, la compression transverse des tissus, avec une application aux tissus de lin. Nous verrons tout d'abord comment caractériser les renforts mis en forme en nous plaçant à l'échelle de la pièce, avant de nous intéresser à leur morphologie à plusieurs échelles. D'abord, des paramètres microstructuraux de la phase poreuse seront déterminés expérimentalement par stéréologie, en utilisant l'analyse d'image quantitative. Nous tenterons ensuite d'ouvrir la voie à une prédiction de la morphologie des deux échelles de pores pour tout type de mise en forme, via des simulations numériques.

1.1 MODÈLES DE COMPRESSION

L'étude de la compression des milieux fibreux peut être menée via des essais de compression, généralement effectués sur une machine d'essai universel. Les échantillons sont comprimés entre un plateau fixe et un autre mobile. La sollicitation imposée est une force ou une déformation. Ces deux modes de chargement peuvent conduire à des résultats différents, notamment lorsque le matériau a un comportement viscoélastique.

Les essais menés sur cette famille de matériaux, lorsqu'ils sont analysés à l'échelle de l'empilement de plis, sont généralement représentés par l'évolution d'une contrainte en fonction

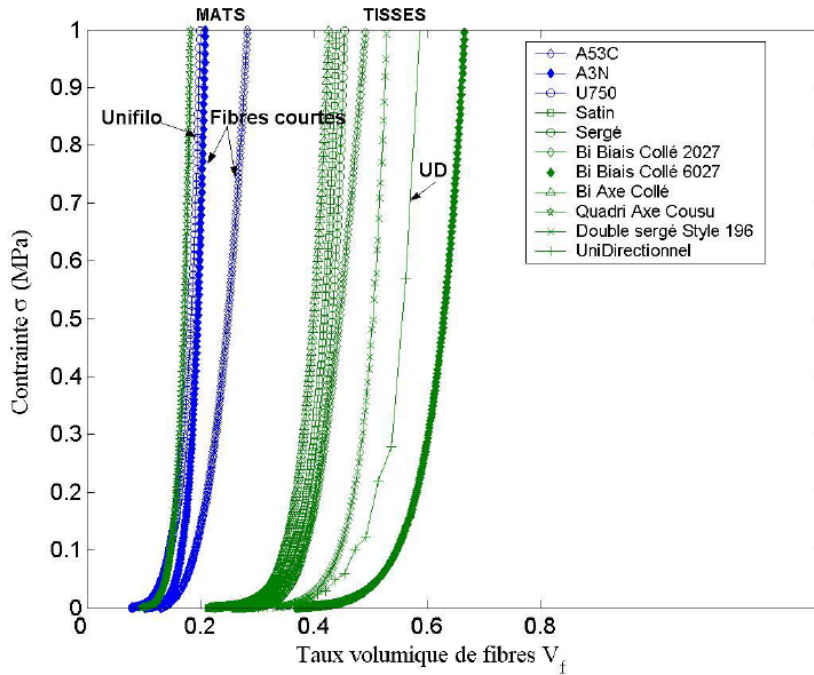


Figure II.1 – Compression de différentes architectures de tissés en verre à déplacement imposé [61]

du taux volumique de fibres V_f . Les courbes résultantes sont fortement non-linéaires, en forme de « J » caractéristique (figure II.1). Dans l’hypothèse de fibres incompressibles, le taux volumique de fibres est inversement proportionnel à la dimension transverse de l’échantillon h , et dépend également du nombre de plis N , de leur masse surfacique Σ et de la masse volumique ρ du matériau dont ils sont constitués :

$$V_f = \frac{N\Sigma}{\rho h} \quad (\text{II.1})$$

Le taux volumique de fibres, qui exprime le rapport entre le volume occupé par les fibres et le volume de la préforme, est un paramètre qui influe au premier ordre sur les propriétés d’un composite, et en particulier son comportement mécanique. Dans le cas des milieux fibreux, la relation entre la contrainte appliquée lors d’une sollicitation en compression et le taux volumique de fibres résultant permet alors de caractériser sa compressibilité, c’est-à-dire de connaître le volume occupé par la phase solide lorsqu’on le sollicite mécaniquement. Les expérimentateurs relèvent également une dépendance de la compressibilité des renforts à divers autres paramètres comme le nombre plis ou la réalisation de cycles de compression.

Les études de Cadinot [61] et de Latil [148] présentent de nombreux aspects de la compression des milieux fibreux, selon les échelles et les mécanismes considérés. Nous nous baserons sur leurs travaux pour présenter quelques données de littérature modélisant ce type d’essais, en revenant sur certains paramètres et leur influence respective.

1.1.1 Modèles empiriques

La compression des milieux fibreux est un sujet d’étude bien présent dans la littérature depuis une trentaine d’années. Du fait de la complexité des comportements mis en jeu, la modélisation des expériences a tout d’abord commencé par une description purement empirique. Un certain nombre de modèles phénoménologiques, plus ou moins généralisables, ont ainsi vu le jour.

Parmi les premiers, Gauvin et Chibani [115] ont compressé un empilement de 20 plis de fibres de verre ; une relation entre l'écrasement L/L_0 et la contrainte σ en a été déduite par une régression :

$$\frac{L}{L_0} = a\sigma + b \ln \sigma + \frac{c}{\sigma} + d \quad (\text{II.2})$$

En 1994, Gauvin et al. [116] ont relié la contrainte à une variation du taux volumique de fibres, sous la forme d'une loi de puissance :

$$V_f = A\sigma^B \quad (\text{II.3})$$

A est le taux volumique de fibres du renfort soumis à une contrainte unitaire dans l'état initial du matériau, $B < 1$ caractérise la rigidification de recompactage. Quelques autres paramètres liés *a priori* au renfort sont tirés des courbes de compression (taux de fibres final $V_{f\max}$, rigidité M). L'influence qualitative de quatre paramètres sur la compression est exposée dans le [tableau II.1](#).

	A	B	M	$V_{f\max}$
Nombre de plis	+	-	+	-
Cycles	+	-	+	+
Vitesse	-	+	-	+
Saturation (fluide)	+	-	+	+

Tableau II.1 – Influence de certains paramètres sur les constantes du modèle de Gauvin et al.

Toll et Månson [265] ont exposé une relation réciproque entre la contrainte et le taux de fibres :

$$\sigma = cV_f^n \quad (\text{II.4})$$

On retrouve le modèle empirique de Gauvin et al., avec $c = A^{-1/B}$ et $n = 1/B$. Plus tard, Matsudaira et Qin [178] ont établi l'existence de trois régimes successifs de la compression ([figure II.2](#)), auxquels ils associent des mécanismes ainsi que des lois reliant la contrainte à la déformation ε :

- **Régime 1** : comportement linéaire ; les mèches et fibres récalcitrantes subissent un début de compression. Le tissu réagit élastiquement :

$$\sigma = a_1 + b_1\varepsilon \quad (\text{II.5})$$

- **Régime 2** : la force de compression est supérieure aux forces de frottement statique inter-mèche et inter-fibre. Celles-ci glissent et se réarrangent en diminuant la porosité :

$$\sigma = a_2e^{b_2\varepsilon} + c_2 \quad (\text{II.6})$$

- **Régime 3** : les pores sont réduits au minimum, la compression agit sur l'épaisseur des fibres ; c'est leur élasticité radiale qui influence la contrainte.

$$\sigma = a_3 + b_3\varepsilon \quad (\text{II.7})$$

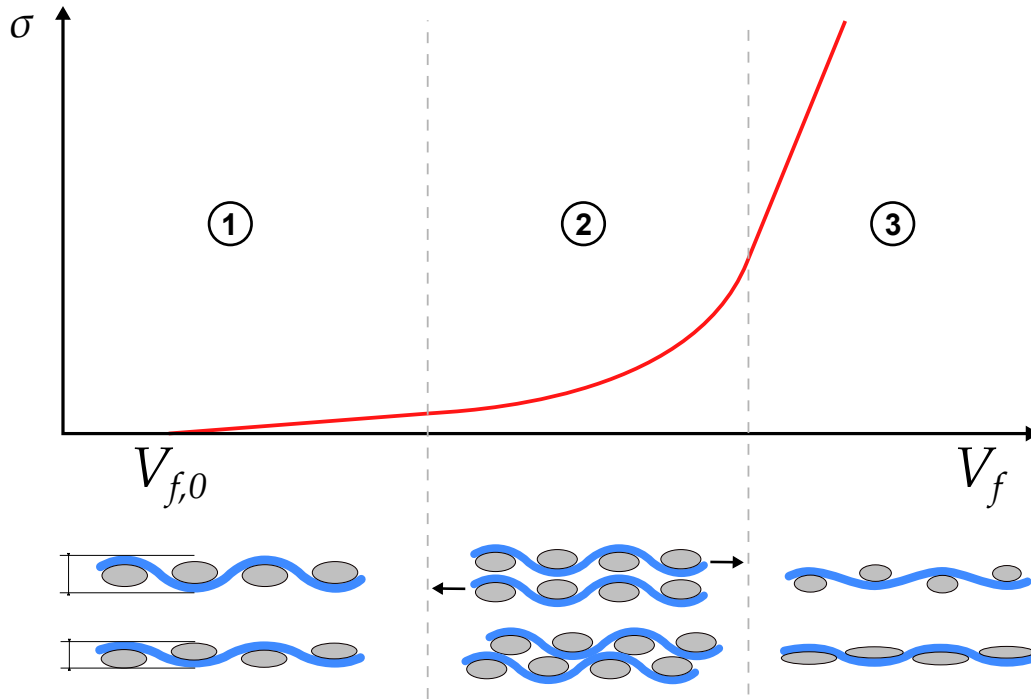


Figure II.2 – Allure d’une courbe de compression de tissus, avec les mécanismes principaux mis en jeu. Dans un premier temps, les mèches fléchissent et la relation $\sigma - V_f$ est linéaire. Ensuite, le glissement et l’imbrication des mèches (*nesting*) permet une compression importante de l’empilement, à l’allure non linéaire. Une fois imbriquées, faute de place, les mèches sont comprimées : leur hauteur diminue et leur largeur augmente.

Ces modèles, bien qu’ils décrivent les essais de façon phénoménologique, ne permettent généralement pas d’expliquer ou de prédire le comportement d’un tissu comprimé. En particulier, ils ne semblent pas présenter de lien quantitatif entre les architectures fibreuses ou les propriétés mécaniques des fibres, et le comportement global des préformes.

1.1.2 Modèles analytiques

En parallèle des premiers modèles empiriques, des modèles analytiques ont fait leur apparition. Certains auteurs ont choisi une approche micromécanique. Jönsson et Jönsson [138, 139] décrivent ainsi le processus comme étant régi par la fermeture progressive des pores, entourés de mèches incompressibles. Ils finissent par établir une relation entre le taux volumique de pores $V_V(P)$ et la contrainte, via un paramètre matériau N :

$$V_V(P) = V_{V,\max}(P) e^{N(1-\sigma/\sigma_{\max})} \quad (\text{II.8})$$

Chen, Lang et Chou [74, 78] ont établi une loi prédisant le processus non-linéaire de compression. Un taux volumique de fibres initial V_{f0} et une compressibilité C_b permettent d’exprimer la contrainte :

$$\sigma = \frac{1}{C_b(V_f)} \left(1 - \frac{V_{f0}}{V_f} \right) \quad (\text{II.9})$$

La compressibilité suit les trois régimes décrits par Matsudaira et Qin. Ces régimes nécessitent cependant des paramètres supplémentaires, qui restent finalement empiriques.

Une autre famille de modèles associe le milieu fibreux à un enchevêtrement de poutres. La mécanique des poutres permet alors de proposer des relations entre la contrainte à l'échelle macroscopique et le taux de fibres.

Toll [266] a développé un modèle micromécanique basé sur l'arrangement aléatoire de fibres de sections circulaires uniformes. La contrainte tient compte de la mise en compression initiale et prend la forme d'une loi de puissance :

$$\sigma = k(V_f^m - V_{f,0}^m) \quad (\text{II.10})$$

où k et m sont des paramètres phénoménologiques. Toll montre que l'exposant m est relié à l'architecture fibreuse. Représentées sur une échelle logarithmique, les courbes de compression se regroupent en effet par familles (figure II.3). Les réseaux 3D correspondent à l'exposant $m = 3$, les réseaux 2D à $m = 5$, et les réseaux 1D et les tissus donnent des exposants compris entre 7 et 30. Latil précise que ces derniers sortent du cadre proposé par Toll.

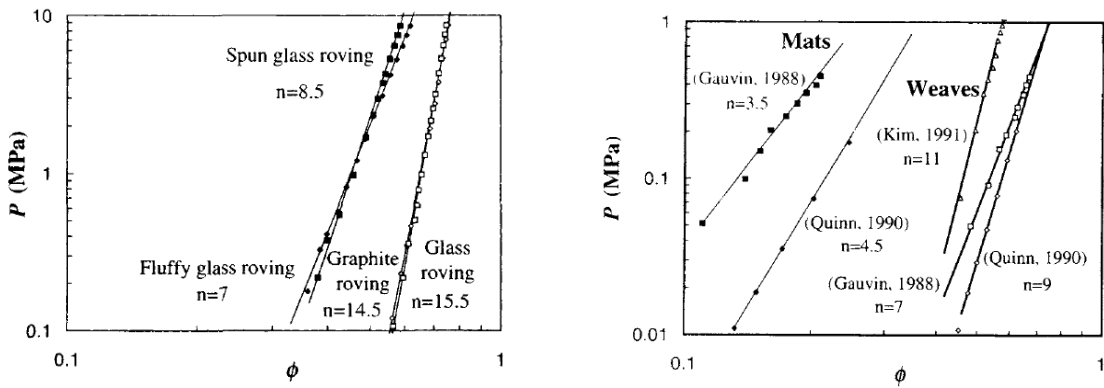


Figure II.3 – Ajustements du modèle de Toll [266] sur des essais avec différentes architectures fibreuses, pour des contraintes intermédiaires. Ici P représente la contrainte, et ϕ le taux volumique de fibres.

Gutowski [123-125] a établi une loi pour la compression de milieux fibreux imprégnés, souvent utilisée dans les codes de calcul actuels. En raisonnant sur la rigidité transverse du réseau fibreux et sur les contacts multiples entre fibres, associés à un comportement élastique non linéaire, il trouve une relation pour les renforts seuls :

$$\sigma = \frac{3\pi E}{\beta^4} \frac{\sqrt{V_f/V_{f0}} - 1}{\left(\sqrt{V_{fm}/V_f} - 1\right)^4} \quad (\text{II.11})$$

où E est le module d'Young longitudinal des fibres, β est le rapport entre la longueur de portée et le diamètre des fibres, et V_{fm} les taux volumique de fibres maximal (selon leur arrangement spatial). V_{f0} correspond au taux volumique de fibres au début de la compression, lorsque $\sigma = 0$.

D'autres approches théoriques empruntent des démarches diverses et variées. Dunlop [98] modélise les frottements inter-fibres par des modèles rhéologiques classiques (Kelvin-Voigt et Maxwell-Wiechert). Saunders, Lekakou et Bader [234, 235] choisissent également une approche rhéologique, en raisonnant sur une relation entre viscosité et taux de cisaillement sous la forme d'une loi de puissance. Batch et Cumiskey [22] décrivent le comportement d'empilements monocouches ou multicouches pour des plis de natures potentiellement différentes. Chen, Lang et Chou [75-77] raisonnent sur l'équilibre des forces appliquées à une maille de tissu, servant de volume élémentaire représentatif (VER).

L'influence respective de certains mécanismes a été évaluée qualitativement par Chen, Lang et Chou dans une étude expérimentale [78]. Les résultats, présentés en [tableau II.2](#), nous permettront par la suite de sélectionner des mécanismes à caractériser de manière prioritaire.

Mécanismes	Renforts		
	mat	UD	tissé
Déformation de la section	+	+	+
Ecrasement d'une mèche	-		+
Courbure d'une mèche	-	-	-
Interpénétration des mèches		-	+

Tableau II.2 – Influence de mécanismes étudiés par Chen, Lang et Chou [78] sur la compressibilité, pour différentes familles d'architectures textiles.

1.1.3 Compression d'une mèche

Latil [148] a mené une série d'essais de compression à l'échelle d'une mèche seule. La mèche, constituée de fibres modèles en PVDF de 11 mm de longueur et 150 μm de diamètre, est placée dans une micropresse, et compressée en imposant un déplacement. L'organisation spatiale des mèches est suivie via des acquisitions régulières par microtomographie ([figure II.4](#)), et permet de mesurer l'évolution des contacts.

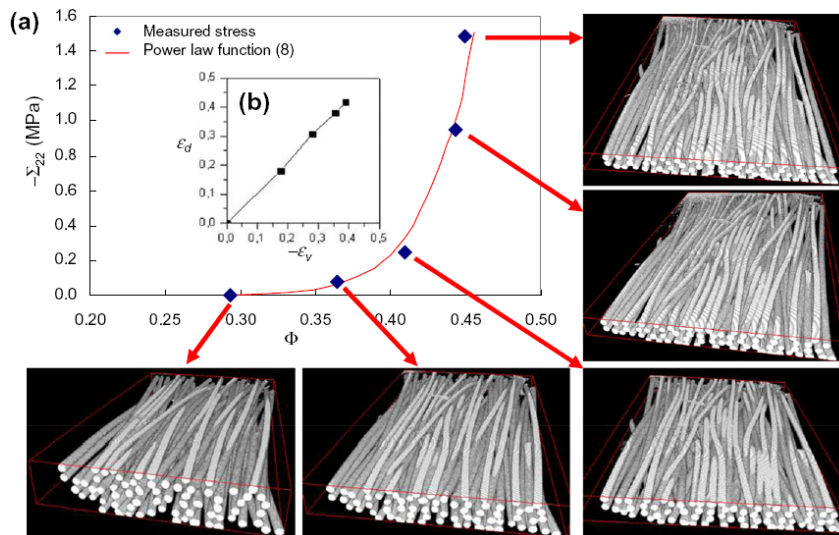


Figure II.4 – Compression d'une mèche par une micro presse par Latil et al. [147].

La relation entre la contrainte et le taux volumique de fibres est ajustée par le modèle micromécanique de Toll ([équation II.10](#)). Le suivi par tomographie permet d'identifier des micro-mécanismes de déformation lors de la compression. Latil montre ainsi que la contrainte subie par la mèche est largement dominée par l'évolution des contacts entre les fibres. Lorsque la mèche est compressée, la distance moyenne entre les fibres et la surface des contacts diminue, suggérant une concentration des contraintes et la sollicitation des fibres en compression

transverse. Une importante réorganisation des fibres prend également place en cours d'essai, ainsi qu'une forte augmentation de leur courbure locale.

L'aspect des courbes de compression aux échelles d'un tissu ou d'une mèche sont finalement similaires, et révèlent la prépondérance des mêmes mécanismes. Ce comportement, reproduit plus tard par des simulations numériques [189], renforce la pertinence d'une analyse à l'échelle mésoscopique, qui considérerait les mèches comme un milieu continu déformable. Cette approche est notamment utile pour la conduite de simulations numériques. Elle constitue une piste intéressante pour une remontée d'échelles, afin de faire remonter une information microscopique à une échelle macroscopique.

1.2 COMPRESSION DE LIN TISSÉ

La compression de tissus de lin est un sujet qui a été relativement peu étudié jusqu'ici. Lors de la rédaction de ce manuscrit, seule une étude comparative par Shah, Porter et Vollrath [240] a pu être trouvée dans la littérature, et est présentée en [figure II.5](#). La compression de tissus de lin donne des courbes reliant σ à V_f d'allures similaires à celles obtenues pour des tissus synthétiques. Nous l'avons vu plus tôt, le lin présente cependant des spécificités dont il faut tenir compte. L'humidité est ainsi responsable d'une variation de la densité des fibres. Puisque le calcul du taux volumique de fibres dépend de leur densité ([équation II.1](#)), nous allons chercher à l'estimer.

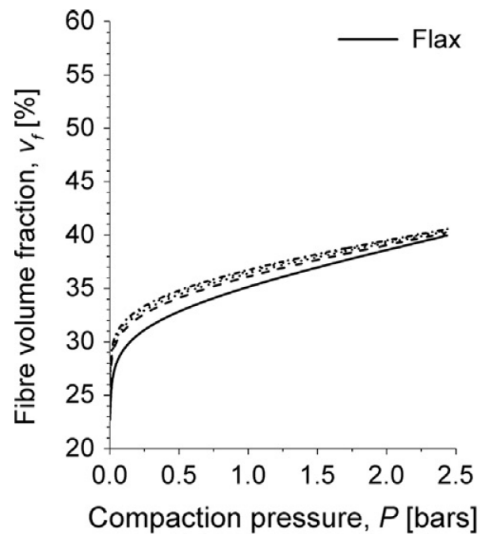


Figure II.5 – Compression de 3 plis d'une toile de lin, de 450 g/m² [240]. Les courbes en pointillés représentent des cycles supplémentaires succédant à la compression initiale.

1.2.1 Densité du lin humide

Les mesures de la teneur en humidité des fibres de lin révèlent une absorption d'eau allant jusqu'à 130 % de la masse des fibres sèches, associée à un gonflement de 200 % [21]. Barbulée [21] a mesuré l'évolution de la densité du lin à température ambiante en fonction de sa teneur en eau H , via le gonflement Δg . En excluant l'espace occupé par le lumen, il trouve une masse

volumique vraie de la fibre sèche $\rho_0 = 1510 \text{ kg/m}^3$, et en déduit son évolution en fonction du taux d'humidité :

$$\rho = \rho_0 \frac{1 + H}{1 + \Delta g H} \tag{II.12}$$

Dans les conditions ambiantes, la teneur en eau avoisine 8%, et associée à un gonflement mesuré à 151 %, on trouve une masse volumique de 1455 kg/m^3 .

La teneur en eau du lin en fonction de l'humidité relative de l'air environnant a aussi été étudiée par Rouch [229]. En procédant à un enregistrement isotherme de sorption à 23°C , il obtient un comportement similaire à celui observé par d'autres équipes de recherche, sur le lin et d'autres fibres végétales (figure II.6).

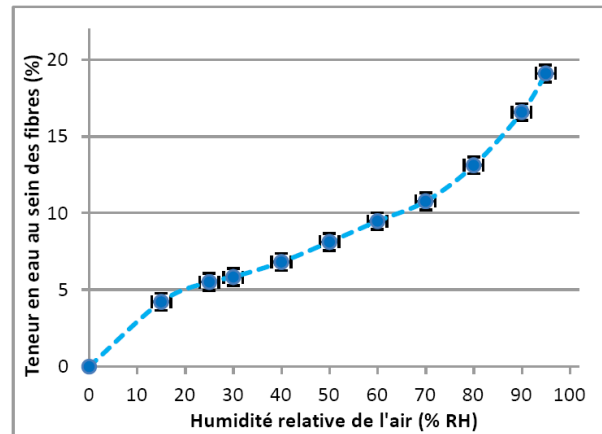


Figure II.6 – Isotherme de sorption du lin à 23°C [229].

Cette allure a pu être associée à deux modèles d'isothermes d'adsorption, le modèle de Park [202] et l'équation de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) [30]. Si ces deux modèles ajustent bien les données expérimentales (figure II.7), nous utiliserons plutôt le modèle GAB, dont l'avantage est de nécessiter une constante de moins à identifier par rapport au modèle de Park. L'équation GAB s'écrit :

$$H = C_m \frac{C_G K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_G K a_w)} \tag{II.13}$$

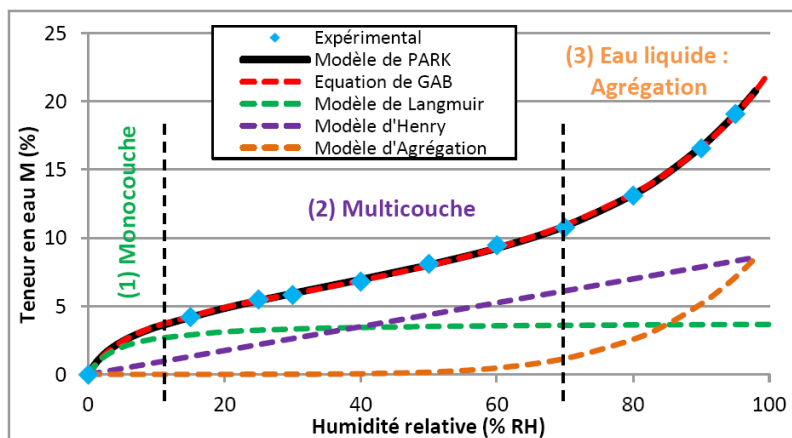


Figure II.7 – Ajustement des modèles aux données expérimentales pour un isotherme de sorption du lin [229].

où a_w est l'activité de l'eau, c'est-à-dire l'humidité relative de l'air. Rouch identifie la valeur des paramètres libres : $C_m = 0.0533$ est la quantité d'eau adsorbée dans la première

couche, $K = 0.7633$ est une constante associée aux molécules adsorbées sur les multicouches, et $C_G = 19.52$ est la constante de Guggenheim, correspondant à la chaleur de sorption totale de la première couche absorbée. En remplaçant l'expression de l'humidité du lin donnée par l'équation II.13 dans l'équation II.12, on peut alors retrouver la masse volumique du lin en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant, valide en situation d'équilibre hygrique (figure II.8).

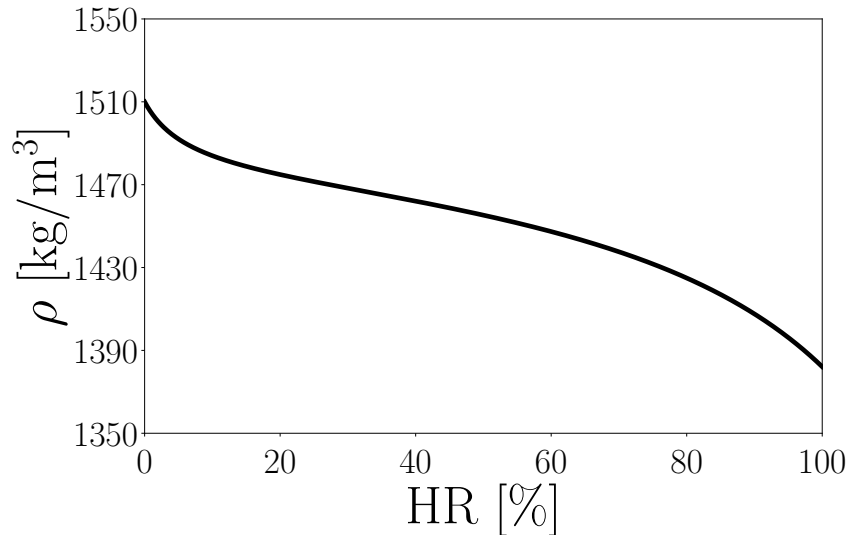


Figure II.8 – Densité du lin à l'équilibre en fonction de l'humidité relative de l'air, déduite des équations II.13 et II.12.

On notera toutefois que les coefficients déterminés par Rouch correspondent à un lot de lin particulier. Selon ses conditions de croissance, sa variété ou son degré de rouissage, un lot de lin peut parfaitement donner des valeurs différentes de celles-ci. Le comportement hygrique du lin utilisé dans cette étude est celui étudié par Rouch.

1.2.2 Protocole expérimental

Des essais de compression sont menés sur deux types de tissus fournis par le groupe DEPESTELE, d'architecture sergé 2×2 et d'une contexture de 3.6 fils/cm dans chaque direction (figure II.9). Le premier, dénommé « *sergé* », comporte des fils de trame et de chaîne équilibrés, de 500 tex chacun. Le second, dénommé « *quasi-UD* », est fortement déséquilibré avec des fils de chaîne à 500 tex et des fils de trame à 40 tex. Le calcul donne des masses surfaciques de 194.4 g/m^2 pour le quasi-UD et 360 g/m^2 pour le sergé si l'on néglige l'embuvage.

On choisit de compresser 8 plis de $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ pour chaque architecture, afin limiter l'influence du nombre de plis. Nguyen [196] a montré que la compressibilité d'un tissu est beaucoup plus importante pour un multi-plis que pour un mono-pli. La compressibilité croît de plus en plus faiblement avec le nombre de plis, du fait d'une plus grande capacité de réorganisation des mèches (*nesting*). Cadinot avait conclu que la compressibilité n'évoluait que très peu entre des empilements de 6 et 12 plis de sergé.

Les essais sont conduits sur une machine d'essai universelle de type Instron 5800. Un capteur de force de capacité 100 kN a été utilisé. Des plateaux de compression circulaires de diamètre 17 cm sont montés sur la machine, et le plateau supérieur mobile écrase les tissus posés sur le plateau inférieur. Son déplacement est imposé avec une vitesse de 2 mm/min , jusqu'à atteindre une force de 75 kN. Chaque essai est réalisé trois fois, corrigé pour tenir compte de la complaisance du montage, et une moyenne de ces essais est présentée.

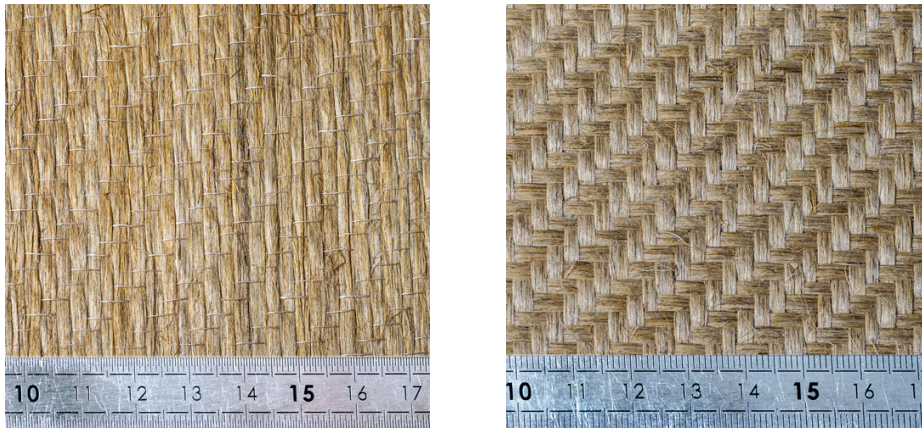


Figure II.9 – Tissus de lin utilisés pour les études expérimentales.
A gauche, le quasi-UD. A droite, le sergé.

1.2.3 Compression dans les conditions ambiantes

Dans un premier temps, les essais sont menés dans les conditions ambiantes ($HR \approx 50\%$). Les tissus de lin ont été stockés dans une pièce non climatisée, et on estime qu'ils sont dans un état d'équilibre hygrique et thermique avec l'air ambiant. L'humidité relative HR relevée lors des essais varie de 50 à 60 %, et la température T de 20 à 22 °C. Une fois l'essai terminé, on déduit la contrainte σ de la force mesurée par le capteur et de la section de l'empilement de tissus. Le déplacement est traduit en taux volumique de fibres par l'équation II.1. Les comportements du sergé et du quasi-UD sont comparés figure II.10 avec celui d'un tissu de verre compressé dans les mêmes conditions.

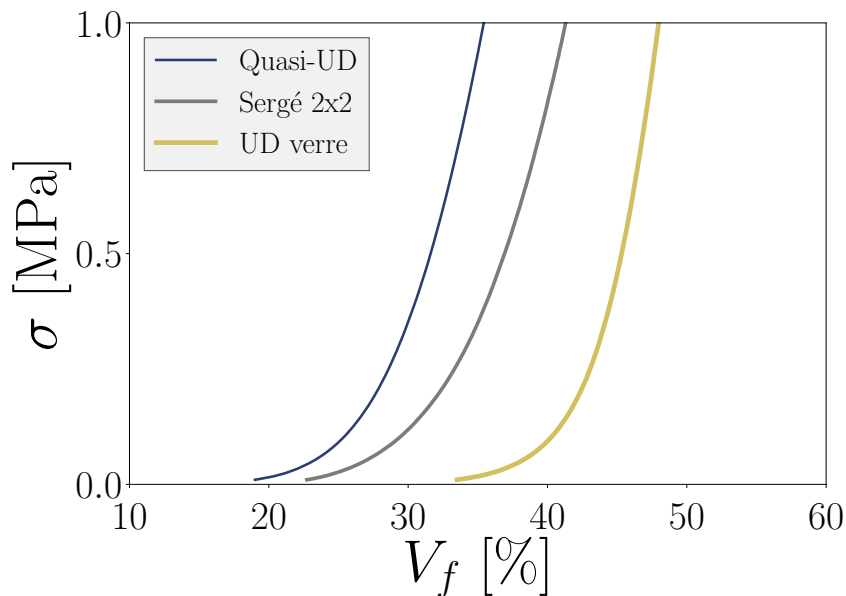


Figure II.10 – Courbes de compression du sergé 2×2 et du quasi-UD en lin dans des conditions ambiantes ($T = 20\text{ °C}$, $HR = 57\%$). Un essai sur un quasi-UD de verre HM 8134, réalisé dans les mêmes conditions, est présenté en comparaison.

Si leurs allures sont relativement similaires, on remarque que le sergé présente des taux volumiques de fibres plus élevés que le quasi-UD pour une même contrainte. Cette différence traduit vraisemblablement la disparité du nombre de configurations possibles selon l'architecture. Les mêmes courbes peuvent également être représentées sur des échelles

logarithmiques (figure II.11), afin d'évaluer l'exposant correspondant au modèle de Toll. On trouve des valeurs comprises entre 8 et 13, caractéristiques des réseaux de fibres 1D et des renforts tissés (figure II.3).

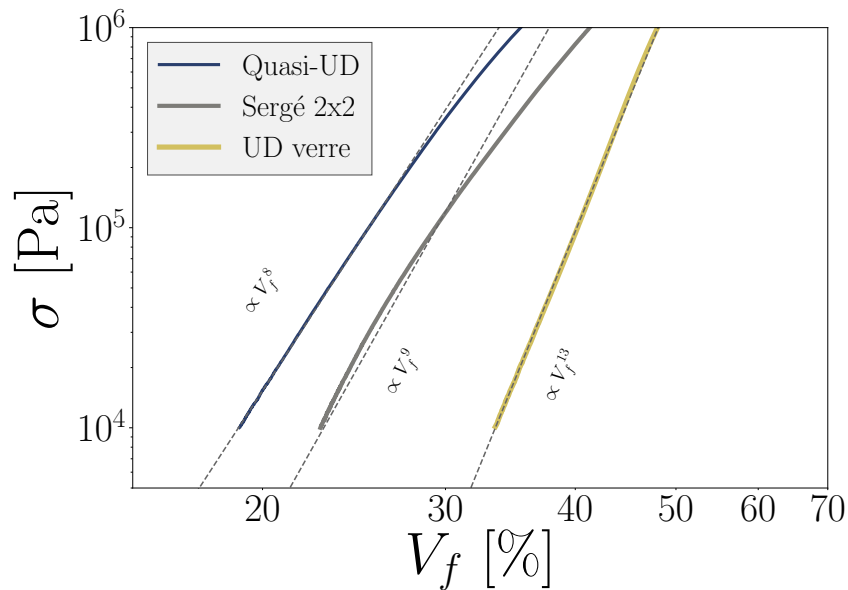


Figure II.11 – Ajustement des courbes de compression par des lois de puissance.

On notera que la densité ρ et la masse surfacique des tissus Σ utilisés ici ont été corrigées pour tenir compte de la teneur en eau du lin. Une hypothèse est donc posée, puisque l'eau contenue par les fibres est considérée comme faisant partie intégrante du matériau. Cette hypothèse est bien entendu discutable, et on pourrait par exemple tenir compte seulement de l'eau liée, en considérant que l'eau libre ne modifie pas la densité des fibres. Rappelons en effet que lorsque la mise en forme est réalisée dans les procédés LCM, la préforme fibreuse sera par la suite imprégnée de polymère pour former un matériau composite, lui-même influencé par l'humidité. L'eau contenue dans les fibres n'y est donc pas nécessairement piégée définitivement.

Un autre aspect de la compression des milieux fibreux réside dans la forte influence du cyclage. Après une première compression, les cycles de compression suivants comportent une diminution de la contrainte nécessaire pour atteindre un taux de fibres équivalent [61]. Cet aspect dépend fortement de l'architecture considérée, puisqu'il met en lumière la réorganisation du réseau fibreux après une première compression. Le frottement entre fibres, qui est un processus dissipatif, est également un aspect à prendre en compte. Cette tendance est illustrée par un essai de cyclage sur un quasi-UD (figure II.12). Dix compressions successives appliquées sont tracées sur le même graphe. On note une variation très importante après le premier cycle, qui continue pour les cycles suivants en s'atténuant progressivement.

1.2.4 Compression sous humidité contrôlée

L'influence de l'humidité du lin sur sa compressibilité a également été étudiée. Pour cela, on met des échantillons de 8 plis carrés de 10 cm de côté à sécher dans une enceinte climatique de type MMM Climacell 111, à une température de 80 °C pendant trois jours.

Après séchage, les échantillons sont conditionnés par paliers de 20 % d'humidité relative à 25 °C pendant 24 h (figure II.14). Avant chaque nouveau conditionnement, on prélève successivement 3 échantillons que l'on compresse entre les plateaux de la machine d'essais. La

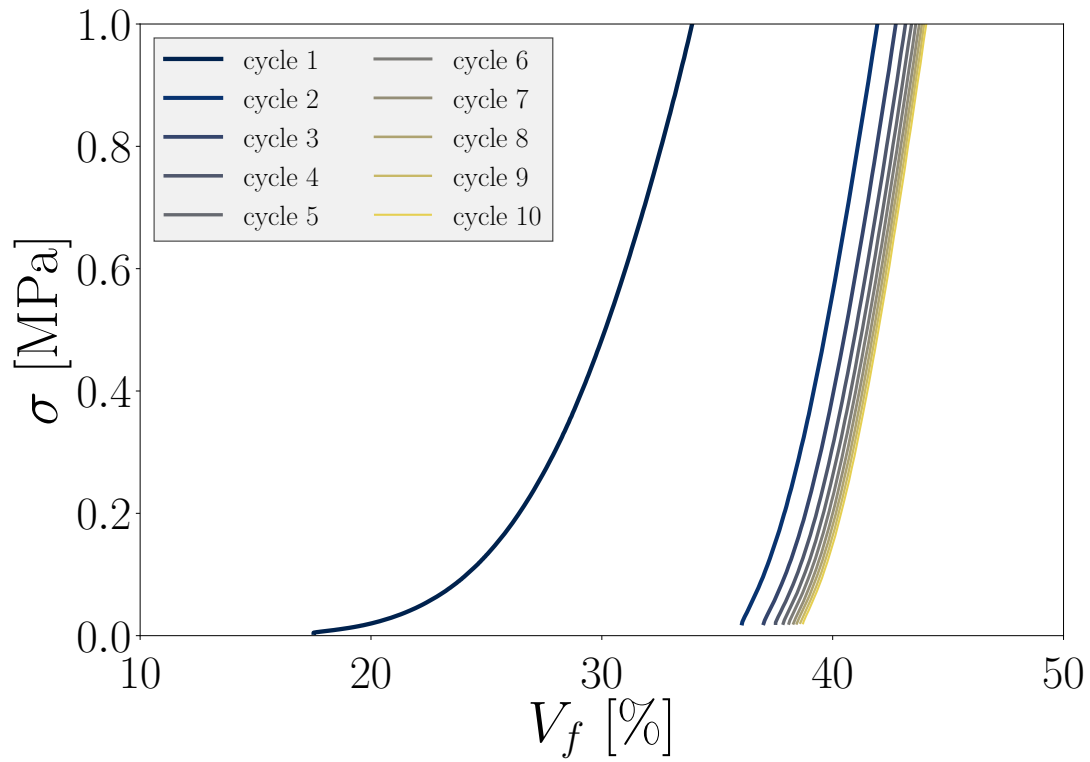


Figure II.12 – Influence du nombre de cycles sur la compression d’un quasi-UD.



Figure II.13 – Dispositif de compression : enceinte climatique Servathin montée sur une machine d’essais Instron 5800. Un hygromètre permet de suivre l’humidité et la température.

compression est effectuée dans une enceinte climatique adaptée, laissant passer les axes de la machine, et réglée à la même température et humidité relative que la première enceinte. Les paramètres pour la compression sont les mêmes que présentés précédemment, soit une force maximale de 25 kN et une vitesse imposée à 2 mm/min.

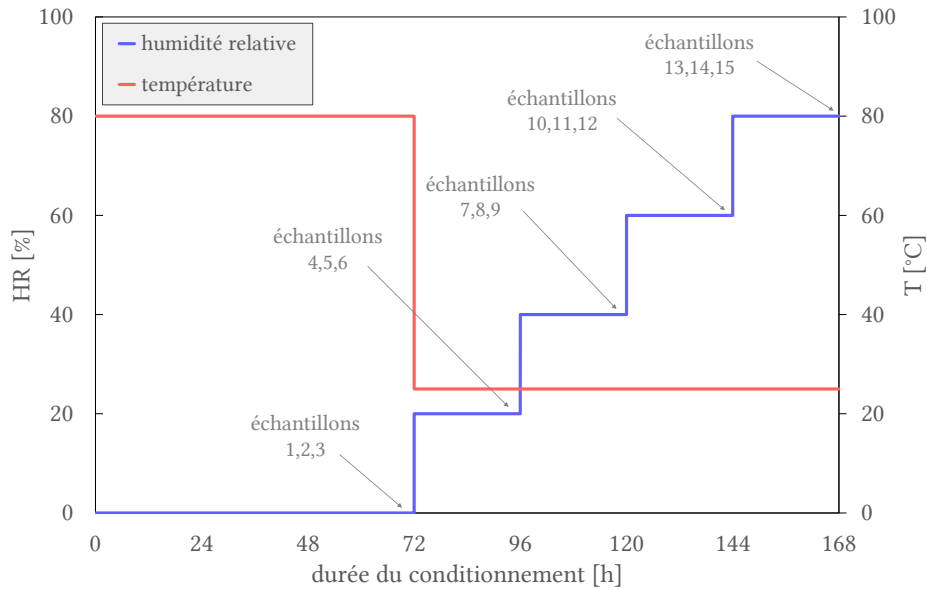


Figure II.14 – Consignes du conditionnement des échantillons compressés.

La même procédure est utilisée pour des tissus de sergé et de quasi-UD, soit 30 échantillons au total.

1.2.4.1 Influence de l'humidité

Afin de suivre la prise d'humidité des tissus, les échantillons réservés pour la compression à 80 % HR sont pesés à la fin de chaque palier de conditionnement. Leur humidité H est déduite de la variation de leur masse humide m par rapport à leur masse sèche m_0 :

$$H = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (\text{II.14})$$

La masse surfacique des tissus Σ , qui intervient dans le calcul de V_f , est elle-même dépendante de l'humidité. Les tissus étant uniquement constitués de lin, on peut estimer que leur masse surfacique dépend de leur valeur à humidité nulle Σ_0 et de l'humidité du lin H :

$$\Sigma = \Sigma_0(1 + H) \quad (\text{II.15})$$

L'humidité du lin peut également être reliée à l'humidité relative de l'air avec l'équation II.13. Les valeurs ainsi déduites peuvent être comparées aux données mesurées afin de vérifier la validité de l'équation II.15. Si la comparaison avec les données brutes semble présenter une différence importante, une correction appliquée à la masse sèche permet de retrouver une correspondance presque parfaite. Il est en effet difficile de peser des échantillons parfaitement secs, et on peut supposer que le fait d'ouvrir la porte de l'enceinte et de laisser les tissus secs au contact de l'air ambiant pendant la pesée suffit à leur faire absorber une certaine quantité d'eau, puisqu'une fibre sèche est fortement hygrophile [229].

En estimant que la manipulation liée à la pesée des tissus secs suffit à faire absorber 2.3 % d'eau en masse, on retrouve bien d'une part l'évolution de la masse surfacique prévue par

le modèle GAB et l'équation II.15 avec les paramètres de Rouch, mais également la masse surfacique sèche théorique du quasi-UD (environ 195 g/m²). Pour le sergé, l'évolution de la masse surfacique est également prédite de manière correcte, mais Σ_0 diffère de manière substantielle de sa valeur théorique. On peut imputer cette différence à l'erreur dans la mesure de la section des échantillons. Les valeurs sont répertoriées [tableau II.3](#), et les courbes correspondantes sont tracées sur la [figure II.15](#).

HR %	quasi-UD		sergé 2×2	
	Σ_{mes}	Σ_{calc}	Σ_{mes}	Σ_{calc}
0	196.7	196.7	323.7	323.7
20	206.3	206.4	339.5	339.5
40	210.2	210.2	346.0	345.9
60	214.2	215.0	353.7	353.7
80	221.6	222.8	365.8	366.6

Tableau II.3 – Mesures et calcul des masses surfaciques en g/m², pour une correction de 2.3 % d'humidité sur la mesure de Σ_0

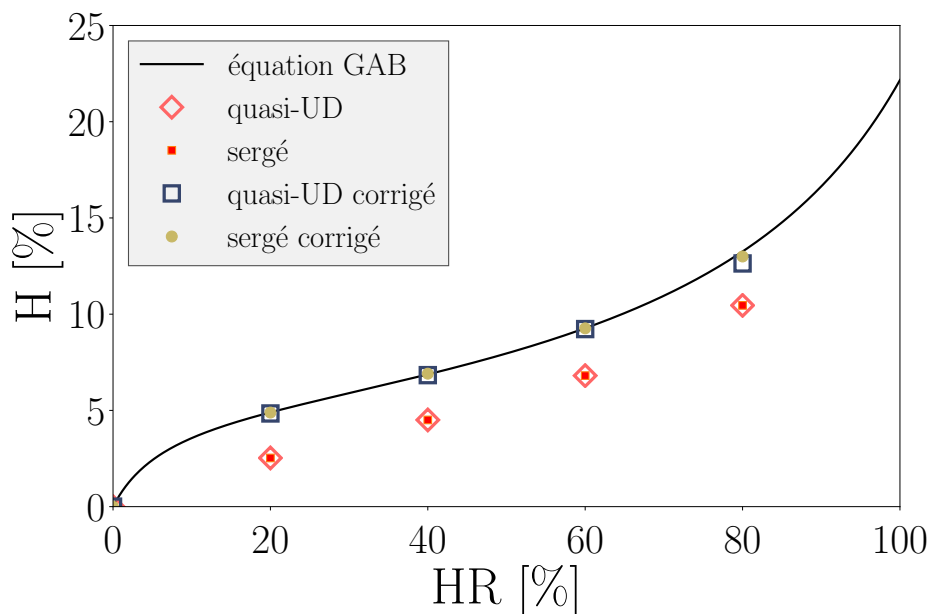


Figure II.15 – L'humidité des échantillons mesurée en fonction de l'humidité relative de l'air suit l'équation GAB, si une correction est appliquée pour la masse sèche.

1.2.4.2 Analyse des résultats

La dépendance des masses surfaciques des tissus et de la masse volumique du lin à l'humidité relative de l'air ayant été estimée, on peut maintenant convertir les données des essais de compression en termes de taux volumique de fibres. Les courbes sont présentées [figure II.16](#). On remarque tout d'abord que l'augmentation de l'humidité s'accompagne d'une importante augmentation de la compressibilité des tissus. Par exemple, pour une contrainte

de 1 MPa, un sergé sec atteint un taux volumique de fibres de 34.2 %, alors que conditionné dans une atmosphère à 80 % d'humidité relative, ce taux atteint 43.2 %. Ce gain de 9 % est comparable à celui pour le quasi-UD qui, en passant de 29.8 à 37.5 %, est modifié de 7.7 % à contrainte équivalente.

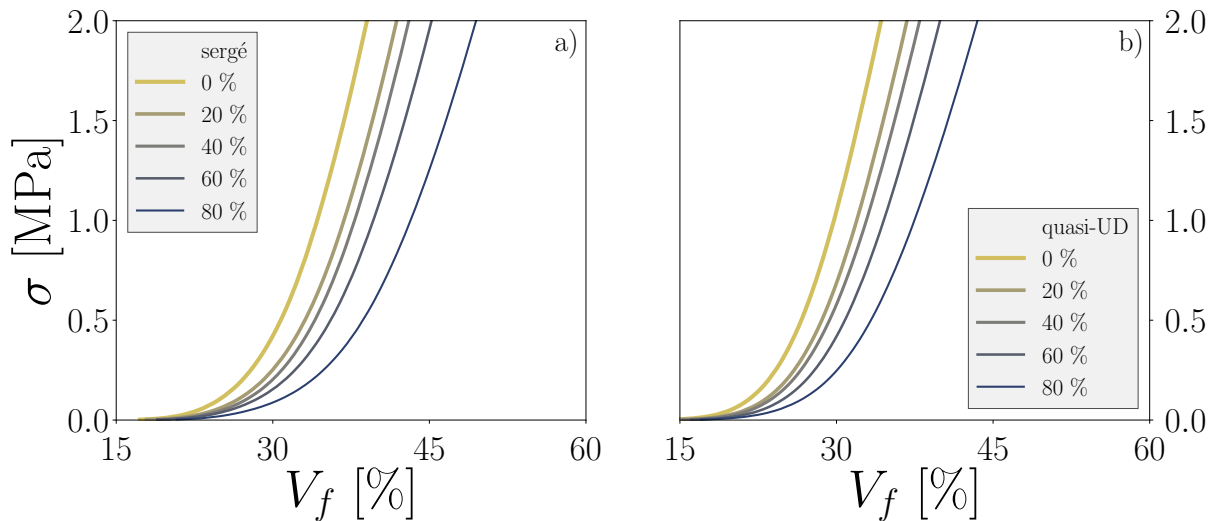


Figure II.16 – Compression de sergé (a) et de quasi-UD (b) à humidités contrôlées.

Les origines de cette variation de compressibilité peuvent cependant être multiples. D'une part, et comme nous l'avons fait remarquer, l'eau contenue dans les fibres n'est pas nécessairement présente de manière permanente, puisqu'une partie de cette eau, dite *eau libre*, interagit faiblement avec le lin et s'en échappe facilement. La compression du lin est également facilitée par l'humidité, qui lubrifie. Cela se traduit par une diminution de l'énergie dissipée par friction entre les fibres, qui est un mécanisme important dans la compression des milieux fibreux. Enfin, l'eau agit sur les constituants des fibres, modifiant leur comportement transverse. L'étude de Latil [148], qui souligne l'importance de la sollicitation des fibres en compression, laisse penser que ce mécanisme participe à l'évolution observée.

Pour une architecture donnée, les contraintes atteintes pour un même taux volumique de fibres diffèrent fortement selon l'humidité (figure II.17). Il serait toutefois prématuré de transposer directement ce résultat au procédé d'infusion, puisqu'il consiste à imposer une contrainte, et pas un déplacement. La nature visco-élasto-plastique du milieu fibreux est en effet susceptible de mener à des résultats différents selon la sollicitation [61, 269]. On pourra néanmoins vérifier si l'influence de l'humidité suit la tendance observée ici.

L'augmentation de l'humidité peut de plus s'accompagner d'effets indésirables. Barbulée a ainsi relié l'augmentation de l'humidité à un abaissement de la contrainte à la rupture des fibres, ainsi qu'une importante diminution de leur module d'Young. L'eau modifie également les interactions entre les fibres de lin et les polymères utilisés comme matrices. Cela peut se traduire par un abaissement des propriétés mécaniques des interphases.

Dans le cas présent, la variation de la compressibilité semble suivre celle de l'humidité du lin, et donc de l'humidité relative de l'air (courbe « en S »). Il pourrait être envisageable d'en tirer parti, par exemple en effectuant la mise en forme sur des préformes humides afin de réduire la contrainte requise, et par conséquent éviter la présence de certains défauts.

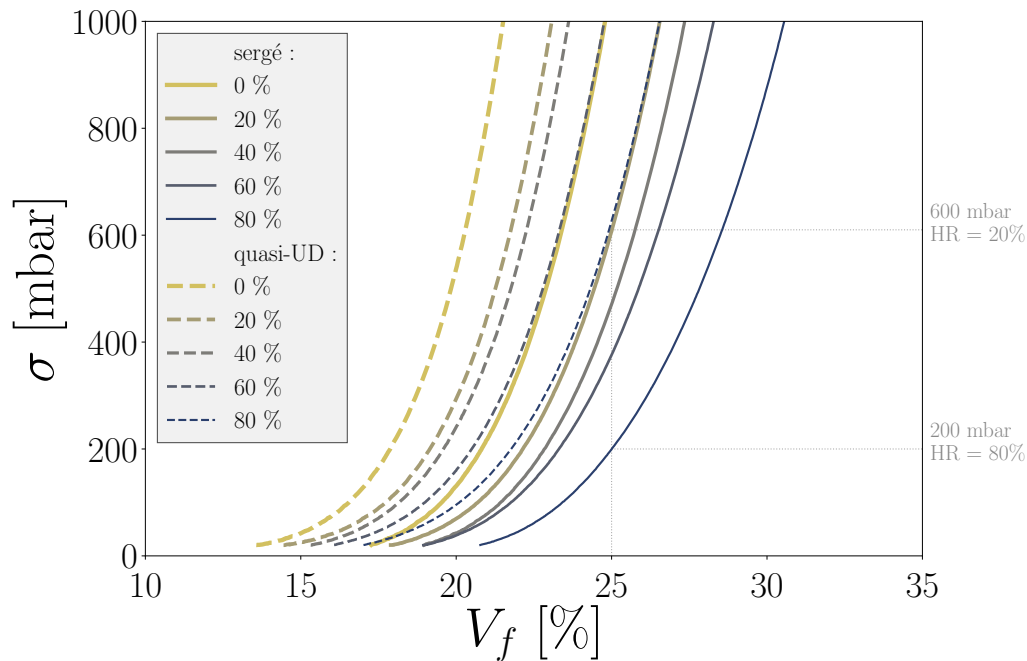


Figure II.17 – Détail de la [figure II.16](#) pour $\sigma \leq P_{\text{atm}}$. On voit que pour obtenir un taux de fibres $V_f = 25\%$, un sergé conditionné à 20 % d'humidité relative devra être compressé à 600 mbar, alors que le même sergé conditionné à 80 % d'humidité relative devra seulement être compressé à 200 mbar.

1.2.5 Application : infusion à humidité contrôlée

Des composites ont été fabriqués par infusion pour deux humidités extrêmes. Le but était d'une part de pouvoir vérifier la tendance observée lors des essais de compression, mais nous verrons également qu'une analyse de leurs microstructures fournit des informations supplémentaires.

Deux empilements de 12 plis de quasi-UD de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ont été préparés simultanément. Le renfort « sec » a été placé dans une étuve à 105°C , et le renfort « humide » dans une enceinte thermique à $HR = 90\%$ et $T = 60^\circ\text{C}$ pendant 24 h. Les deux renforts ont ensuite été sortis de leur conditionnement et placés entre une plaque de verre et une bâche flexible, séparés l'un de l'autre par un joint étanche. Entre la sortie de conditionnement et le placement de la bâche, une exposition d'une dizaine de minutes à l'air ambiant à 43 % d'humidité relative et 20.5°C n'a pas pu être évitée, si bien que l'humidité réelle des renforts reste difficile à évaluer.

Une fois la bâche scellée, celle-ci a été mise sous vide avec un différentiel de pression de 1000 mbar, et les tissus ont été imprégnés par une résine époxy Sicomin SR 8100 et un durcisseur SD 8824. On remarque d'une part que le lin sec est imprégné plus rapidement que le lin humide, avec une arrivée de la résine en bout de préforme retardée d'environ 5 min. Une fois les composites consolidés, les plaques sont cuites pendant 8 h à 40°C puis découpées, et leurs épaisseurs mesurées.

On relève une épaisseur moyenne de 6.05 mm pour la préforme sèche, et de 5.16 mm pour la préforme humide. Les taux volumiques de fibres s'avèrent dépendants de l'humidité réelle des tissus. Selon l'humidité estimée des tissus, on trouve les valeurs indiquées dans le [tableau II.4](#).

On pourrait par exemple penser que les humidités des tissus ont légèrement varié lorsqu'ils ont été retirés du conditionnement, et les assimiler à celles obtenues à l'équilibre avec de l'air d'humidités relatives respectives de 10 et 80 %. On peut également considérer que les opérations de séchage en post-cuisson, puis le stockage des plaques sans contrôle de l'humidité

HR (%)	plaque séchée			plaque humide		
	0	10	50	90	80	50
V_f (%)	25.8	27.2	28.9	37.9	36.4	33.9

Tableau II.4 – Taux de fibres déduits de l'épaisseur mesurée pour chaque plaque, en fonction de l'humidité estimée.

de l'air ont permis aux fibres d'évacuer ou d'absorber de l'eau, pour finir en équilibre avec l'air ambiant aux alentours de 50 % d'humidité relative.

Quoi qu'il en soit, les écarts relevés entre les deux préformes restent significatifs. En identifiant la différence des taux volumiques de fibres sur la [figure II.17](#), on retrouve bien un écart situé entre 5 et 10 %, ce qui conforte les conclusions quant aux essais de compression réalisés. Cela confirme l'importance d'une maîtrise de l'humidité lors de l'utilisation de fibres végétales, en particulier pour leur mise en forme.

MORPHOLOGIE D'UN MILIEU FIBREUX À DOUBLE ÉCHELLE DE PORES

La connaissance de la compressibilité du lin permet d'estimer l'influence de la compression sur les taux volumiques de fibres des pièces [46, 195]. Bien que cette grandeur influe au premier ordre sur les propriétés mécaniques d'un composite, les renforts considérés ici sont des tissus, et sont donc des milieux multi-échelle par essence [163]. Un taux volumique de fibres, qui est une grandeur moyennée sur l'ensemble du renfort, ne tient pas compte de cette multiplicité d'échelles. Il n'est donc pas totalement adapté pour décrire cette famille de renforts. L'infiltration du polymère requiert la connaissance de la phase complémentaire aux fibres. Un empilement de tissus peut en fait être considéré comme un assemblage de deux phases : une phase solide constituée par les fibres et l'espace vide entre ces fibres. L'ensemble solide-vide constitue un milieu poreux, et on peut donc qualifier de *pores* ces espaces inter-fibres. Les pores et les fibres étant complémentaires, la somme de leurs taux volumiques est $V_V(P) + V_V(F) = 1$.

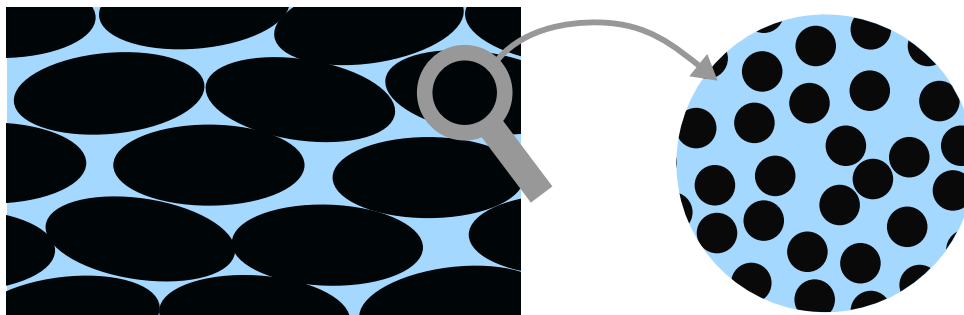


Figure II.18 – Représentation des deux phases du milieu fibreux dans une coupe transverse (solide en noir, pores en bleu clair), aux échelles macroscopique (les mèches) et microscopique (les fibres unitaires).

Dans un tissu, la taille caractéristique des pores est distribuée en deux familles. Cette distribution bimode est issue du groupement des fibres en mèches, au sein desquelles les pores sont de taille réduite – on les qualifiera de *micropores*, qui sont de l'ordre de la dimension d'une fibre. Entre les mèches, des espaces beaucoup plus grands sont présents. Appelés *macropores*, ils forment des canaux préférentiels pour l'écoulement du polymère.

Connaître cette distribution des tailles de pores permet de caractériser la morphologie du milieu poreux, qui est elle-même nécessaire pour évaluer comment le liquide s'y écoule [129, 131, 260]. Bizet [36] a développé une méthodologie qui permet justement la caractérisation morphologique de ce type de milieu. Nous reprendrons donc cette technique afin de caractériser l'effet de la compression sur la répartition des micropores et des macropores dans les tissus. Nous présenterons tout d'abord brièvement la méthodologie puis nous l'appliquerons aux tissus de lin.

2.1 GRANULOMÉTRIE PAR ANALYSE D'IMAGE QUANTITATIVE

2.1.1 Acquisition et traitement des images

Pour analyser les microstructures d'empilements de plusieurs plis de fibre de verre UD compressés, Bizet a consolidé cet ensemble par imprégnation d'un polymère. Les composites ainsi obtenus ont été découpés transversalement aux mèches de fibres. Les sections polies ont

alors été observées au microscope optique pour produire des micrographies (figure II.19). Pour augmenter le contraste entre les fibres, la matrice polymère et les pores, ces images optiques ont été binarisées par seuillage [86].

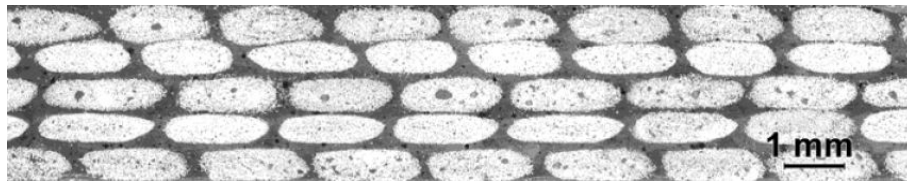


Figure II.19 – Image d'une coupe transverse dans un composite de fibres de verre (Bizet [36])

Compte tenu de la double échelle de pores du tissu, on peut en effet mener une analyse de la morphologie sur l'espace inter-mèches ou sur l'espace intra-mèche (figure II.20). La binarisation à l'échelle macroscopique permet d'ignorer les micropores afin de caractériser les macropores seuls. Elle consiste en une suite d'opérations de morphologie mathématique (ouvertures et fermetures) qui agit comme un filtre pour éliminer les espaces inter-fibres dans la mèche. Dans une analyse à l'échelle microscopique, ce filtrage n'est pas nécessaire pour extraire les micropores.

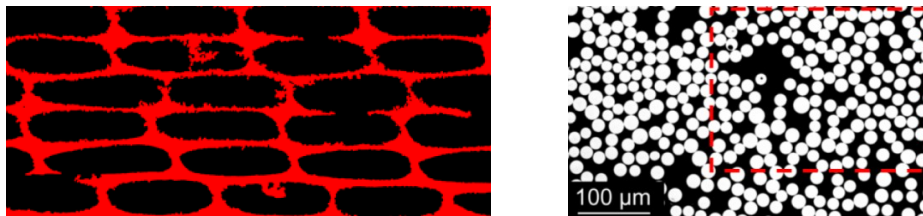


Figure II.20 – Segmentations d'une micrographie de section transverse (Bizet [36]).
A gauche, échelle inter-mèche (mèches / macropores).
A droite, échelle intra-mèche (fibres / micropores).

2.1.2 Analyse d'image quantitative

Les espaces poreux ainsi extraits peuvent être caractérisés par analyse d'image quantitative en utilisant les principes de la morphologie mathématique. Une mesure en granulométrie linéaire est menée suivant un algorithme présenté par Bizet : une succession d'érosions morphologiques par un élément structurant linéaire de longueur L et de direction α permet de mesurer la distribution de la taille des pores dans la direction choisie. Après érosion, on mesure le rapport de l'aire de la phase analysée A_1 à l'aire d'un masque érodé en parallèle A_m . On peut ainsi définir la fonction $P(L, \alpha) = A_1 / A_m$ pour un ensemble de longueurs et d'orientations.

Cette fonction $P(L, \alpha)$ permet à son tour de calculer les densités granulométriques en nombre $f(L, \alpha)$ et en mesure $g(L, \alpha)$. Nous nous intéresserons particulièrement à f , dont le moment d'ordre 1 est appelé « libre parcours moyen » dans la phase analysée, noté $\bar{L}(\alpha)$. Il s'agit de l'espérance mathématique de la longueur de la phase analysée dans la direction α . Dans notre cas, on pourra l'interpréter comme la distance moyenne entre deux mèches ou fibres dans cette direction.

Une hypothèse forte sur le caractère unidirectionnel du tissu analysé est inhérente à la démarche proposée. La validité de cette hypothèse dépend de l'architecture textile : la présence d'un fil de trame perturbe la mesure, et rompt l'homogénéité longitudinale. Le degré d'exactitude de cette méthodologie dépend alors fortement du tissu étudié. Pour une analyse

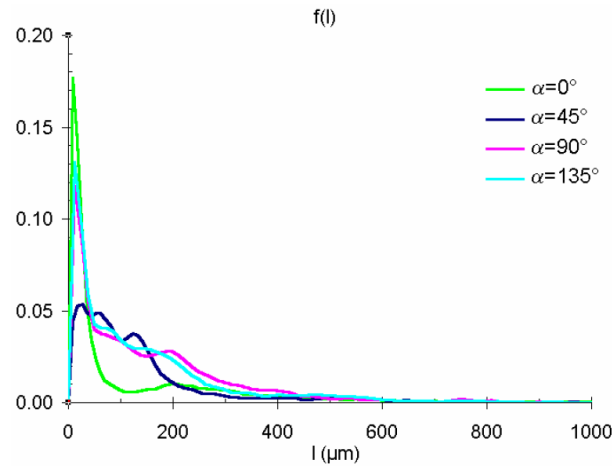


Figure II.21 – Granulométries en nombre dans un tissu de verre compressé à $V_f = 52.7\%$, selon 4 orientations (Bizet [36]).

tenant compte du caractère non-unidirectionnel, le même genre de démarche peut être effectué sur des voxels dans des images tridimensionnelles, obtenues soit par tomographie, soit par reconstruction de coupes sériées [68]. Cette approche est cependant lourde : elle requiert des ressources et un travail conséquents. La variation longitudinale de la morphologie peut toutefois également être prise en compte par le biais d’images en coupe dans la longueur du composite [67]. Notre étude se focalisera sur l’architecture quasi-UD, plus adaptée à l’analyse de coupes transverses. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux macropores, la distribution des fibres dans la mèche étant aléatoire. Bizet a en effet montré que la connaissance de la morphologie des macropores suffisait à déduire la dimension moyenne des micropores.

2.2 MORPHOLOGIE DU TISSU COMPRESSÉ

L’influence de la compression sur la morphologie des pores dans les tissus de lin peut être analysée en suivant la même méthodologie. Nous présenterons ici l’ensemble des étapes suivies pour cette étude, ainsi que les résultats correspondants.

2.2.1 Préparation des échantillons

Pour analyser l’évolution de la morphologie des tissus compressés, on fabrique des composites à partir de 12 plis de quasi-UD imprégnés par une résine époxy Sicomin SR 8100 et un durcisseur SR 8824 associé. Les échantillons sont élaborés au contact dans un moule de $10 \times 5 \times 3 \text{ cm}^3$, puis compressés par des contremoules de poids différents pour chaque pièce.

Après démoulage, le composite est découpé en échantillons d’environ 3 cm de côté. Les échantillons issus du centre de la plaque sont enrobés à froid par une résine acrylique en étant maintenus à la verticale par des clips, puis découpés par une micro tronçonneuse en s’assurant de la planéité (figure II.22). Enfin, chaque échantillon est poli à l’aide d’une polisseuse automatique adaptée. On commence par un pré-polissage par des disques SiC (grains de 800, 1200, 2000, 4000). Un polissage avec des suspensions d’alumine à 3 puis 1 μm donne une finition parfaite.



Figure II.22
Echantillon de composite.

Les plaques obtenues dans la [sous-section 1.2.5](#) ont également été préparées. Elles permettront de réaliser des mesures supplémentaires, et d'effectuer une comparaison qualitative de l'effet de l'humidité sur la morphologie des fibres imprégnées.

Des images des échantillons sont ensuite enregistrées par microscopie en réflexion avec un microscope optique Keyence VHX-500F équipé d'un objectif VH-Z20R. Une vingtaine d'images de résolution $4.7 \mu\text{m} \cdot \text{px}^{-1}$ sont prises par échantillon, et le champ total est reconstitué avec le logiciel ImageJ [212] ([figure II.23](#)). La mesure de l'épaisseur des échantillons permet déjà un calcul du taux volumique de fibres V_f .

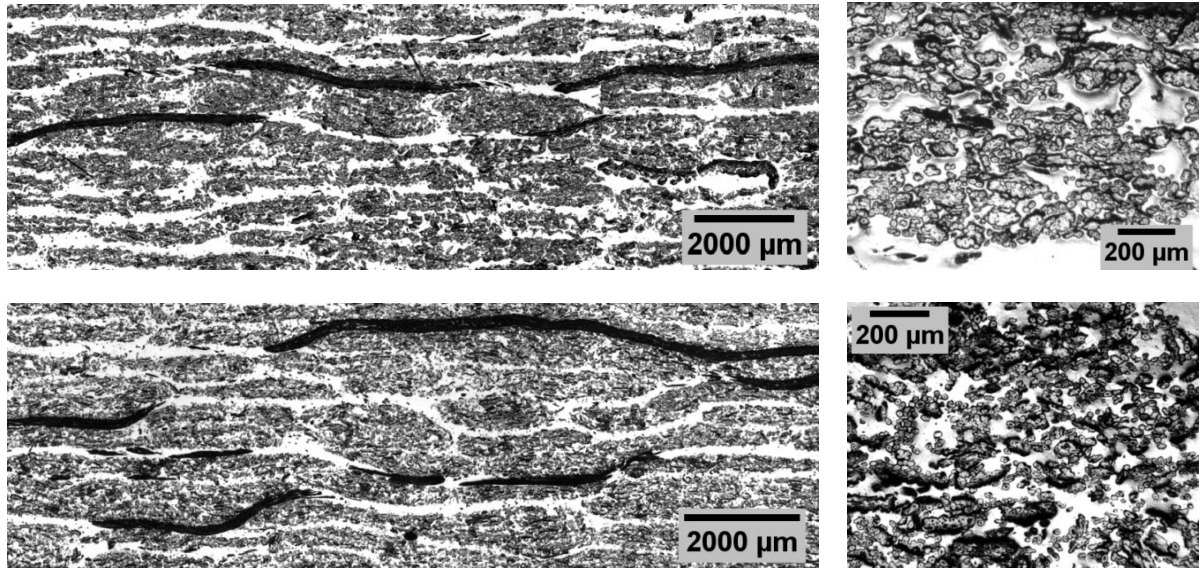


Figure II.23 – Micrographies des plaques infusées avec un lin à humidité faible (en haut) et élevée (en bas) présentées dans la [sous-section 1.2.5](#). Des agrandissements dans les mèches sont présentés à droite. L'adhésion fibre-matrice semble être grandement affectée par la présence d'humidité.

La binarisation de ces images s'avère délicate. D'une part, à l'échelle des fibres, un faible contraste empêche un seuillage correct. A l'échelle des mèches, qui nous intéresse ici, la forte dispersion des fibres empêche la mise en œuvre de la méthodologie prescrite par Bizet, puisqu'une suite de fermetures morphologiques clôt presque autant les macropores que les micropores. Les images ont donc été segmentées manuellement.

Les analyses étant effectuées sur des images, pour un milieu supposé unidirectionnel, les grandeurs mesurées seront des analogues bidimensionnels aux grandeurs utilisées dans l'espace à trois dimensions. Ces dernières peuvent d'ailleurs être reliées par des relations stéréologiques ([annexe A](#)). Ainsi, plutôt que de raisonner sur un taux volumique de pores $V_V(P)$, nous analyserons un taux surfacique de pores $A_A(P)$, qui représente le rapport entre la surface des pores et la surface totale de l'échantillon dans la section. Une surface spécifique $S_V(P)$, peut également être mesurée par le biais de son équivalent dans \mathbb{R}^2 , le rapport entre le périmètre total et l'aire des pores, $L_A(P) = \pi S_V(P)/4$. Cette analyse exclut la fraction surfacique $A_A(F)$ occupée par les fibres, et constitue une donnée importante pour l'analyse de l'écoulement au sein des pores.

2.2.2 Répartition des macropores et des micropores

Comme nous l'avions précisé précédemment, les milieux à double échelle de pores nécessitent une analyse plus fine de l'espace poral. Une valeur de $A_A(P)$ peut représenter une

infinité de répartitions différentes entre macropores et micropores (figure II.24). Cela se traduit par la nécessité de distinguer le taux surfacique de macropores $A_A(P_M)$ et le taux surfacique de micropores $A_A(P_\mu)$. Le taux surfacique de micropores est ici défini comme le rapport entre l'aire des micropores et celle des mèches.

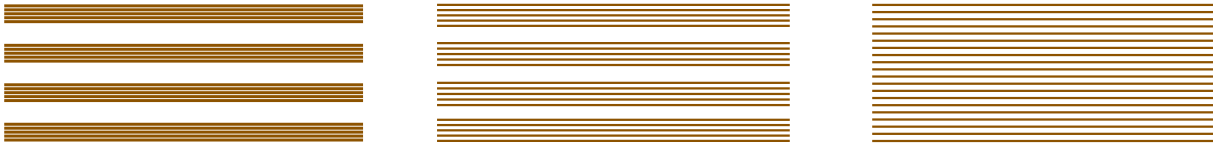


Figure II.24 – Ces trois milieux fibreux représentent un même taux surfacique de pores global $A_A(P)$, mais les répartitions de leurs taux de macropores $A_A(P_M)$ et de micropores $A_A(P_\mu)$ diffèrent.

Toutes ces quantités sont alors reliées par la relation :

$$A_A(P) = A_A(P_M) + A_A(P_\mu) [1 - A_A(P_M)] \quad (II.16)$$

Le taux surfacique de pores global $A_A(P)$ est assimilé au taux volumique de pores $V_V(P) = 1 - V_V(F) = 1 - V_f$, en faisant l'hypothèse que les coupes transverses sont représentatives de l'ensemble de l'échantillon (relation de Delesse). On mesure V_f à partir de la relation II.1, grâce à la mesure de l'épaisseur des échantillons. Le taux surfacique de macropores $A_A(P_M)$ est directement mesurable sur les images segmentées. Ces deux données permettent de déduire le taux surfacique de micropores $A_A(P_\mu)$ avec l'équation II.16. En traçant l'évolution du taux de micropores et du taux de macropores en fonction du taux de pores global, on peut visualiser l'effet de la compression sur la morphologie du tissu (figure II.25).

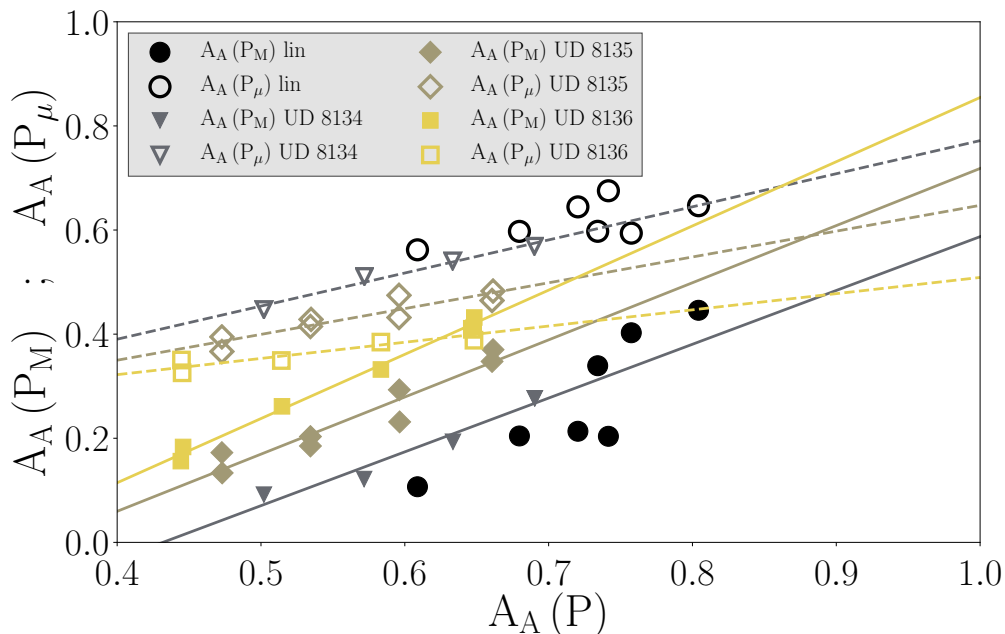


Figure II.25 – Répartition des micro et macropores. Comparaison des mesures sur le lin et des données de Cazaux [68]. Les droites correspondent aux ajustements sur les fibres synthétiques.

Comme pour les tissus synthétiques analysés par Cazaux [68], la compression du lin affecte en premier lieu les macropores. Cette tendance peut toutefois être modifiée par ingénierie textile, par exemple en ajoutant des *spacers*. Dans le cas des tissus analysés par Cazaux, c'est

ce qui différencie l'UD 8135 qui, lorsque des *spacers* sont ajoutés entre les chaînes, devient équivalent à l'UD 8136, et voit ses mèches plus fortement compressées.

La contribution des macropores à la porosité (au sens du taux volumique de pores global) évolue rapidement, et la porosité d'un tissu fortement compressé est largement dominée par la présence des micropores. Ce constat a des implications importantes pour l'imprégnabilité des tissus, puisqu'il influe sur les forces dominant le processus. Ce sera l'objet d'une analyse plus détaillée dans la suite de ce manuscrit.

2.2.3 Granulométrie des macropores

Un programme implémentant l'algorithme utilisé par Bizet [36] et calculant les distributions granulométriques a été écrit avec le langage Python et la bibliothèque graphique libre OpenCV dans le cadre de cette étude. Concrètement, sur une image en trame carrée de résolution r , on utilise un élément structurant de deux pixels, et de longueur r dans les directions principales de la trame (0 et 90 degrés), et $r\sqrt{2}$ dans les directions diagonales (45 et 135 degrés). Après un traitement de l'image binarisée (ajout d'un cadre), on effectue en boucle une mesure du taux de la phase analysée puis une érosion par l'élément structurant, jusqu'à ce que la fraction surfacique soit nulle. La fonction $P(L, \alpha)$ associée à ce milieu est ainsi déterminée dans la direction définie par l'élément structurant. Elle permet de calculer des grandeurs d'intérêt pour décrire la morphologie du milieu. Nous nous intéresserons ici à certaines d'entre elles : les densités granulométriques en nombre $f(L) = -P''(L)/P(0)$ et en mesure $g(L) = LP''(L)/P(0)$, leurs fonctions de répartition associées $F(L)$ et $G(L)$, et le libre parcours moyen $\overline{L(P)} = \int Lf(L)dL$.

Les macropores de chaque image de composite sont analysés (figure II.26), dans quatre orientations α différentes : 0° , 45° , 90° et 135° , où 90° représente la direction de l'épaisseur de l'échantillon. Les densités granulométriques en nombre $f(L, 90^\circ)$ et en mesure $g(L, 90^\circ)$, ainsi que leurs fonctions de répartition associées $F(L, 90^\circ)$ et $G(L, 90^\circ)$ sont présentées figure II.27, après un lissage par l'algorithme de Savitzky-Golay.

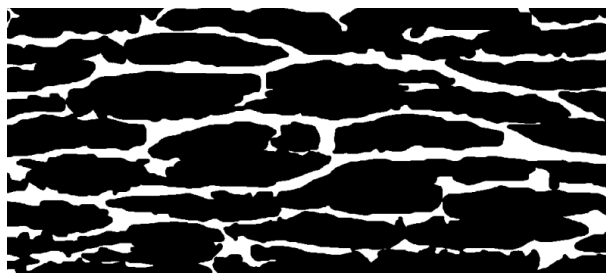


Figure II.26 – Détail d'une image binarisée pour l'analyse des macropores (en blanc). L'échantillon est issu du composite sec (humidité faible estimée à 10 %) présenté dans la sous-section 1.2.5, compressé avec une contrainte de 102.5 kPa.

L'influence de la compression se retrouve nettement dans la répartition des densités granulométriques. Les pores les plus larges, qui restent relativement présents à faible taux de compression, sont rapidement réduits. Ainsi, la distribution des longueurs, qui est initialement relativement étalée et homogène, se voit décalée vers les faibles longueurs à mesure que la contrainte augmente. Elle forme alors un pic de plus en plus distinct, traduisant une uniformisation et une réduction de la taille des macropores.

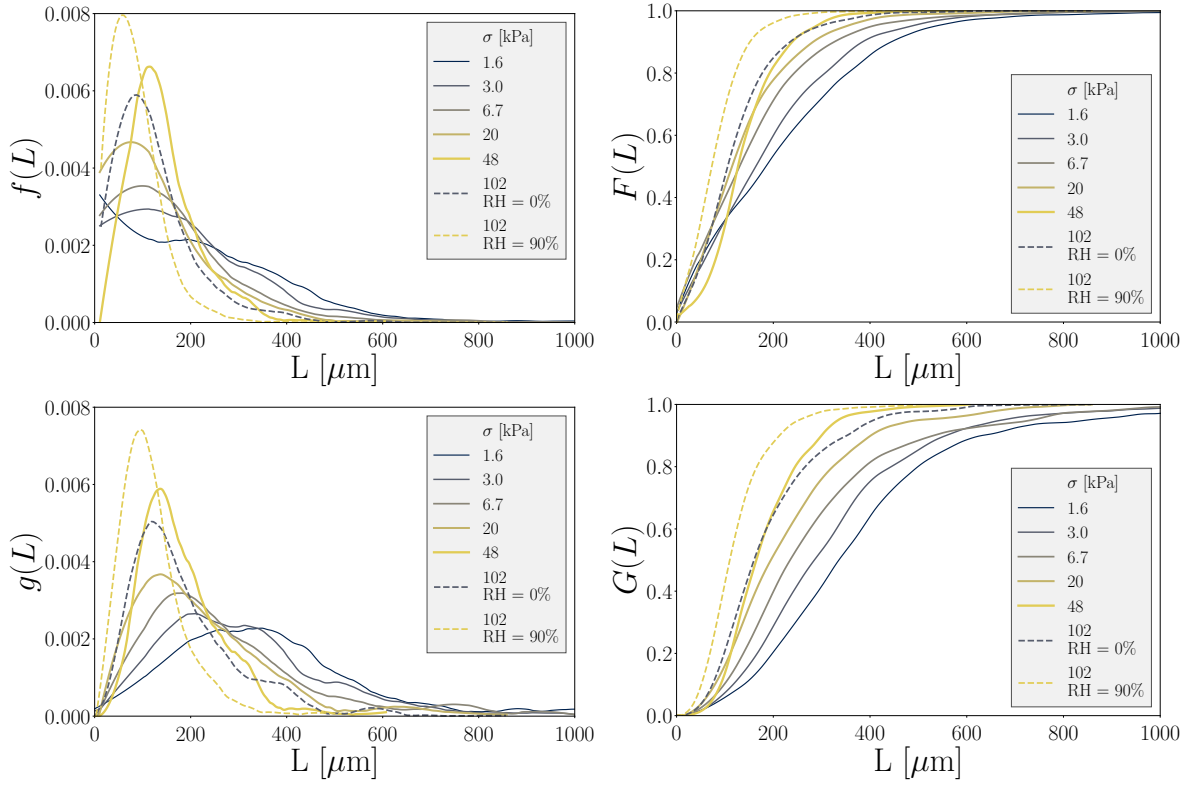


Figure II.27 – Granulométrie des échantillons analysés, dans la direction de la compression.

2.2.4 Libres parcours moyens

Afin de représenter la dimension moyenne d'un pore dans une direction α , on recourt au libre parcours moyen $\overline{L(P, \alpha)}$ introduit précédemment pour les macropores. Bizet [36] a montré qu'il pouvait être calculé dans les micropores, qui sont statistiquement isotropes dans la direction transverse [148]. Pour des fibres circulaires de rayon r_f , $\overline{L(P_\mu)}$ peut être déduit du taux surfacique de micropores $A_A(P_\mu)$ comme :

$$\overline{L(P_\mu)} = \frac{\pi r_f}{2} \frac{A_A(P_\mu)}{1 - A_A(P_\mu)} \quad (\text{II.17})$$

La valeur des libres parcours moyens dans les macropores dans chaque direction analysée est donnée figure II.28 pour chaque échantillon. La compression réduit rapidement la taille des macropores, de manière monotone et anisotrope. On peut en effet noter (figure II.29) que le rapport des libres parcours moyens à 0° et 90° évolue lorsque la contrainte augmente. Ce rapport tend alors à diminuer, baissant de fait l'anisotropie transverse des pores, mais ne passe pas sous une valeur de 2 dans la gamme étudiée. Cette tendance semble traduire l'imbrication progressive des mèches entre les plis.

La valeur moyenne L_{moy} des libres parcours moyens dans chaque direction analysée peut être utilisée pour représenter la dimension des macropores. L'évolution de cette grandeur est également montrée dans la figure II.29, relativement à sa valeur minimale. Cet indicateur sera également utilisé plus tard.

L'ensemble des éléments décrivant la morphologie des macropores et l'évolution de la disparité entre les deux échelles dans les tissus est résumé dans le tableau II.5.

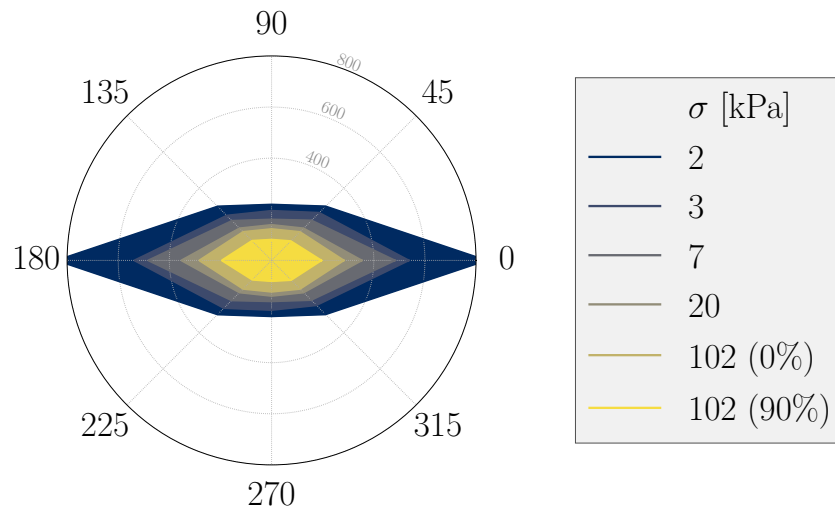


Figure II.28 – Orientation des macropores pour les échantillons analysés. Les libes parcours moyens (en μm) sont tracés pour toutes les directions analysées, données en degrés.

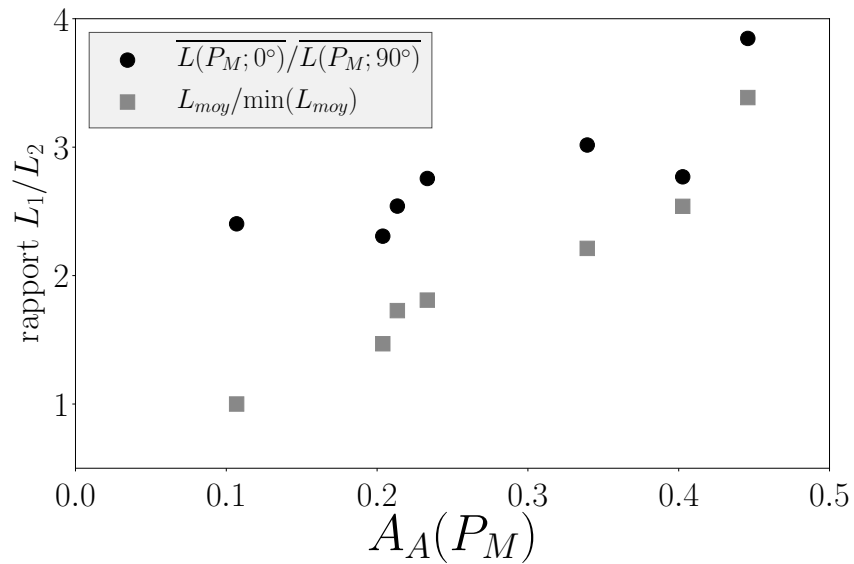


Figure II.29 – Evolution du rapport d'aspect des macropores et de la moyenne relative de leurs libes parcours moyens dans les directions analysées.

no.	σ kPa	V_f %	HR %	$A_A(P_M)$ %	$A_A(P_\mu)$ %	$S_V(P_M)$ mm^{-1}	$\overline{L(0^\circ)}$ μm	$\overline{L(90^\circ)}$ μm	$\overline{L(45^\circ)}$ μm	$L_{moy}(P_M)$ μm
1	1.6	19.6	48	44.6	64.7	12.4	838	218	298	413
2	3.0	24.5	46	40.3	59.4	14.7	535	193	263	310
3	6.7	26.6	51	33.9	59.7	17.1	481	159	220	270
4	20.0	27.8	33	21.3	64.4	21.4	351	138	176	211
5	47.7	31.0	55	23.3	58.2	20.9	383	139	172	221
6	102.5	27.2	10	20.4	65.8	24.2	281	122	157	179
7	102.5	36.4	80	10.7	59.3	35.4	194	81	106	122

Tableau II.5 – Analyse de l'espace des macropores dans le lin compressé. Les deux derniers échantillons correspondent à l'essai d'infusion à humidités extrêmes, présentés en [sous-section 1.2.5](#). Les libres parcours moyens à 135° sont égaux à leurs valeurs à 45° à la marge d'erreur près, qui est de l'ordre des 5 à 7 % selon la résolution.

2.2.5 Remarques sur l'influence de l'humidité

Cette analyse a également mis en exergue l'importance de l'humidité sur l'évolution de la microstructure. On remarque en effet que pour une même contrainte, les échantillons fabriqués à des humidités extrêmes opposées présentent des répartitions de micropores et de macropores très différentes ([tableau II.5](#)). Dans de futurs travaux, on pourrait ainsi reproduire la [figure II.25](#) en faisant varier non pas l'architecture textile, mais pour différentes valeurs de l'humidité.

Les modifications des mécanismes de compression du fait de l'humidité peuvent influencer sur les évolutions relatives des macropores et des micropores. Latil a montré que lorsque le taux volumique de fibres est augmenté, une mèche compressée génère une concentration de contraintes plus importante [147]. L'humidité est donc susceptible d'influencer la morphologie des micropores, non seulement par le biais d'une lubrification qui affecte la friction entre les fibres, mais aussi par une diminution de leur module transverse et donc des contraintes associées aux contacts. La morphologie des macropores est également tributaire de mécanismes qui sont certainement liés à l'humidité du lin, comme le comportement en flexion des mèches. L'humidité peut donc vraisemblablement servir de paramètre de contrôle de la microstructure induite par une sollicitation mécanique.

La mise en forme des renforts tissés peut donner lieu à des comportements complexes, même pour des sollicitations mécaniques *a priori* simples. Dès lors, la caractérisation expérimentale de la mécanique d'un procédé se retrouve rapidement limitée. L'imbrication des fibres dans le tissu et leur caractère orthotrope impliquent en effet qu'une modification des conditions (effort imposé, architecture utilisée, vitesse de déformation etc.), même marginale, peut donner lieu à des résultats significativement différents. Une petite modification du mode de sollicitation macroscopique peut également entraîner une différence importante à l'échelle des fibres. La variabilité intrinsèque à la complexité de la structure d'un tel matériau représente un défi supplémentaire, puisqu'elle induit une dispersion des résultats d'une même expérience et nuit à sa répétabilité.

Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, la mise en forme est cependant cruciale pour la suite de la mise en œuvre. Elle détermine en effet d'une part le taux et l'orientation des fibres dans la pièce, qui sont des paramètres qui influent au premier ordre sur sa tenue mécanique. Mais elle détermine également la morphologie de l'espace poral, phase complémentaire aux fibres qui sera ensuite envahie par le polymère pour former le composite. Le lien étroit entre la morphologie du milieu poreux résultant de la mise en forme et l'écoulement qui s'y produit motive l'exploration de la relation entre la mécanique de la mise en forme et la morphologie des pores.

On comprend alors que la simulation numérique est un outil particulièrement indiqué pour établir un modèle décrivant correctement le comportement mécanique des tissus. Celui-ci doit cependant être validé par l'expérience avant d'être utilisé à des fins prédictives. On peut alors gager qu'un modèle permettant une prédiction robuste de la morphologie du milieu poreux déformé pourrait être utilisé afin d'optimiser la globalité du procédé. Celui-ci est en effet le théâtre de phénomènes physiques fortement couplés (mécanique, thermique, hydraulique, cinétique) [53, 70, 278]. Ces couplages représentent un défi considérable pour la modélisation, tous fortement dépendants de la morphologie du milieu et donc de son comportement mécanique.

Nous chercherons ici un modèle permettant de simuler de grandes déformations des renforts à une échelle mésoscopique, soit l'échelle des mèches. A l'instar de la procédure expérimentale décrite précédemment, cette échelle permet une mesure directe du taux des macropores et, par le biais de quelques hypothèses, une estimation de la morphologie des micropores. Simuler la mise en forme à une échelle supérieure ferait perdre toute information quant à la morphologie des tissus. La modélisation à l'échelle des fibres requiert une puissance de calcul bien trop importante pour des simulations à l'échelle du VER sur les préformes utilisées. La modélisation du VER constituerait également un défi important, et ce d'autant si l'on considère que le milieu est constitué de fibres discontinues.

3.1 LOIS DE COMPORTEMENT ÉLASTIQUE EN GRANDES DÉFORMATIONS

Lors de sa mise en forme, l'architecture fibreuse subit généralement de grandes déformations, excluant de fait le recours à la mécanique des petites déformations. La modélisation du comportement d'un milieu fibreux subissant de grandes déformations peut impliquer des mécanismes multiples et parfois relativement complexes. Fort heureusement, il a été montré [2]

que des modèles élastiques non-linéaires peuvent reproduire de manière satisfaisante la mise en forme de ces matériaux, pour peu que la sollicitation reste monotone. Un cyclage mettra cependant en jeu des phénomènes inélastiques non pris en compte par ces modèles, qui ne seront alors plus adaptés à la simulation du procédé.

Dans l'étude présente, on se limitera donc à une déformation monotone et, plus précisément, on cherchera à reproduire les expériences de compression transverse présentées dans la [partie 2](#) de ce chapitre. Celles-ci fourniront un point de comparaison avec les simulations numériques, afin de juger de la validité du modèle.

Nous nous intéresserons ainsi à deux familles de modèles utilisées couramment dans la littérature pour des milieux fibreux, puis nous arrêterons notre choix sur l'un d'entre eux. Plusieurs hypothèses sont émises dans de telles approches, souvent liées à l'échelle considérée. Si une modélisation de chaque fibre est possible et donne des résultats prometteurs sur des mèches comprenant une quantité modeste de fibres [100, 101], elle requiert une puissance de calcul conséquente pour décrire le comportement d'un tissu. On considèrera donc que la mèche constitue un milieu continu afin de s'affranchir d'une description individuelle des fibres, et de pouvoir recourir aux outils de la mécanique des milieux continus. De plus, cette approche permet une comparaison directe avec les résultats expérimentaux décrits dans le [partie 2](#) du présent chapitre.

3.1.1 Modèles hypoélastiques

Proposées par Truesdell [268], les lois hypoélastiques constituent des modèles incrémentaux, puisqu'elles établissent une relation entre les taux des grandeurs mises en jeu – et impliquent donc leurs dérivées temporelles. L'état d'un matériau hypoélastique est donc dépendant de son historique de chargement. Il est élastique pour chaque incrément infinitésimal de contrainte et/ou de déformation, mais sa réversibilité est perdue sur le long terme. Cette famille de modèles relie le tenseur taux de déformation D , le tenseur des contraintes de Cauchy σ et le tenseur d'élasticité tangent K :

$$\sigma^\nabla = K : D \quad (\text{II.18})$$

Ici σ^∇ est une dérivée dite *objective* de σ . Dans ce contexte, la notion d'indifférence matérielle implique que la quantité considérée est telle que vue par un observateur fixe par rapport à la matière. Une simple dérivée temporelle de σ n'est pas objective puisqu'elle varie avec les rotations de corps rigide du matériau. On doit donc faire appel à une dérivée objective pour respecter le principe d'indifférence matérielle dans la loi de comportement liée aux rotations [109, 192].

Le choix d'une dérivée objective n'est pas unique, puisque les rotations ne permettent pas un suivi exact de la matière. Plusieurs dérivées objectives ont ainsi été formulées et utilisées dans la littérature comme celle de Green Naghdi, Jaumann ou Truesdell [25]. Ces formulations usuelles ne sont cependant pas adaptées aux milieux fibreux, fortement anisotropes [17, 126].

Badel [15, 16] a proposé un modèle hypoélastique adapté aux matériaux fibreux, dans lequel la direction des fibres dans la mèche est suivie par le biais du gradient de déformations F . Les fibres étant des matériaux présentant une direction privilégiée, leur comportement isotrope transverse [16, 192] y est décomposé en termes transverses et longitudinaux. En raisonnant sur une décomposition en comportements transverses sphériques et déviatoriques, deux coefficients élastiques A et B apparaissent. Par la suite, Wang et al. [283] ont étendu le modèle pour tenir compte du flambage des mèches via le module de Poisson ν , et le tenseur d'élasticité tangent devient :

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} E & \nu A & \nu A & 0 & 0 & 0 \\ & \frac{A+B}{2} & \frac{A-B}{2} & 0 & 0 & 0 \\ & & \frac{A+B}{2} & 0 & 0 & 0 \\ & & & G & 0 & 0 \\ \text{sym.} & & & & B & 0 \\ & & & & & G \end{bmatrix} \quad \text{où} \quad \begin{cases} A = A_0 e^{-p\epsilon_s} e^{n\epsilon_{11}} \\ B = B_0 e^{-p\epsilon_s} \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

E est le module d'Young de la mèche, et G le module de cisaillement longitudinal. La forme de A et B est donnée par des observations sur le comportement d'une mèche pour un mode de chargement donné. Les valeurs des paramètres associés A_0 , B_0 , p , n , ν peuvent être spécifiées par identification inverse sur des essais types (traction équibiaxiale, élongation, compression).

Par intégration temporelle, on peut alors calculer l'évolution du matériau suite à une sollicitation. Des simulations numériques faisant usage de cette loi de comportement ont été entreprises par divers auteurs avec un certain degré de succès [15, 47, 191]. Ce modèle présente l'intérêt de pouvoir être étendu pour rendre compte d'autres caractéristiques de la mèche, comme son comportement en compression longitudinale [283]. Les lois hypoélastiques sont cependant critiquées pour leur manque de base thermodynamique, puisqu'elles peuvent engendrer une création ou dissipation artificielle d'énergie lors d'une déformation cyclique [282].

3.1.2 Modèles hyperélastiques

Contrairement aux modèles hypoélastiques, les modèles hyperélastiques sont fondés sur une approche thermodynamique, et évitent donc certaines réserves émises à l'encontre de l'hypoélasticité. Les lois hyperélastiques associent un état de déformation du matériau à une variation d'énergie interne donnée. Un matériau hyperélastique est non dissipatif, sa déformation est donc réversible et dépend d'un potentiel élastique W – il ne s'agit donc plus d'une formulation incrémentielle.

Dans le contexte des grandes déformations, l'objectivité des grandeurs mises en jeu par les modèles hyperélastiques peut être assurée sans passer par l'utilisation de dérivées objectives. Un modèle hyperélastique met en relation le second tenseur de Piola-Kirchhoff \mathbf{S} et le tenseur de Cauchy-Green droit \mathbf{C} qui sont tous objectifs [142], avec un potentiel de déformation W . Pour assurer l'indifférence matérielle, il suffit que W soit une fonction de \mathbf{C} . L'expression générale d'un modèle hyperélastique est alors donnée par :

$$\mathbf{S} = 2 \frac{\partial W}{\partial \mathbf{C}} \quad (\text{II.20})$$

Les tenseurs $\mathbf{S} = J \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{F}^{-\top}$ et $\mathbf{C} = \mathbf{F}^\top \mathbf{F}$ dépendent du tenseur gradient de déformation \mathbf{F} et du jacobien $J = \det(\mathbf{F})$ de la transformation. Le potentiel W peut être exprimé à partir de 3 invariants (I_1, I_2, I_3) de \mathbf{C} , dont il dépend. Pour décrire le comportement d'un matériau isotrope transverse comme les fibres et les mèches de renforts, la direction privilégiée du matériau doit être suivie. Cette orientation permet de définir un tenseur de structure \mathbf{M} , et engendre l'apparition de deux nouveaux invariants mixtes I_4 et I_5 . Les invariants sont définis comme :

$$I_1 = \text{Tr}(\mathbf{C}) \quad (\text{II.21a})$$

$$I_2 = \frac{1}{2} (\text{Tr}(\mathbf{C})^2 - \text{Tr}(\mathbf{C}^2)) \quad (\text{II.21b})$$

$$I_3 = \det(\mathbf{C}) \quad (\text{II.21c})$$

$$I_4 = \mathbf{C} : \mathbf{M} \quad (\text{II.21d})$$

$$I_5 = \mathbf{C}^2 : \mathbf{M} \quad (\text{II.21e})$$

Charmetant [73] a proposé un modèle hyperélastique basé sur des invariants porteurs de sens physique, et adapté aux milieux fibreux. Dans ce modèle, le potentiel W est découpé en une somme de potentiels w_i associés à des modes de déformation homogènes de la mèche. Ceux-ci sont supposés comme étant découplés, et il est alors possible de les caractériser par le biais d'essais mécaniques sollicitant ces modes spécifiques. Ce modèle a été choisi dans cette étude pour la modélisation du comportement des mèches de lin.

Charmetant [73] identifie quatre modes de déformation, et leurs potentiels et invariants associés (figure II.30) : l'élongation, la compression, la distorsion et le cisaillement transverse. Ces invariants porteurs de sens physique sont fonctions des invariants classiques (équation II.21) :

$$I_{\text{elong}} = \frac{1}{2} \ln(I_4) \quad (\text{II.22a})$$

$$I_{\text{cis}} = \sqrt{\frac{I_5}{I_4}} - 1 \quad (\text{II.22b})$$

$$I_{\text{comp}} = \frac{1}{4} \ln\left(\frac{I_3}{I_4}\right) \quad (\text{II.22c})$$

$$I_{\text{dist}} = \frac{1}{2} \ln\left[\frac{I_1 I_4 - I_5}{2\sqrt{I_3 I_4}} + \sqrt{\left(\frac{I_1 I_4 - I_5}{2\sqrt{I_3 I_4}}\right)^2 - 1}\right] \quad (\text{II.22d})$$

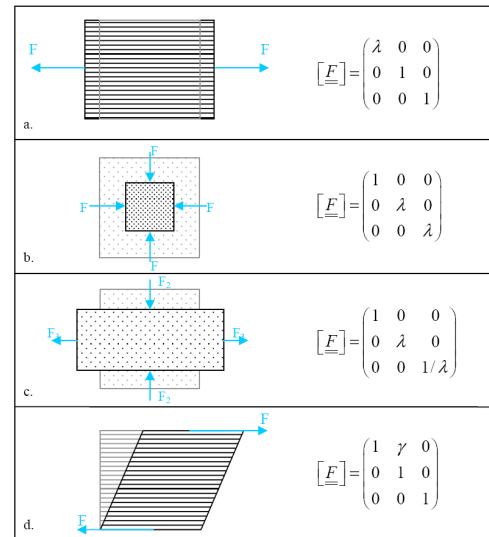


Figure II.30 – Modes de déformation élémentaires dans le modèle de Charmetant et leurs invariants associés [73].

A chacune de ces déformations du matériau, on associe une variation d'énergie volumique interne. Ces potentiels sont formulés à partir des variations d'énergie mesurées sur des essais mécaniques invoquant la déformation considérée. Il s'agit alors de déterminer par identification inverse la valeur des paramètres pour chacun des potentiels, qui dépendent du matériau caractérisé et éventuellement des conditions de l'essai. L'intérêt de cette procédure se trouve notamment dans la possibilité de modifier ces expressions pour tenir compte de divers paramètres. Dans le cas que nous traitons ici, on peut par exemple penser inclure l'effet de l'humidité sur le comportement du lin.

3.2 IDENTIFICATION DE PARAMÈTRES

Nous nous contenterons pour le moment d'étudier des formes de potentiels relativement simples (équation II.23), proches de celles utilisées sur des matériaux synthétiques, afin

d'évaluer l'adéquation du modèle avec le comportement mécanique global du lin. L'étude de l'influence d'un paramètre supplémentaire demande également de mener une nouvelle série d'essais d'identification, parfois délicats.

$$w_{\text{elong}} = K_{\text{elong}} I_{\text{elong}}^2 \quad (\text{II.23a})$$

$$w_{\text{cis}} = K_{\text{cis}} I_{\text{cis}}^2 \quad (\text{II.23b})$$

$$w_{\text{comp}} = K_{\text{comp}} |I_{\text{comp}}|^{P_{\text{comp}}} \quad (\text{II.23c})$$

$$w_{\text{dist}} = K_{\text{dist}} I_{\text{dist}}^{P_{\text{dist}}} \quad (\text{II.23d})$$

Ces potentiels permettent de réécrire le modèle hyperélastique. En supposant que les modes de déformation sont découplés, on retrouve :

$$\begin{aligned} \mathbf{S} = & 4K_{\text{elong}} I_{\text{elong}} \frac{\partial I_{\text{elong}}}{\partial \mathbf{C}} + 2P_{\text{comp}} K_{\text{comp}} |I_{\text{comp}}|^{P_{\text{comp}}-1} \frac{\partial I_{\text{comp}}}{\partial \mathbf{C}} \\ & + 4K_{\text{cis}} I_{\text{cis}} \frac{\partial I_{\text{cis}}}{\partial \mathbf{C}} + 2P_{\text{dist}} K_{\text{dist}} I_{\text{dist}}^{P_{\text{dist}}-1} \frac{\partial I_{\text{dist}}}{\partial \mathbf{C}} \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

Les essais permettront d'identifier les paramètres des potentiels par la mesure des contraintes de Cauchy :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{2}{J} \mathbf{F} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{C}} \cdot \mathbf{F}^\top = \frac{2}{J} \mathbf{F} \cdot \left[\frac{\partial w_{\text{elong}}}{\partial I_{\text{elong}}} \frac{\partial I_{\text{elong}}}{\partial \mathbf{C}} + \frac{\partial w_{\text{comp}}}{\partial I_{\text{comp}}} \frac{\partial I_{\text{comp}}}{\partial \mathbf{C}} + \dots \right] \cdot \mathbf{F}^\top \quad (\text{II.25})$$

Les différentes dérivées des invariants sont données par Charmetant :

$$\begin{aligned} \frac{2}{J} \left[\mathbf{F} \cdot \frac{\partial I_{\text{elong}}}{\partial \mathbf{C}} \cdot \mathbf{F}^\top \right] &= \frac{1}{J} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \frac{2}{J} \left[\mathbf{F} \cdot \frac{\partial I_{\text{comp}}}{\partial \mathbf{C}} \cdot \mathbf{F}^\top \right] &= \frac{1}{J} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{bmatrix} \\ \frac{2}{J} \left[\mathbf{F} \cdot \frac{\partial I_{\text{cis}}}{\partial \mathbf{C}} \cdot \mathbf{F}^\top \right] &= \frac{1}{J} \begin{bmatrix} 0 & f_2 & f_3 \\ f_2 & 0 & 0 \\ f_3 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \frac{2}{J} \left[\mathbf{F} \cdot \frac{\partial I_{\text{dist}}}{\partial \mathbf{C}} \cdot \mathbf{F}^\top \right] &= \frac{1}{J} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

où $f_2 = \frac{f_{12}f_{22}}{f_{11}\sqrt{f_{12}^2+f_{13}^2}}$, $f_3 = \frac{f_{13}f_{33}}{f_{11}\sqrt{f_{12}^2+f_{13}^2}}$ et f_{ij} sont les composantes de \mathbf{F} dans la base de la mèche déformée.

3.2.1 Potentiel d'élongation

Le potentiel lié à l'élongation longitudinale peut être caractérisé par un essai de traction sur la mèche. Il a ici été postulé que la relation entre la contrainte et la déformation d'une mèche est parfaitement linéaire. Le paramètre K_{elong} (homogène à une force) dépend alors de la section initiale de la mèche S_0 , de son module d'Young E et de sa déformation ε :

$$K_{\text{elong}} = \frac{ES_0}{2} \frac{\varepsilon(\varepsilon+1)}{\ln(\varepsilon+1)} \quad (\text{II.26})$$

Pour de faibles allongements, il peut être exprimé en première approximation comme $K_{\text{elong}} \approx ES_0/2$. Une non-linéarité initiale correspondant à l'alignement progressif des fibres [83] peut également être introduite, et nécessiterait de modifier le potentiel w_{elong} .

Le module d'Young de mèches de lin a déjà été caractérisé par plusieurs auteurs [176, 188], des valeurs de 20 à 40 GPa ont été obtenues selon la longueur de jauge (figure II.31). Bien que

les mèches utilisées ici ne soient pas nécessairement identiques, on s'attend d'une part à trouver des valeurs similaires. D'autre part, pour ce qui concerne la simulation numérique de la compression d'un tissu, la rigidité longitudinale élevée des mèches entraîne une variation d'énergie interne importante devant celles liées à d'autres modes de déformation [163]. L'énergie de déformation longitudinale est alors équivalente à un terme de pénalité, empêchant l'étirement des mèches. On peut dès lors estimer qu'un ordre de grandeur est suffisant pour reproduire un comportement réaliste, compte tenu de la sollicitation considérée. La valeur $K_{\text{elong}} = 16\,800\text{ N}$ sera retenue, une section moyenne $S = 0.84\text{ mm}^2$ ayant été mesurée pour des mèches sur les coupes transverses réalisées précédemment.

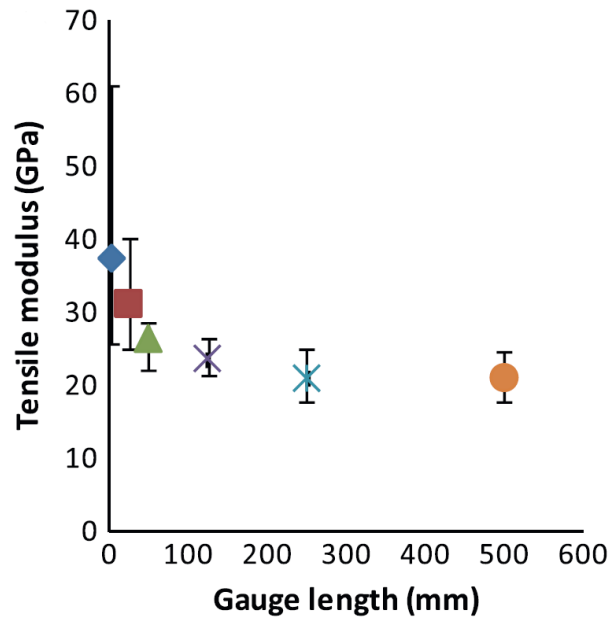


Figure II.31 – Module d'Young d'une mèche de lin de 500 tex en fonction de la longueur de jauge [188].

Une étude complémentaire pourrait également relier la rigidité de la mèche dans le tissu à la distance entre deux fils de trame, qui peut vraisemblablement s'apparenter à une longueur de jauge pour un essai de traction sur une mèche seule. Il a en effet été montré pour des mèches de lin, qui sont constituées de fibres discontinues, que la longueur de jauge influe fortement sur le module d'Young mesuré [188]. Une modification de l'architecture textile est alors susceptible de changer le comportement en traction des mèches dans le tissu, puisqu'un raccourcissement de la longueur de jauge a pour effet d'augmenter le module – jusqu'à atteindre le module des fibres unitaires (autour de 60 GPa). Un module d'Young de 40 GPa a été retenu ici, puisque la longueur de jauge correspondant à la distance entre deux fils de trames dans le quasi-UD s'approche des 4 mm considérés dans [188].

3.2.2 Potentiels de compression et de distorsion

Les potentiels de compression et de distorsion peuvent être caractérisés simultanément par un essai de compression transverse de la mèche. Puisque nous nous intéressons ici à la compression de tissus, on s'attend à solliciter fortement ces modes de déformation pour les mèches. En collaboration avec Julien Colmars, Naïm Naouar et Philippe Boisse, une campagne d'essais et de simulations numériques a été menée pendant des séjours au *LaMCoS* (INSA Lyon). L'ensemble de la procédure, basée sur une méthodologie développée pour des mèches de matériaux synthétiques (carbone, verre), a été reproduite pour du lin. Une mèche de lin

est placée entre deux plateaux d'une machine d'essai. Elle est compressée en imposant un déplacement de 1 mm/min, et on suit l'évolution de ses dimensions transverses ainsi que la force appliquée (figure II.32).

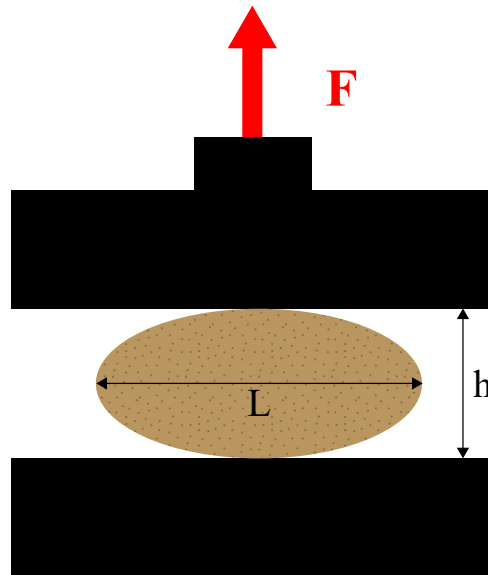


Figure II.32 – Principe de l'essai de compression transverse sur mèche. La mèche représentée ici est vue en bout, on observe donc sa section.

Des mèches de 500 tex issues de bobines, dont sont constitués les tissus sergé 2×2 et quasi-UD utilisés dans cette étude, sont découpées sur une longueur de 5 cm. Charmetant [73] et Naouar [192] recommandent d'utilisation de mèche issue directement du ruban, le tissage pouvant modifier sa raideur. Cela a été ignoré dans cette étude, puisque des mèches tirées directement du renfort auraient nécessité une préparation plus délicate. Une dizaine de mèches ont été assemblées à la main en une mèche de titre plus élevé afin de rendre l'évolution de la section plus facilement mesurable.

Il s'agit là d'un point important qui peut s'avérer limitant pour la caractérisation du comportement en compression transverse. En effet, en procédant sur une mèche trop fine, la précision du dispositif de mesure de déplacement de la machine d'essai peut s'avérer insuffisante. Les effets de bords sont également susceptibles de devenir importants, et le comportement ainsi caractérisé ne serait plus réellement celui de la mèche. Recourir à une mèche de titre plus élevé n'est pas forcément plus judicieux, puisque le procédé d'étirage modifie fortement les propriétés mécaniques des mèches [21]. La solution choisie permet de résoudre le problème de dimensionnement, mais l'homogénéité des mèches assemblées reste discutable.

L'échantillon ainsi formé est placé entre le plateau mobile d'une machine de compression équipée d'un capteur de capacité 10 N et une base transparente en plexiglas. Une caméra est placée en face de l'échantillon afin de permettre le suivi de l'évolution de sa section, et le déplacement du plateau est imposé avec une vitesse $V = 1 \text{ mm/min}$. Un dispositif comprenant une caméra et un miroir à 45° disposé sous le plateau inférieur permet de suivre le déplacement longitudinal de l'échantillon (figure II.33).

Les images obtenues (figure II.34) sont utilisées pour l'analyse de la déformation. La caméra placée sous le plateau indique que la longueur de l'échantillon ne varie pas en cours d'essai. Les images de la section permettent de mesurer la variation relative de sa largeur $\mu = L/L_0$ et de sa hauteur $\lambda = h/h_0$ au cours de l'essai. Ces paramètres, avec la force relevée par le capteur,

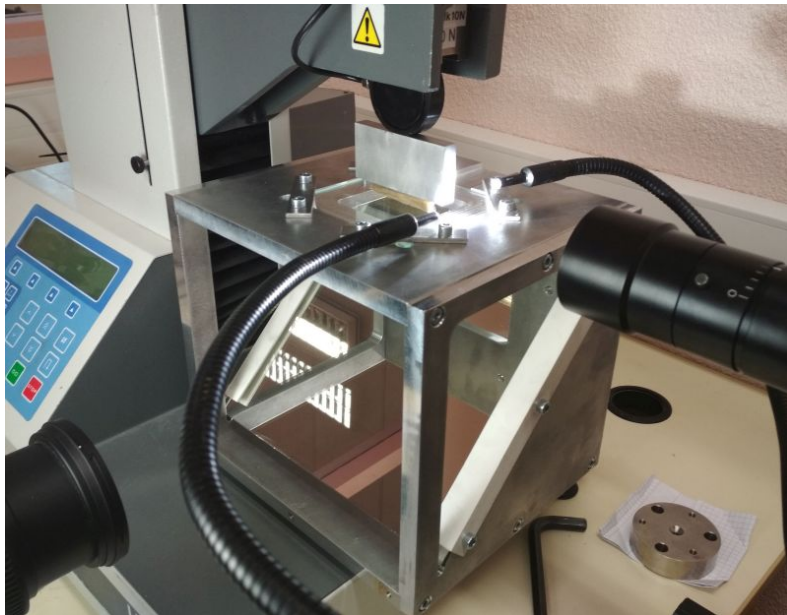


Figure II.33 – Dispositif expérimental pour l'essai de compression transverse.

permettront de calculer les contributions respectives de la compression et de la distorsion à la variation d'énergie due à la déformation.

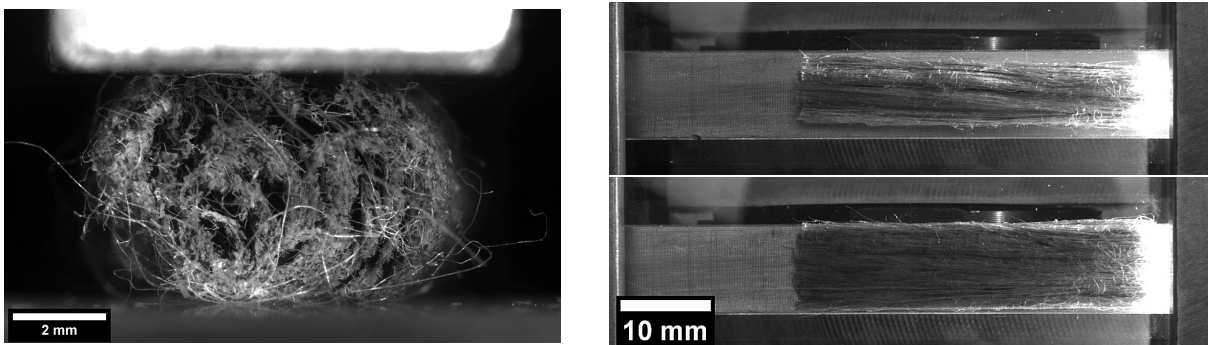


Figure II.34 – Gauche : section de la mèche compressée.

Droite : vue de dessus d'une mèche compressée. Au-dessus, configuration initiale (avant le contact du plateau) ; en bas, configuration en fin de compression. Sur l'extrémité droite, on reconnaît la partie filmée pour le suivi de la section, éclairée pour obtenir une image exploitable.

La détermination de l'état initial de la mèche s'est initialement portée sur un seuil minimal de force, dépendant de la résolution du capteur et du bruit. Nous verrons par la suite que l'on peut étudier l'influence de ce paramètre sur les potentiels identifiés, ce qui revient à les exprimer en fonction du taux volumique de fibres initial dans la mèche.

Dans un premier temps, nous allons chercher à interpoler les données de l'essai par des fonctions simples. L'essai étant mené en imposant une hauteur de mèche, on exprimera la largeur relative μ et la contrainte σ en fonction de la hauteur relative λ , en utilisant les mesures issues de la machine d'essais. Un ajustement de type $\mu = a_\mu \lambda + b_\mu + \ln(c_\mu \lambda + d_\mu)$ est présenté [figure II.35](#). Si une forme linéaire pourrait suffire pour une mèche faiblement compressée, le terme logarithmique permet de bien interpoler la fin de l'essai.

De la même manière, la contrainte σ et la largeur relative de la mèche μ peuvent être reliées par une loi de la forme $\sigma = a_\sigma (\mu - 1)^{n_\sigma} + b_\sigma$ ([figure II.36](#)). Au final, on peut donc exprimer

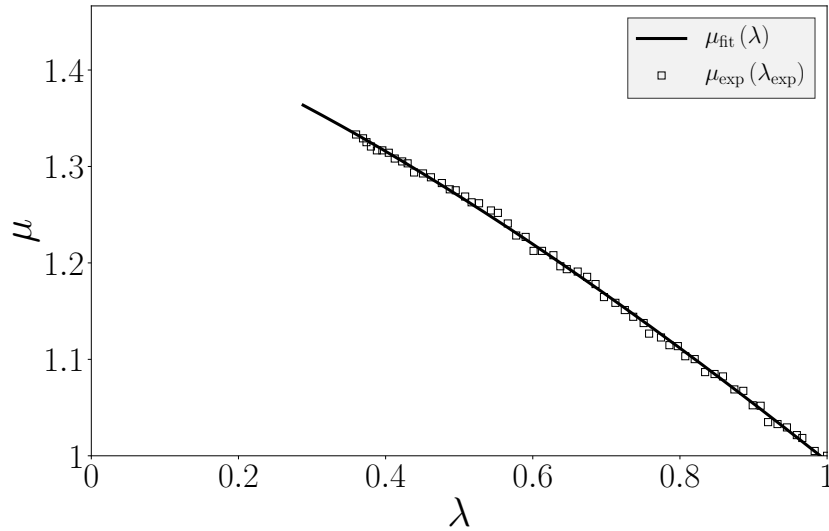


Figure II.35 – Ajustement $\mu(\lambda)$ avec $a_\mu = -1.05$, $b_\mu = 0.70$, $c_\mu = 1.69$, $d_\mu = 2.13$.

l'ensemble des paramètres en fonction de la hauteur relative λ et donc interpoler l'essai dans la gamme étudiée.

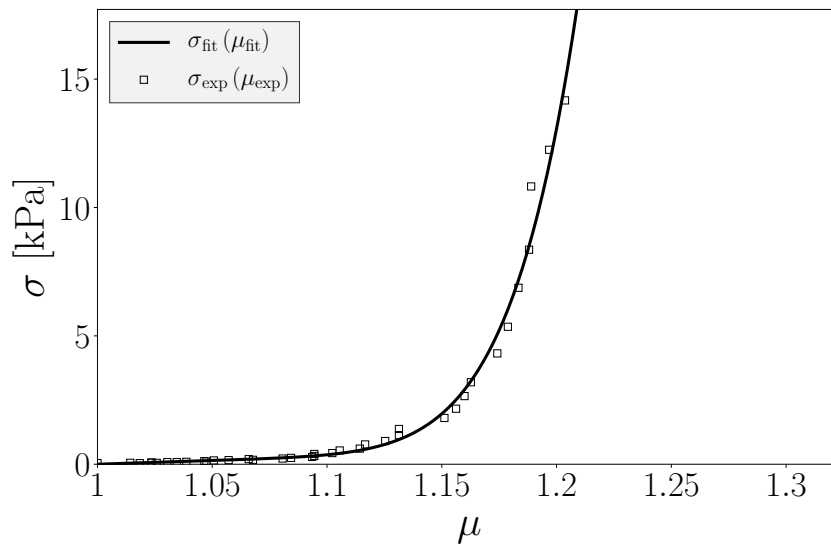


Figure II.36 – Ajustements $\sigma(\mu)$ avec $a_\sigma = 1428$, $b_\sigma = 3 \cdot 10^{-3}$, $n_\sigma = 10.5$.

Les invariants physiques de compression et de distorsion définis par Charmetant peuvent être exprimés en fonction de μ et λ :

$$I_{\text{comp}} = \frac{1}{2} \ln(\lambda\mu) \quad (\text{II.27a})$$

$$I_{\text{dist}} = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\mu}{\lambda}\right) \quad (\text{II.27b})$$

La relation entre les contraintes sur la mèche et les potentiels de compression et de distorsion est donnée par l'équation II.25. En utilisant l'expression des dérivées des invariants, on exprime cette relation dans les deux directions transverses de la mèche.

$$\begin{cases} \sigma_{33} = \frac{1}{2\lambda\mu} \left(\frac{\partial w_{\text{comp}}}{\partial I_{\text{comp}}} - \frac{\partial w_{\text{dist}}}{\partial I_{\text{dist}}} \right) \\ \sigma_{22} = \frac{1}{2\lambda\mu} \left(\frac{\partial w_{\text{comp}}}{\partial I_{\text{comp}}} + \frac{\partial w_{\text{dist}}}{\partial I_{\text{dist}}} \right) = 0 \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Comme la contrainte latérale s'annule, on peut poser :

$$\frac{\partial w_{\text{comp}}}{\partial I_{\text{comp}}} = -\frac{\partial w_{\text{dist}}}{\partial I_{\text{dist}}} \quad (\text{II.29})$$

La contrainte verticale peut alors être réécrite en fonction d'un seul invariant, ce qui permet d'identifier les paramètres K et P . Le solveur *sequential least squares programming* (SLSQP) [144] de la bibliothèque *scipy* est utilisé pour résoudre ce problème d'optimisation par la méthode des moindres carrés. Pour chaque mode de déformation, on cherche les paramètres qui minimisent la différence entre l'énergie mesurée et le modèle choisi pour le potentiel :

$$\operatorname{argmin}_{\{P,K\}} \sigma_{33}\lambda\mu - P_{\text{comp}}K_{\text{comp}} |I_{\text{comp}}|^{P_{\text{comp}}-1} \quad (\text{II.30a})$$

$$\operatorname{argmin}_{\{P,K\}} \sigma_{33}\lambda\mu - P_{\text{dist}}K_{\text{dist}} I_{\text{dist}}^{P_{\text{dist}}-1} \quad (\text{II.30b})$$

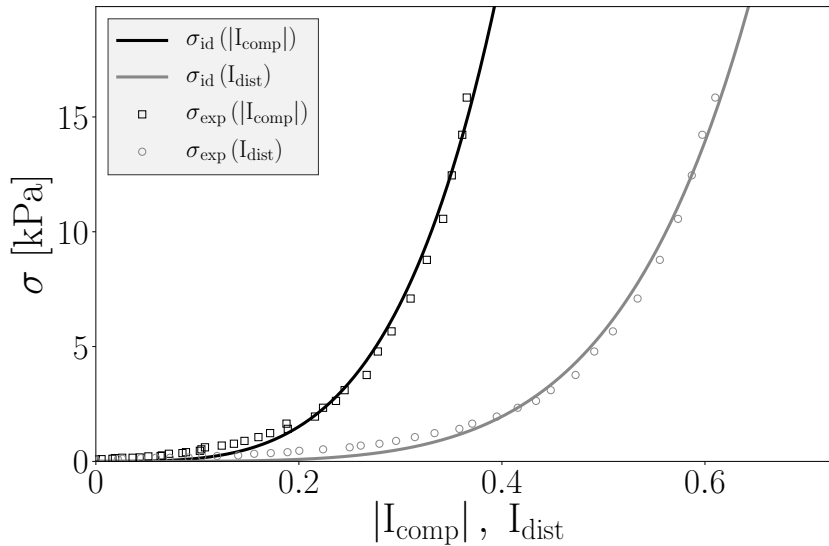


Figure II.37 – Identification des paramètres par méthode inverse pour la compression et la distorsion. Les courbes présentées ici donnent $P_{\text{comp}} = 4.2$, $K_{\text{comp}} = 0.044$, $P_{\text{dist}} = 5.1$, $K_{\text{dist}} = 0.011$.

Cette procédure peut être répétée pour différentes valeurs de h_0 et L_0 , ce qui revient à changer le taux volumique de fibres initial V_{f0} de la mèche. Comme la longueur des mèches reste constante, le taux de fibres d'une mèche est donné par la relation :

$$V_f = \frac{Nm_\ell}{\rho S} \quad (\text{II.31})$$

m_ℓ est la masse linéique d'une mèche (ici 500 tex), N le nombre de mèches assemblées, ρ la densité du lin et S la section de l'échantillon. Au cours de la compression, cette section $S = c hL$ passe d'une forme circulaire à une forme elliptique, puis quasi-rectangulaire. Cela se traduit par une variation du facteur c , entre $\pi/4$ et 1. Nous nous contenterons de postuler que la mèche reste elliptique en posant $S = \pi hL/4$.

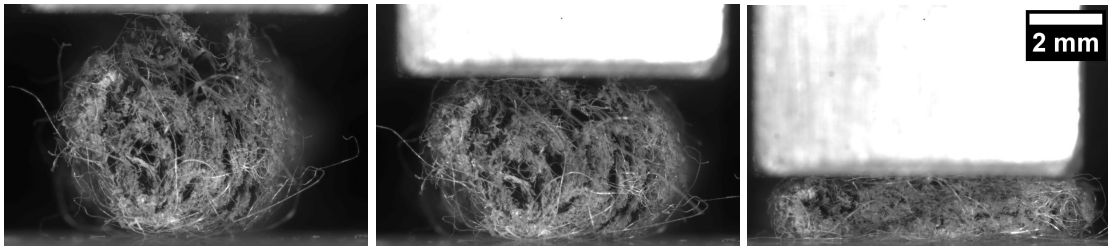


Figure II.38 – Forme de la section à différentes étapes de la compression

Un script a été écrit pour répéter la procédure décrite précédemment. A chaque itération, un nouvel état initial de la mèche est choisi, entre les taux de fibres correspondant au moment où le plateau touche la mèche, et une hauteur de 1.05 fois la hauteur finale. L'identification des paramètres est alors effectuée à partir des courbes interpolées, et on récupère les valeurs de K et P correspondant à l'état initial de la mèche. Ces grandeurs s'avéreront utiles lors des simulations numériques, puisqu'elles permettront de tenir compte de la géométrie initiale utilisée sur les mèches.

Trois essais de compression sur mèche ont été réalisés. La relation entre les paramètres identifiés et le taux volumique de fibres initial s'est avérée répétable (figure II.39, figure II.40), en particulier pour les deux derniers essais, et leurs valeurs ont donc été jugées acceptables. Une dispersion un peu plus importante reste cependant notable sur le module K_{comp} . Ces essais ont malgré tout l'inconvénient de représenter une gamme relativement restreinte de taux de fibres.

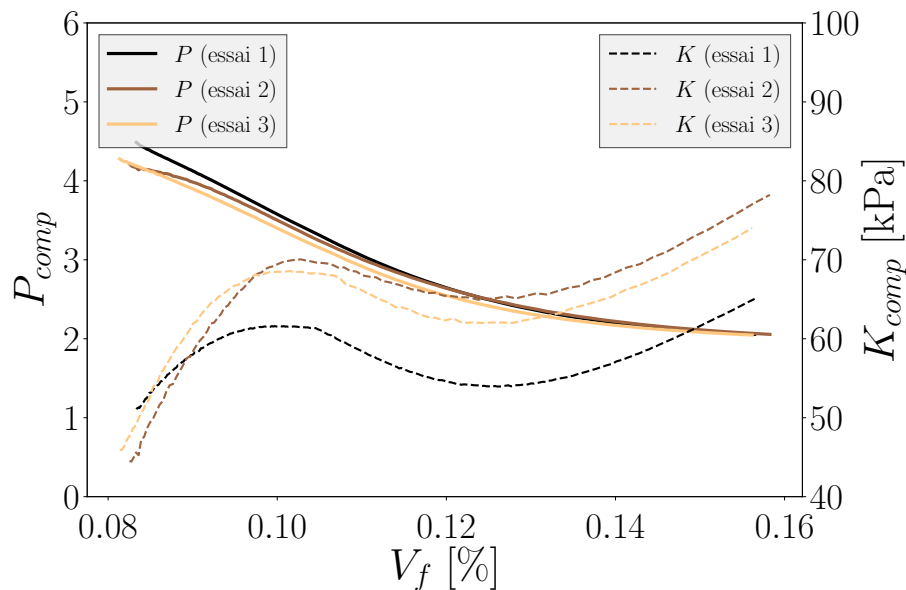


Figure II.39 – Dépendance des paramètres du potentiel de compression au taux de fibres initial de la mèche.

3.2.3 Potentiel de cisaillement

La caractérisation du comportement en cisaillement transverse d'une mèche est réalisable sur une machine d'essai universel. La méthode proposée, présentée figure II.41, consiste à tirer sur une mèche de manière asymétrique, afin de la cisainer dans la longueur. Pour cela, les extrémités de la mèche sont d'abord redécoupées pour constituer deux languettes opposées de

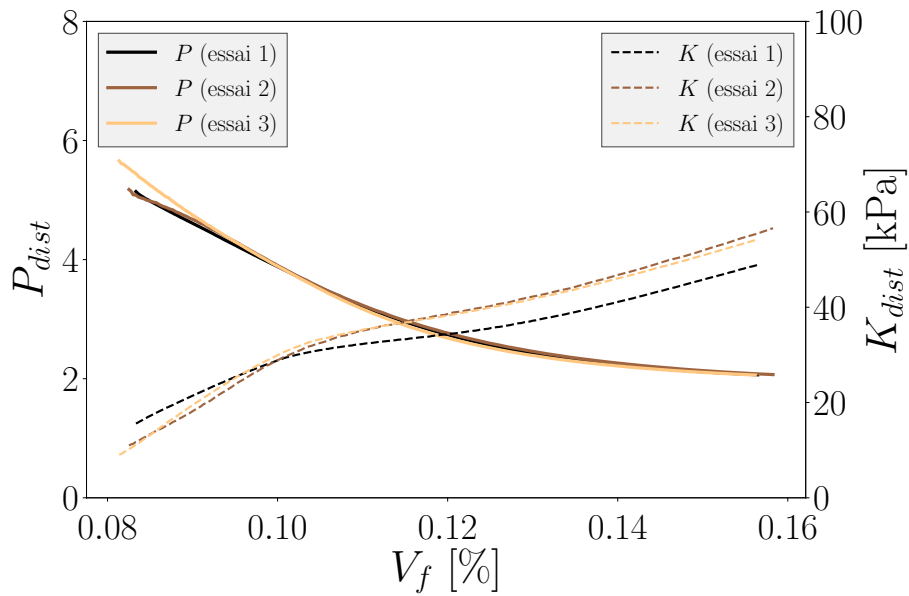


Figure II.40 – Dépendance des paramètres du potentiel de distorsion au taux de fibres initial de la mèche.

chaque côté, puis sont bloquées dans les mors de la machine d’essai pour tirer sur chacun des bords extérieurs de la mèche et cisailer son centre.

Cette méthode, développée pour des mèches constituées de fibres continues, semble difficilement applicable aux mèches de lin. En effet, les fibres sont discontinues au sein de la mèche, et certaines d’entre elles peuvent être emmêlées entre les deux parties de l’échantillon cisailés lors de l’essai. Ces fibres seront alors sollicitées par traction, ce qui va participer à augmenter artificiellement le module de cisaillement.

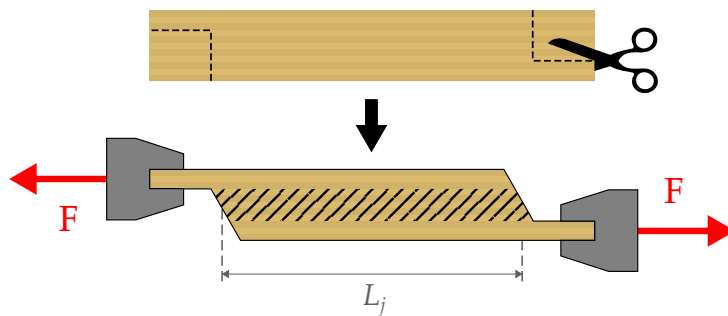


Figure II.41 – Principe de l’essai de cisaillement longitudinal sur une mèche.

Dans un premier temps, cette approche a donc été délaissée car jugée inadéquate. On peut cependant arguer que la sollicitation par traction d’une partie des fibres fait partie intégrante du comportement de la mèche de lin, et qu’il s’agit d’une des caractéristiques qui la différencie des mèches composées de fibres synthétiques.

Quelques essais de cisaillement ont été menés par la suite sur des mèches de lin (figure II.42), afin de déterminer un ordre de grandeur du module K_{cis} . Comme pour l’élongation, le module de cisaillement semble dépendre de la longueur de jauge. Les essais ont en effet été répétés un nombre de fois insuffisant (3 par longueur de jauge) pour conclure de manière certaine. Une étude plus poussée serait donc toute indiquée afin de confirmer la tendance observée, et pour confirmer les valeurs obtenues en réduisant l’erreur.

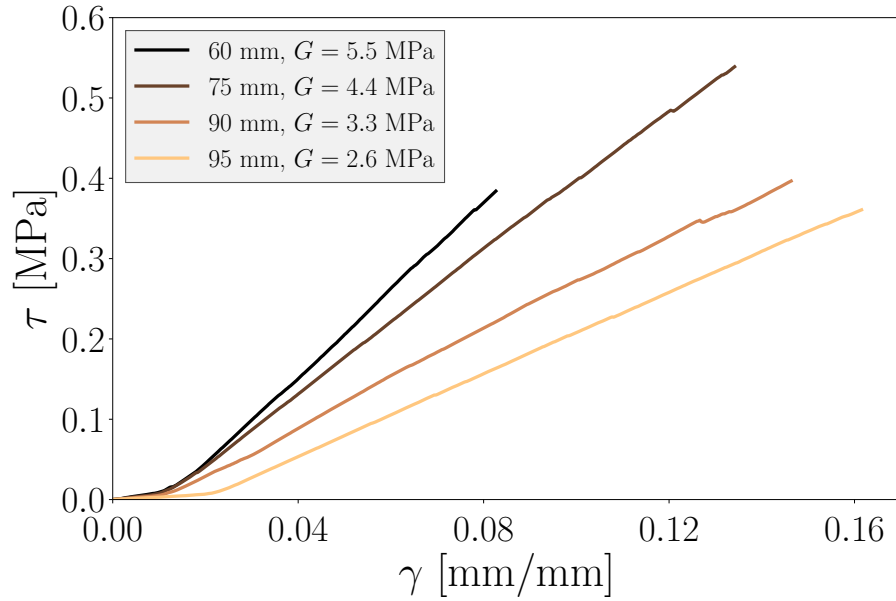


Figure II.42 – Cisaillement de mèches pour différentes longueurs de jauge.

En faisant l'hypothèse d'une dépendance linéaire à la longueur de jauge, on peut extrapoler la contrainte de cisaillement correspondant à une longueur de jauge de 4 mm, qui donnerait alors $G \approx 10$ MPa. On trouve alors le paramètre $K_{\text{elong}} = G/2 \approx 5$ MPa. Ce résultat est à comparer avec celui obtenu par Charmetant pour un renfort interlock en fibres de carbone, qui identifie un module de cisaillement dans le plan de 3 kPa. Cette différence de plusieurs ordres de grandeur avec les données relevées pour les mèches de fibres synthétiques ressort bien lorsque l'on manipule l'un ou l'autre de ces matériaux. Les mèches de lin présentent en effet une bien meilleure tenue, grâce notamment à un agent liant qui leur est ajouté dans ce but précis, mais aussi probablement à l'entremêlement des fibres discontinues.

Les paramètres des potentiels étant maintenant identifiés (tableau II.7), il s'agira de les implémenter dans un modèle numérique afin d'évaluer l'approche hyperélastique.

3.3 IMPLÉMENTATION NUMÉRIQUE

Un volume élémentaire représentatif (VER) du tissu quasi-UD, représenté par CAO suivant le modèle de Hivet [133], a été fourni par D. Duriatti du groupe DEPESTELE (figure II.43). Cette méthode permet d'éviter l'interpénétration des mèches, qui est un inconvénient souvent rencontré lors de l'utilisation de logiciels de modélisation de tissus comme TexGen ou Wisetex. Le VER contient quatre fils de trame de 40 tex et quatre fils de chaîne de 500 tex, pour des dimensions de $11.2 \times 11.2 \times 0.9$ mm³.



Figure II.43 – VER du tissu quasi-UD.

fil	m_ℓ	S	V_{f0}
	tex	mm ²	%
trame	40	0.17	15.6
chaîne	500	0.76	43.6

Tableau II.6 – Propriétés des mèches du VER

Dépendance V_f	fil	S_0	K_{elong}	K_{cis}	K_{comp}	P_{comp}	K_{dist}	P_{dist}
		mm ²	N	MPa	kPa	-	kPa	-
avec	trame	0.17	16800	5	80	2.05	60	2.03
	chaîne	0.76	16800	5	300	2	250	2
sans	trame	0.17	16800	5	45	4.2	15	5
	chaîne	0.76	16800	5	45	4.2	15	5

Tableau II.7 – Paramètres des potentiels implémentés dans la simulation numérique

Le VER constitue un motif répété sur l'ensemble du tissu – ses bords sont donc périodiques. Plusieurs VER peuvent être définis pour un même motif [196], et nous choisissons ici d'utiliser un motif élémentaire afin de réduire le coût du calcul de mécanique. La section S des fils du VER a été mesurée afin d'estimer les taux volumiques de fibres initiaux (tableau II.6). Cette donnée permet de sélectionner la valeur des paramètres K_{comp} , K_{dist} , P_{comp} et P_{dist} à partir de la figure II.39 et de la figure II.40. L'ensemble des valeurs est résumé dans le tableau II.7.

Une implémentation du modèle de Charmetant dans une routine VUMAT a été utilisée avec le logiciel Simulia ABAQUS afin de simuler la compression d'un renfort. Les simulations numériques par la méthode des éléments finis, menées en collaboration avec Naïm Naouar du LaMCoS (INSA Lyon), pourront *in fine* être comparées aux données expérimentales afin de conclure quant à l'adéquation du modèle hyperélastique. Elles permettront en effet d'observer l'évolution de l'arrangement et de la morphologie des mèches au cours de l'essai, et donc de voir si les mesures expérimentales de la mésostructure sont correctement reproduites.

3.3.1 Compression d'un monopli

Dans un premier temps, on se contentera de simuler la compression d'un unique pli de tissu. Cette étape de validation permet d'une part de se familiariser avec l'ensemble de la procédure, mais également de valider qualitativement l'implémentation du modèle.

Après une légère simplification géométrique des trames, les mèches sont discrétisées par un maillage en quadrangles. Les trames, qui présentent plus de détails, sont maillées plus finement que les chaînes (figure II.44).

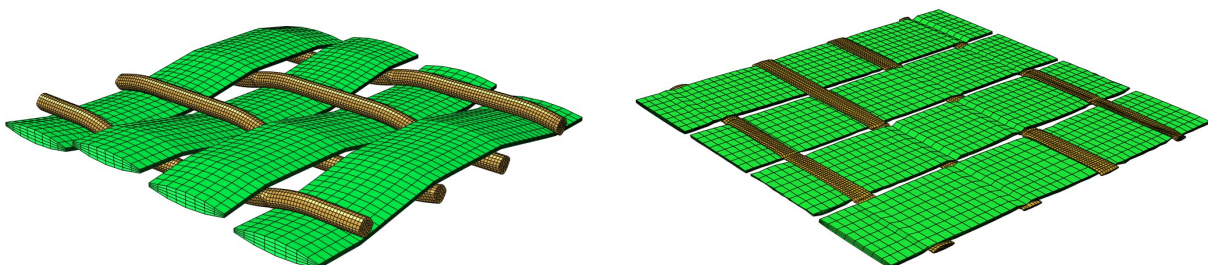


Figure II.44 – Maillage du VER de *quasi-UD*, dans son état initial (à gauche) et en fin de simulation (à droite) pour la première série de paramètres utilisés.

Deux plans sont ensuite ajoutés sur le dessus et le dessous du VER, modélisant des plateaux de compression mobiles. Pour chaque mèche, on impose des conditions aux limites périodiques en déplacement sur les sections opposées. On peut noter l'absence de contrainte latérale sur les

mèches situées en bord de VER, qui est susceptible d’avoir une influence sur les résultats [130, 132]. Le contact entre chaque corps présent dans le modèle est géré par l’algorithme *general contact* d’ABAQUS/Explicit, avec un coefficient de friction de 0.1. La valeur du coefficient de friction a été mesurée entre 0.1 et 0.3 pour ce type de sollicitation [277]; on considère ici que la friction est principalement prise en compte de manière phénoménologique dans les potentiels hyperélastiques, et sera moins importante pour l’interaction entre les mèches. Enfin, on impose le déplacement simultané des plateaux en faisant varier leur écartement entre 0.9 mm et 0.2 mm, ce qui correspond à une variation du taux de fibres de 15.6 à 70.3%.

On observe clairement la déformation des mèches, et une première simulation occasionne l’apparition de flambement localisé sur les chaînes et les trames. Ce comportement, causé par des valeurs incorrectes des modules, n’est pas observé dans l’expérience. Cette première simulation permet de détecter des incohérences dans le système d’unités utilisé, ainsi que dans la relation des paramètres identifiés avec le taux volumique de fibres initial dans les mèches. Un exposant $P_{\text{comp}} = 2$ impliquerait en effet une linéarité du rapport contrainte-déformation des mèches, or ce n’est pas ce que l’on observe expérimentalement (sous-section 3.2.2).

Les valeurs dans le tableau II.7 correspondant aux paramètres identifiés sans prise en compte du taux volumique de fibres initial ne font pas apparaître de flambement, et seront utilisées dans les simulations. Il semblerait donc que le taux de fibres identifié dans les figures figure II.39 et figure II.40 soit erroné, ou que cette approche doive être revisitée.

3.3.2 Compression de plusieurs plis

La simulation d’un monopli donnant maintenant un résultat qualitativement satisfaisant, une compression de 4 plis est réalisée. Ce nombre résulte d’un compromis entre les empilements de 8 plis étudiés expérimentalement et le coût en ressources nécessaires pour la simulation. Les plis de *quasi-UD* sont tout d’abord parfaitement empilés les uns sur les autres, sans décalage. Aucune rotation n’est appliquée, puisque nous souhaitons modéliser ici des milieux modèles quasiment unidirectionnels. Un travail en collaboration entre le LOMC et le LaMCoS avait notamment permis de relever une faible influence de l’orientation des plis d’un sergé sur leur compressibilité, mais une forte influence du *nesting* [196] comme on pourra l’observer par la suite.

Les plateaux de compression sont cette fois-ci déplacés en imposant un écart de 3.6 à 1 mm, soit un taux volumique de fibres variant de 15.6 à 56.3%. La déformation résultante est présentée figure II.45. La déformation des mèches observée est qualitativement satisfaisante, et en particulier l’absence de flambement des mèches que l’on avait pu noter avec des paramètres incorrects.

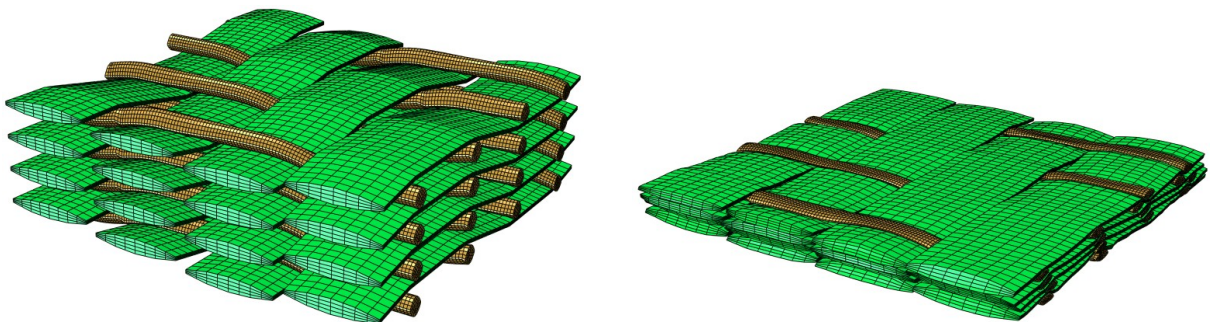


Figure II.45 – Configurations initiale et finale pour la compression de 4 plis.

3.3.3 Influence du nesting

Lorsque les plis sont décalés dans le plan, l’emboîtement des mèches est facilité et la compressibilité augmente – c’est-à-dire que la contrainte nécessaire pour atteindre un taux volumique de fibres équivalent diminue. L’influence de cet emboîtement, appelée *nesting*, peut également être étudiée dans les simulations numériques mésoscopiques [196]. Nous reproduirons ici la simulation précédente, en décalant simplement un pli sur deux, dans les deux directions du plan.

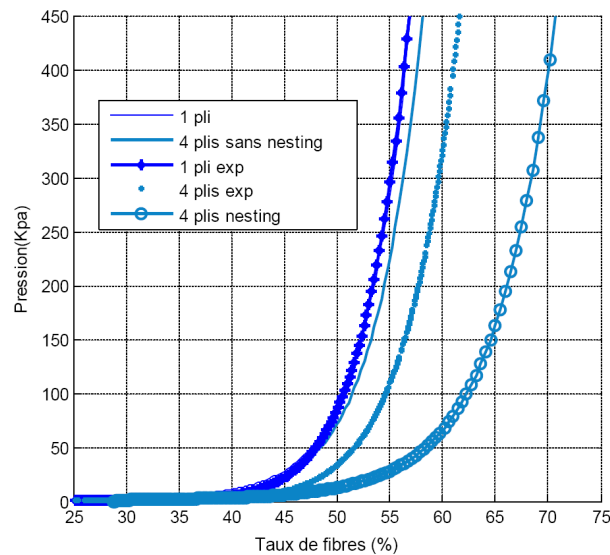


Figure II.46 – Influence du nesting sur la compressibilité [196].

Comme la quantité de matière et la hauteur des plateaux n’ont pas été modifiées, les taux de fibres obtenus seront les mêmes entre la configuration avec nesting et la configuration précédente. Une comparaison directe est alors possible entre les deux configurations, voire avec les données expérimentales (figure II.49). Les irrégularités dans les premiers instants sur les courbes de compression issues de la simulation numérique s’expliqueraient par la mise en contact progressive des différents plis.

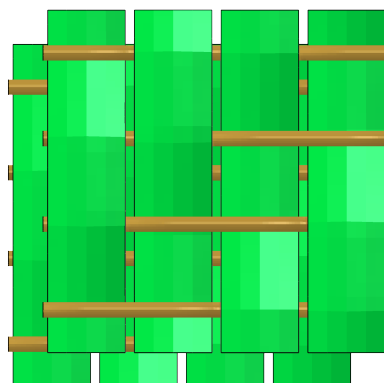


Figure II.47 – Vue du dessus de la configuration initiale des plis avec nesting.

En supposant que les potentiels définis sont corrects dans la gamme étudiée, on s’attend à ce que les données expérimentales se situent entre les deux courbes de simulation numérique. Dans les conditions réelles, le nesting est en effet non seulement intermédiaire (les plis sont

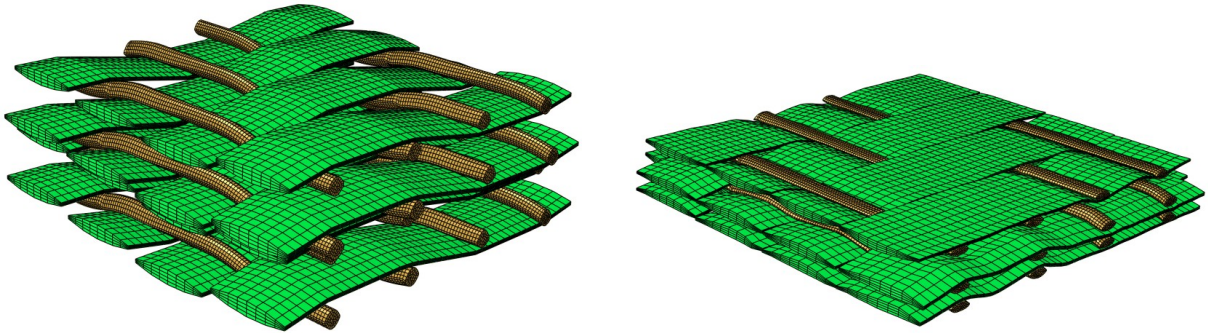


Figure II.48 – Configurations initiale et finale pour la compression de 4 plis avec *nesting*.

décclés de manière aléatoire), mais il évolue également en cours de compression puisque les mèches peuvent glisser entre elles.

Les courbes résultant des simulations numériques sont bel et bien distinctes, mais on relève un décalage important avec les données expérimentales, bien que les comportements semblent similaires. Nous attribuons ici ce décalage à une mesure vraisemblablement erronée du taux volumique de fibres au sein des mèches, lors de l'étape d'identification des paramètres du potentiel de compression et de distorsion. Un deuxième irrégularité réside dans le faible taux volumique de fibres représentant les fils de trame du VER initial. Celui-ci est environ trois fois moins élevé que le taux volumique de fibres des fils de chaîne, et vient vraisemblablement d'une surestimation de la section des fils de trame.

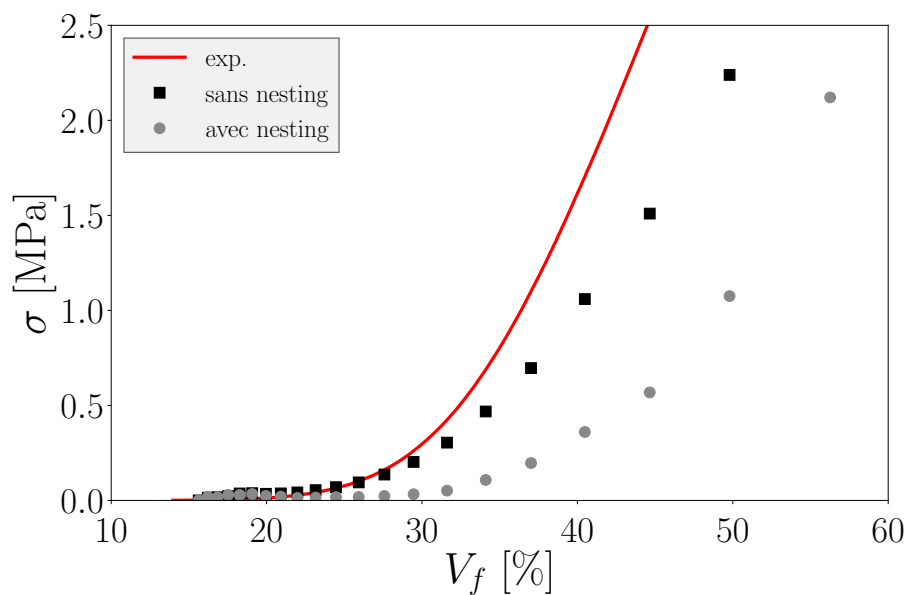


Figure II.49 – Courbes de compression sur 4 plis avec et sans nesting, comparées avec la courbe expérimentale, pour une humidité relative de 50%.

3.4 INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ

Nous avons pu voir (figure II.49) que le nesting a une influence majeure sur la compressibilité. Les valeurs maximale et minimale de nesting définissent une courbe enveloppe, qui délimite l'ensemble des courbes possibles en fonction du degré d'imbrication des mèches.

Parallèlement pour le lin, l'humidité des fibres influence le comportement mécanique (figure II.16). Elle n'a pas été prise en compte de manière directe dans l'étude numérique, et modifie seulement la densité des tissus et la masse surfacique des mèches, qui influencent le calcul de V_f . Il est cependant vraisemblable qu'elle joue un rôle important en termes de comportement mécanique. La figure II.50 montre les courbes correspondant aux données des simulations numériques, où les densités sont ajustées pour tenir compte de l'humidité. Les enveloppes représentent l'ensemble des situations de nesting intermédiaires possibles.

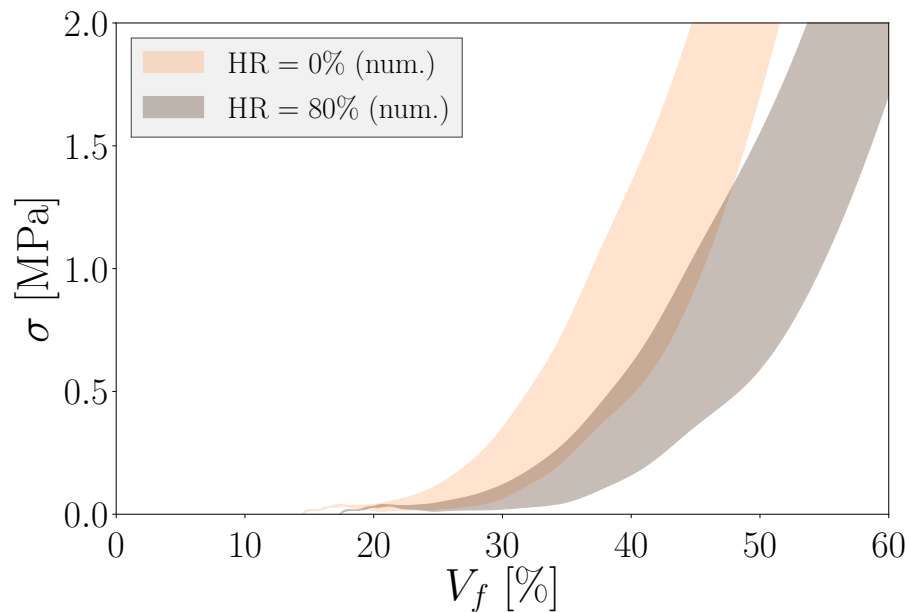


Figure II.50 – Courbes enveloppe données par l'évolution du nesting pour deux humidités relatives extrêmes.

L'influence de l'humidité sur la compressibilité est ici comparable à celle du nesting. L'expérience a montré qu'elle influençait également le comportement en compression indépendamment de son effet sur la densité des fibres. Cet aspect pourrait être pris en compte par le biais d'une modification du modèle de friction ou des potentiels hyperélastiques. Cette dernière option est particulièrement intéressante, puisqu'elle permettrait de modéliser la partie inélastique des courbes, observée à forts taux volumiques de fibres [266]. A l'instar des potentiels d'élongation incluant une non-linéarité initiale chez certains auteurs [73, 192], ce comportement associé à de faibles taux volumiques de fibres pourrait être introduit dans le potentiel de compression à partir d'une valeur seuil des invariants I_{comp} et I_{dist} . Une série d'identifications par méthode inverse, sur la base d'essais à humidité contrôlée, devrait permettre d'estimer cette influence.

3.5 ANALYSE MORPHOLOGIQUE

S'il faut garder à l'esprit que ces simulations numériques bénéficieraient d'une étude approfondie et d'un contrôle plus strict des paramètres, on peut d'ores et déjà comparer la structure des tissus déformés avec leurs équivalents dans des échantillons réels, afin d'établir des tendances. Deux indicateurs seront utilisés à cette fin : la répartition entre les micro et macropores, et l'évolution longitudinale de la microstructure au sein des mèches.

3.5.1 Répartition des micro et macropores

A l'instar de la méthodologie présentée dans l'étude expérimentale, des coupes transverses aux fils de chaîne sont extraites des empilements de tissus compressés (figure II.51). Les coupes numériques présentent l'avantage d'être déjà segmentées, et la mesure du taux de macropores $A_A(P_M)$ est immédiate.

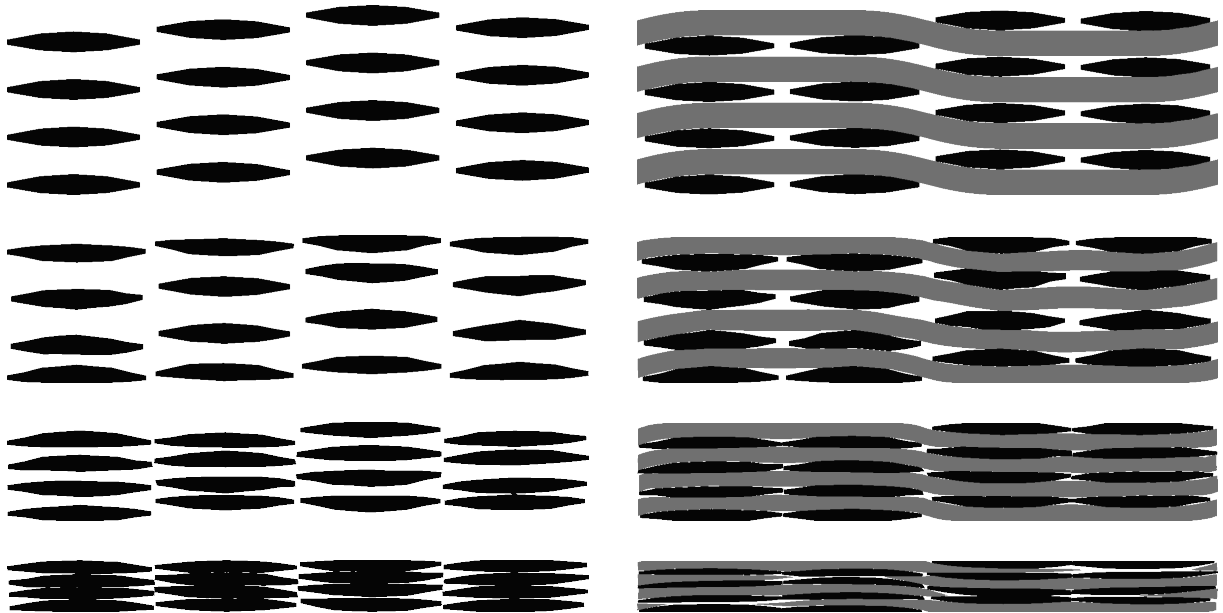


Figure II.51 – Coupes transverses d'un quasi-UD à différents niveaux de compression sans nesting, loin des trames (gauche) et au niveau des trames (à droite). On observe un glissement des trames pour les forts taux de compression.

L'étude numérique permet de présenter ces coupes pour chaque instant enregistré dans le fichier de résultats. Puisqu'il s'agit d'une compression continue, cela revient à autant de taux surfaciques de pores différents. Comme ce travail traite de milieux unidirectionnels, nous analyserons en priorité les zones dans lesquelles les fils de trame sont absents. En effet, certains travaux précédents sur des tissus bidirectionnels [36, 68, 226] ont montré que les fils orientés dans la direction transverse à l'écoulement (ici les fils de trame) ont une influence importante sur la morphologie. Cette influence se reflète sur les fils de chaîne, et modifie localement la répartition entre les micropores et les macropores.

Ainsi, le choix d'une zone dans laquelle on effectue la coupe transverse n'est pas anodin, puisque la morphologie évolue de manière importante le long des fils de chaîne. Dans un composite réel, l'imbrication entre les plis n'est pas contrôlée. La présence des fils de trame est incontrôlée d'une coupe et d'un pli à l'autre (figure II.23). Dans les simulations numériques présentées ici, leur présence est périodique. Nous choisirons alors de nous placer le plus loin possible des fils de trame, afin de minimiser leur influence sur la morphologie. Compte tenu du décalage opéré sur la simulation avec nesting, qui double la fréquence d'apparition des trames dans la longueur, il est possible que leur influence se manifeste plus que dans la simulation sans nesting.

Le taux surfacique de macropores $A_A(P_M)$ est donné par le rapport entre le nombre de pixels non occupés par les chaînes, et le nombre total de pixels dans la coupe. On veille bien à ce que chaque image soit coupée aux bords des tissus, afin de représenter correctement la diminution du taux de fibres global.

Le taux surfacique de pores global $A_A(P)$ est déjà connu puisqu'il découle de la hauteur de l'empilement et des propriétés du VER. Il peut être comparé aux valeurs mesurées dans les coupes réelles, en gardant à l'esprit que l'absence des trames dans la coupe modifie la masse surfacique effective. On peut au final déduire le taux surfacique de micropores $A_A(P_\mu)$ dans chaque coupe, et retracer l'évolution de la répartition des micro et macropores en fonction du niveau de compression ([figure II.52](#)).

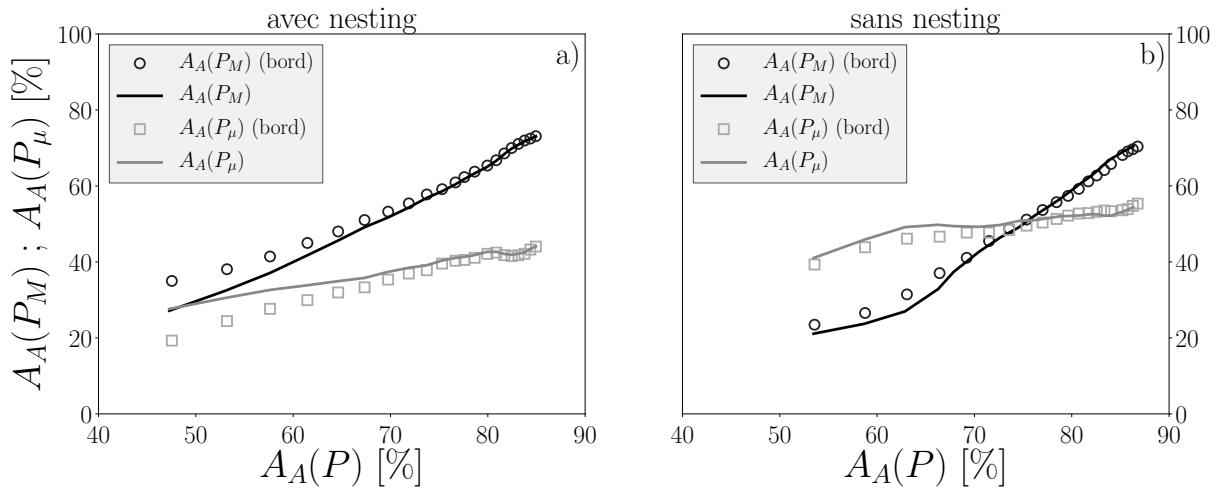


Figure II.52 – Évolution des répartitions des micro et macropores dans les simulations avec et sans nesting, au bord des fils de trame et entre deux fils de trame. L'espace occupé par les trames est ignoré dans l'analyse.

Dans les courbes résultantes, on retrouve une différence importante entre l'évolution des micropores et celle des macropores. De la même manière que dans les mesures expérimentales sur du verre ou sur du lin ([figure II.25](#)), les macropores disparaissent beaucoup plus rapidement que les micropores pour les taux de fibres considérés.

L'égalité du taux de micro et de macropores est atteinte beaucoup plus tôt dans la simulation sans nesting ($V_f = 25\%$), traduisant une mise en compression rapide des mèches dans l'arrangement fibreux. Lorsque du nesting survient, les mèches peuvent s'imbriquer en comblant les macropores avant d'être compressées par leurs voisines. Le croisement des courbes arrive de ce fait bien plus tard, aux alentours de $V_f = 50\%$.

Cazaux [68] avait relevé un entrecroisement au voisinage de $V_f = 30$ à 35% selon l'architecture textile utilisée. Bien que les architectures et les matériaux considérés soient différents, on retrouve bien une valeur intermédiaire entre une configuration sans nesting et une dans laquelle il est élevé. Ces premières observations valident donc l'utilisation d'un modèle numérique mésoscopique pour la prédiction des morphologies de macro et micropores.

Si l'influence de l'humidité sur la compressibilité a été montrée dans la [section 3.4](#), on remarque également qu'elle se retrouve dans la répartition des micro et macropores. Si l'on retrace la [figure II.52a](#) en faisant varier l'humidité relative, et donc la densité du lin ρ et la masse surfacique du tissu Σ , un décalage des courbes s'opère ([figure II.53](#)).

Cette variabilité supplémentaire traduit ici seulement le gonflement des fibres causé par l'absorption d'eau. Ses conséquences sur la réorganisation du milieu fibreux lors de la déformation doivent être couplées avec celles causées par l'évolution du comportement mécanique des fibres humides. Cela illustre et appuie le besoin d'une prise en compte de l'humidité, et son influence à divers niveaux dans l'analyse prédictive des milieux fibreux pour leur mise en forme.

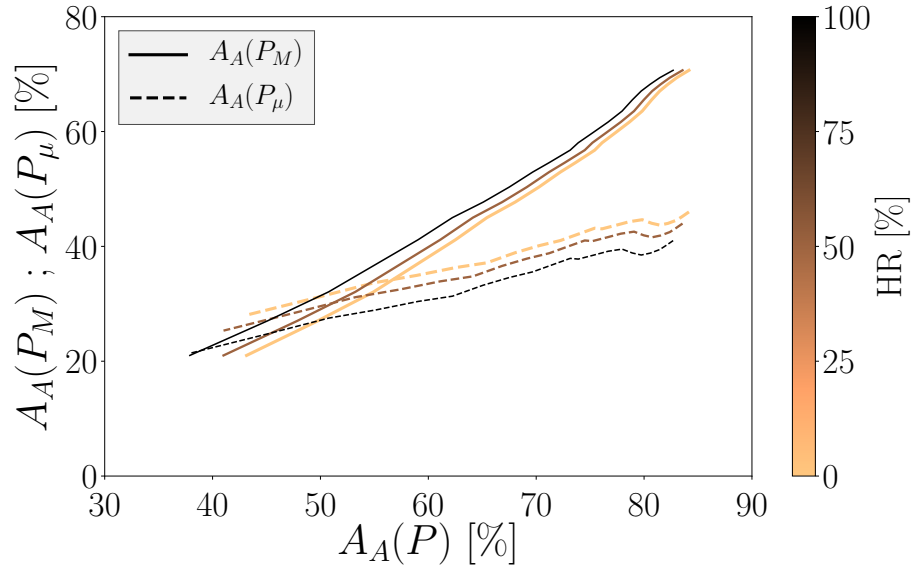


Figure II.53 – Répartition des micro et macropores dans une simulation numérique avec nesting, avec une prise en compte partielle de l'humidité. Celle-ci est ici simplement incluse dans l'évaluation de la densité ρ et de la masse surfacique des tissus Σ .

3.5.2 Microstructure d'une mèche

On observe une différence notable entre les coupes proches d'un fil de trame et celles plus éloignées ([figure II.52](#)). En se rapprochant des fils de trame, les fils de chaîne passent d'un état moyennement compressé (imposé par les autres fils de chaîne aux alentours), à un état moins compressé (les fils de chaîne sont dissociés par les fils de trame proches), puis à un état fortement compressé (les fils de trame compressent les fils de chaîne) ([figure II.54](#)).

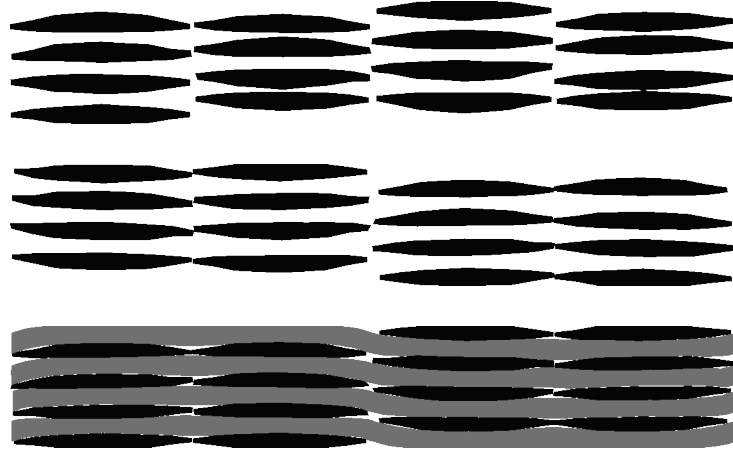


Figure II.54 – Coupes transverses à différentes distances des trames pour $V_f = 35\%$. De haut en bas : loin des trames, en bord de trames, au milieu des trames.

Cette tendance peut être examinée plus en détail en suivant un fil de chaîne le long du tissu. Une même approche avait déjà été étudiée expérimentalement par Bizet [\[36\]](#), qui avait réalisé des coupes sériées dans un échantillon, et mesuré l'évolution de la section d'une même mèche ([figure II.55](#)).

Le résultat sur les coupes numériques pour une configuration avec nesting est présenté [figure II.56](#) pour deux taux de compression. Une mesure moyennée sur l'ensemble des fils

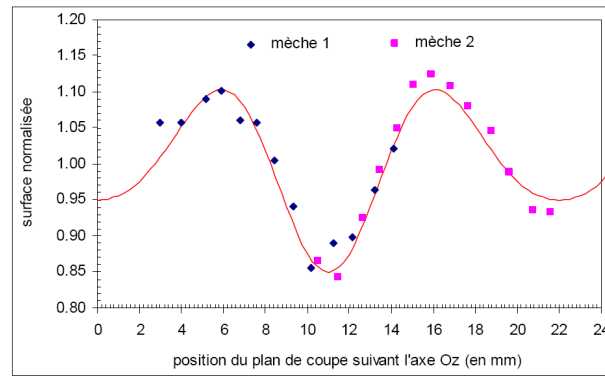


Figure II.55 – Mesures de l'aire d'une mèche de verre dans un tissu, à différentes profondeurs (Bizet [36])

de chaîne du VER est également présentée. Cette dernière montre un profil beaucoup plus régulier.

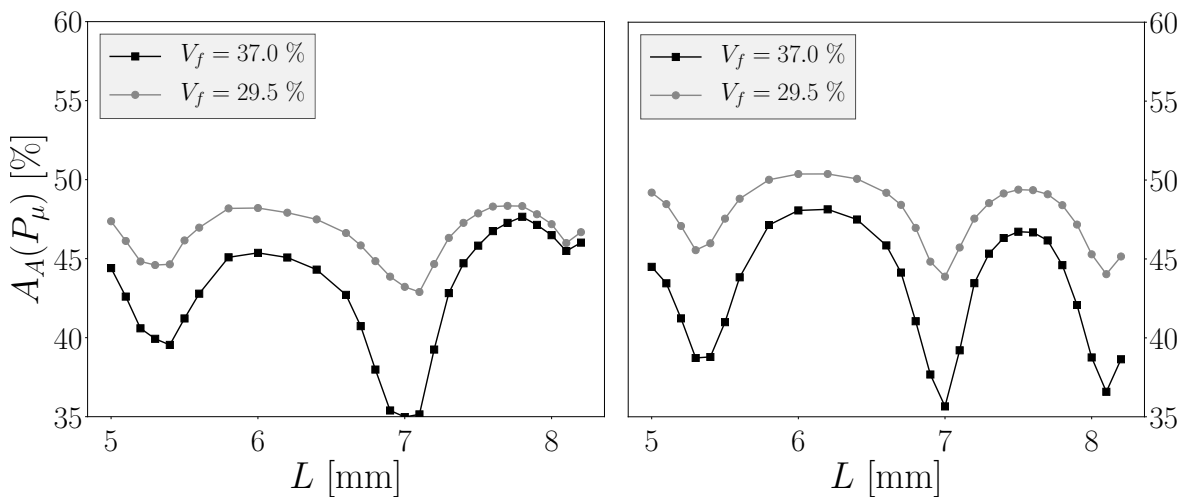


Figure II.56 – Evolution du taux de micropores le long des fils de chaîne dans une configuration avec nesting. A gauche, suivi d'une mèche individuelle. A droite, moyenne sur l'ensemble des chaînes du VER.

On retrouve les motifs observés expérimentalement, ainsi que la périodicité dans la présence des fils de trame, qui est clairement marquée. Ceux-ci sont espacés de 2.8 mm dans un pli, et cette périodicité est double avec le nesting, avec ici un léger décalage. Un fil de chaîne présentera également des différences importantes entre les pics marquant la présence d'un fil de trame en contact direct (pics intenses), et ceux figurant la présence d'une trame dans un pli voisin (pics atténués). En effet, une trame comprime en premier lieu les chaînes avec lesquelles elle est en contact direct.

L'évolution de la microstructure est également accompagnée d'une évolution des macropores, et donc de la morphologie globale. Prises en moyenne dans les coupes du VER, l'évolution des paramètres morphologiques est résumée figure II.57. On note finalement que le nesting permet une homogénéisation des taux de pores le long du tissu.

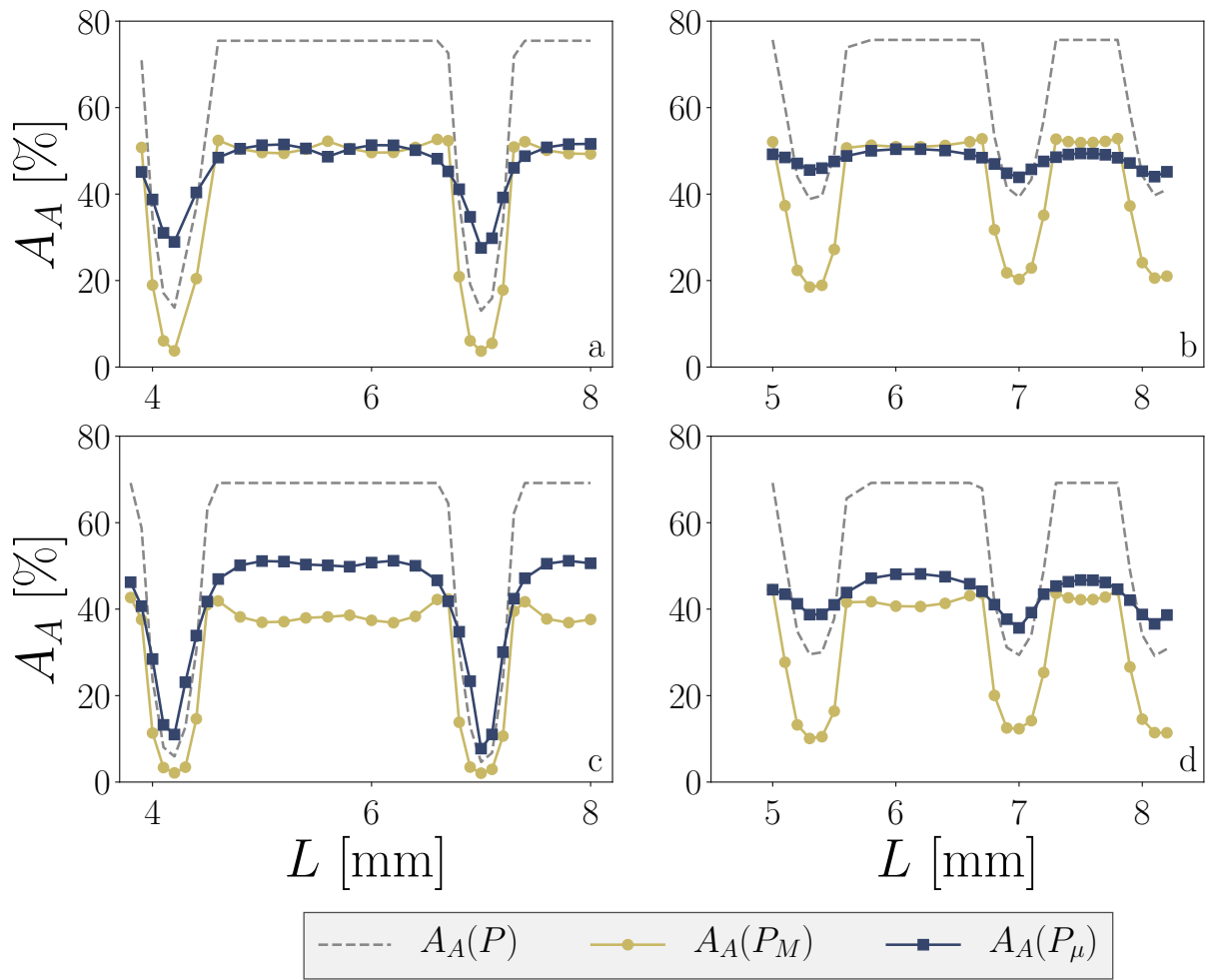


Figure II.57 – Répartition des taux surfaciques de micro et macropores le long des plis compressés, moyennés dans le VER.

a) sans nesting, $V_f = 29\%$, b) avec nesting, $V_f = 29\%$,
 c) sans nesting, $V_f = 37\%$, d) avec nesting, $V_f = 37\%$.

CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons étudié la mécanique de la compression du lin lors de la mise en forme des architectures fibreuses. Nous avons pu, d'un point de vue macroscopique, caractériser la forte influence de l'humidité sur son comportement, qui est une des caractéristiques originales propres aux fibres végétales. Cela permet dans un premier temps de prévoir l'effort nécessaire à une mise en forme par compression.

Nous avons également étudié la morphologie des matériaux ainsi mis en forme par des coupes transverses dans les tissus consolidés, considérés comme unidirectionnels. Le caractère multi-échelle des renforts tissés a été mis en évidence et étudié, ainsi que l'influence de la compression sur la séparation des échelles. L'évolution de la morphologie des macropores, en termes d'orientation et d'importance relative, a pu être mesurée. Ces données se révéleront indispensables pour la prédiction d'un écoulement de résine au sein du tissu lors de l'imprégnation, étape cruciale de la mise en œuvre du composite dans les procédés par infiltration.

La simulation numérique de la compression des tissus à l'échelle mésoscopique a été entreprise afin d'évaluer une approche prédictive de la mise en forme des renforts, pour différents types de sollicitations. L'utilisation d'un modèle hyperélastique s'est avérée prometteuse. Les courbes reliant la contrainte au taux volumique de fibres lors de la compression montrent un comportement comparable aux données expérimentales, et la morphologie du milieu déformé suit globalement les mêmes tendances que l'expérience. Les paramètres de la simulation numérique ayant été identifiés sur des mèches de lin sans considération sur le tissage, cette voie semble constituer une approche prometteuse pour l'étude et l'optimisation des architectures textiles. Cette méthode peut de plus s'adapter à la plupart des procédés de mise en œuvre dans lesquels le tissu peut être utilisé.

L'influence de l'humidité a été caractérisée expérimentalement. Nous avons montré qu'elle génère un biais important, et ajoute une part de variabilité qui ne peut pas être négligée lors de la mise en œuvre. L'humidité n'a pas encore été prise en compte dans les lois de comportement implémentées dans des modèles numériques. Les simulations réalisées ont montré, par comparaison avec les données expérimentales, que cette influence doit être incluse dans les modèles. Le modèle hyperélastique de Charmetant est un candidat prometteur, puisqu'une modification des potentiels devrait suffire à cette fin, et peut être identifiée par des essais mécaniques standards. L'inclusion de l'humidité est également cruciale dans la caractérisation des microstructures et des mésostructures induites.

Après avoir étudié la mécanique et la morphologie d'une préforme fibreuse compressée, nous allons nous intéresser à un autre phénomène mis en jeu dans les procédés LCM : l'infiltration du polymère. Nous étudierons comment la répartition des deux échelles du renfort, vu comme un milieu poreux, influence l'écoulement à l'échelle macroscopique. Nous pourrons alors relier l'action mécanique, exercée lors de la compression des préformes fibreuses, à l'infiltration d'un liquide en leur sein.

Chapitre III

PERMÉABILITÉ D'UN MILIEU POREUX UNIDIRECTIONNEL À DOUBLE ÉCHELLE DE PORES

MILIEUX POREUX ET PERMÉABILITÉ

1.1 LES MILIEUX POREUX

La perméabilité est une grandeur associée à l'étude des milieux poreux, qui sont des solides traversés par des pores. Les pores sont des inclusions non solides au sein du matériau, entourées d'une phase solide appelée matrice, à ne pas confondre avec la matrice d'un composite (par la suite, nous préciserons seulement le terme lorsqu'il fera référence aux milieux poreux). Les pores constituent un lieu de passage potentiel pour un fluide lorsqu'ils sont connectés à un pore débouchant. La plupart des milieux poreux présentent des pores de dimensions et de formes variables, plus ou moins aléatoires. On les décrit alors de façon statistique, par le biais de distributions.

Les matériaux poreux représentent une classe d'objets divers, de dimensions et de formes très variables, et qui peuvent concerner une vaste gamme d'applications. A l'échelle du matériau homogénéisé, ils sont caractérisés par leur porosité ϕ , rapport entre le volume des pores $\mathcal{V}(P)$ et le volume total du matériau \mathcal{V} :

$$\phi = \frac{\mathcal{V}(P)}{\mathcal{V}} \quad (\text{III.1})$$

Dans cette thèse, nous considérerons que les pores des matériaux analysés sont connectés, et donc accessibles à un fluide (figure III.1). Puisque nous avons analysé les préformes par des coupes transverses, il est en effet impossible de déterminer avec certitude si un pore est connecté ou non à un réseau débouchant.

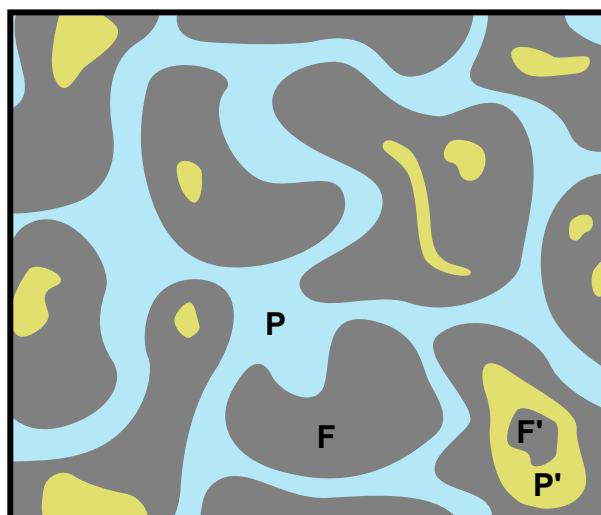


Figure III.1 – Représentation d'un milieu poreux. Les pores accessibles **P** sont entourés de solide **F**. Les inclusions **P'** de pores inaccessibles à l'écoulement ne sont généralement pas prises en compte quand on s'intéresse aux écoulements. Dans cette thèse, nous n'opérerons pas cette distinction : les phases **P** et **P'** seront considérées comme des pores, et les phases **F** et **F'** comme la partie solide du milieu poreux.

1.2 NOTION DE PERMÉABILITÉ

Dès 1856, Darcy [88] avait noté une proportionnalité entre le débit volumique Q d'un fluide et le gradient de pression $\nabla P = \Delta P/L$ au sein d'un milieu poreux de section A et de longueur L , et établi la loi :

$$\frac{Q}{A} = -\frac{K \Delta P}{\eta L} \quad (\text{III.2})$$

La relation entre la vitesse du fluide et le gradient de pression dépend donc de sa viscosité, et du terme K appelé *perméabilité* (exprimée en m^2). La perméabilité d'un milieu poreux désigne donc la facilité avec laquelle il peut être traversé par un fluide visqueux sous l'effet d'un gradient de pression. Elle est intrinsèque au poreux (morphologie et topologie des pores), et ne dépend donc pas du fluide qui le traverse. Comme la morphologie des pores « vus » par l'écoulement dépend de sa direction, la perméabilité d'un milieu anisotrope est exprimée sous la forme d'un tenseur. Deux composantes K_{\parallel} et K_{\perp} suffisent à caractériser les milieux isotropes transverses. Les écoulements unidirectionnels ne nécessitent quant à eux qu'un scalaire K .

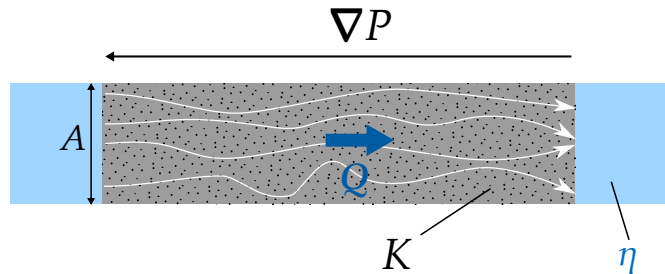


Figure III.2 – Illustration d'un écoulement au sein d'un milieu poreux d'après la loi de Darcy. Un fluide (en bleu) s'écoule dans un poreux de section A et de perméabilité K sous l'action d'un gradient de pression ∇P , avec un débit Q .

La loi de Darcy traduit en fait la perte de charge liée au passage du fluide dans le milieu poreux, causée par la présence de parois et par le caractère visqueux du fluide. Assimilable à un écoulement de Stokes homogénéisé dans un milieu poreux, la loi de Darcy est liée aux mêmes conditions de validité. Le nombre de Reynolds $Re = \rho VL/\eta$, associé à un écoulement de vitesse V et de longueur caractéristique L , doit être faible ($Re < 1$) [23]. Le milieu poreux doit également être indéformable. Certains phénomènes, comme le glissement du fluide aux parois ou la présence d'interfaces, peuvent également contribuer à une déviation de la loi de Darcy. Des modèles étendant la loi de Darcy pour tenir compte de divers régimes et phénomènes liés à l'écoulement au sein du poreux ont par la suite été développés. Le modèle de Darcy-Forchheimer étend par exemple celui de Darcy aux écoulements inertiels. Nous nous limiterons pour le moment à traiter des écoulements permanents monophasiques à faible nombre de Reynolds et isothermes, afin de rester dans le cadre darcéen.

La perméabilité constitue donc une grandeur nécessaire à la description de l'écoulement dans les procédés LCM. Depuis 30 ans, elle a ainsi été l'objet de nombreuses études liées à cette application [44, 169]. Sa détermination est cependant problématique, et généralement accompagnée d'une incertitude importante. Une série de *benchmarks*, organisant des mesures contrôlées à l'échelle mondiale, ont ainsi relevé une perméabilité pouvant varier d'une décade malgré un protocole supposé être bien contrôlé [11, 179, 274]. Considérée comme un grandeur moyenne représentative de l'ensemble du poreux dans l'équation III.2, la perméabilité peut en fait être définie à une échelle plus ou moins locale, et donc présenter des variations au sein du matériau. Ces fluctuations locales peuvent être liées à de multiples sources de variabilité pour les procédés LCM. Certaines sont intrinsèques aux matériaux et aux procédés : arrangement

des mèches (*nesting* [145, 196]), distribution des tailles de pores [44], morphologie des canaux d'écoulement, gonflement des renforts [302], déformation de la préforme, etc.

D'autres, comme la température et l'humidité, sont liées à l'environnement et peuvent être plus aisément maîtrisées. Ces sources de variabilité sont finalement autant de facteurs pouvant expliquer le manque de répétabilité de cette mesure, même lorsqu'elle est conduite de façon minutieuse. La variabilité reste un frein important au bon contrôle de l'écoulement, et donc à la maîtrise de la mise en œuvre.

Nous allons découpler le problème de l'imprégnation d'un milieu poreux, en nous intéressant dans ce chapitre à la perméabilité d'un milieu dont les pores sont occupés par un seul fluide. Cette « perméabilité saturée », dépend alors uniquement de la géométrie du poreux. Nous nous intéresserons donc particulièrement à l'influence de la morphologie des pores sur l'écoulement, en faisant l'hypothèse d'un milieu unidirectionnel. Nous commencerons ainsi par exposer certains modèles prédictifs de la perméabilité. Nous verrons ensuite comment prendre en compte la double échelle de pores au sein des tissus, que nous avons pu caractériser dans le [chapitre II](#).

1.3 MODÈLES DE PERMÉABILITÉ

Si l'on peut tenter de déterminer la perméabilité de façon expérimentale, un modèle prédictif présente un intérêt certain. Dans le cadre des procédés LCM, il peut par exemple guider l'ingénierie textile, ou fournir des lignes directrices pour l'optimisation de la mise en œuvre, en améliorant la performance du procédé. Dans cette section, nous allons présenter quelques-uns des divers modèles théoriques et numériques qui ont été développés.

1.3.1 Modèles analytiques

Le premier modèle connu a été proposé par Kozeny [143] puis revisité par Carman [65]. Basée sur une approche semi-empirique, l'équation de Kozeny permet d'estimer la perméabilité d'un faisceau de capillaires rectilignes comme :

$$K = c_0 \frac{V_V(P)^3}{S_V^2} \quad (\text{III.3})$$

où $V_V(P)$ est le taux volumique de pores, S_V la fraction spécifique d'interface pore/solide par unité de volume du poreux et c_0 la « constante » de Kozeny. Cette dernière n'est pas une constante à proprement parler, puisqu'elle dépend de la forme des capillaires, et reflète certaines caractéristiques du réseau de pores. Ces dernières sont généralement résumées par un facteur de forme c_f et, d'après la démarche de Carman, par un tenseur de tortuosité T des canaux [8, 36, 53, 80]. La constante de Kozeny est alors décomposée comme $c_0 = f_1(T)/f_2(c_f)$. Pour un milieu unidirectionnel, la tortuosité $T = \mathcal{L}/\mathcal{L}_0$ exprime le rapport entre la longueur moyenne \mathcal{L} parcourue par le fluide dans les pores, et la longueur apparente \mathcal{L}_0 du poreux dans la direction de l'écoulement. Kozeny a estimé des valeurs de c_0 selon la section des pores : 0.5 pour un cercle, 0.562 pour un carré, ou encore 0.597 pour un triangle équilatéral [23].

La question de la détermination de la constante de Kozeny reste débattue dans la littérature. Il est souvent question d'une dépendance de c_0 au taux volumique de pores $V_V(P)$. Certains auteurs estiment que la tortuosité doit être principalement fonction de la forme des pores [271]. On peut également distinguer une tortuosité hydraulique et une tortuosité diffusive, généralement différentes [8]. La constante de Kozeny reste le plus souvent déterminée par une estimation de la dissipation visqueuse d'un l'écoulement dans le poreux, si bien que l'influence exacte des facteurs c_f et T ainsi que les formes utilisées restent discutables.

Plus tard, un modèle adapté aux milieux unidirectionnels, dont la phase poreuse est composée de cylindres arrangés périodiquement, a été proposé par Gebart [117]. Par un raisonnement sur la dissipation visqueuse le long de fibres de rayon r_f , et en utilisant le diamètre hydraulique R_h , il dégage une expression pour la perméabilité longitudinale :

$$K_{\parallel} = \frac{8r_f^2}{c} \frac{A_A(P)^3}{(1 - A_A(P))^2} \quad (\text{III.4})$$

Il montre que la perméabilité dans le sens transverse des fibres peut être estimée de manière similaire, par la chute de pression due à la géométrie de l'empilement. En la réintroduisant dans la loi de Darcy, il trouve la relation :

$$K_{\perp} = C_1 r_f^2 \left(\sqrt{\frac{V_{f,max}}{V_f}} - 1 \right)^{5/2} \quad (\text{III.5})$$

Les paramètres c , C_1 et $V_{f,max}$ dépendent de l'arrangement des fibres et sont donnés dans le [tableau III.1](#). Le modèle de Gebart reste encore largement utilisé pour estimer la perméabilité de renforts fibreux, bien que de nombreux autres modèles aient été développés [59, 125, 152, 253, 298]. La perméabilité d'un arrangement de fibres de lin telle que prévue par le modèle de Gebart est tracée [figure III.3](#). Le modèle fait ici l'hypothèse d'un milieu homogène, alors que nous avons vu que les tissus présentent une double échelle de pores.

Arrangement	C_1	$V_{f,max}$	c
Quadratique	$\frac{16}{9\pi\sqrt{2}}$	$\frac{\pi}{4}$	57
Hexagonal	$\frac{16}{9\pi\sqrt{6}}$	$\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$	53

Tableau III.1 – Paramètres du modèle de Gebart selon l'arrangement des fibres.

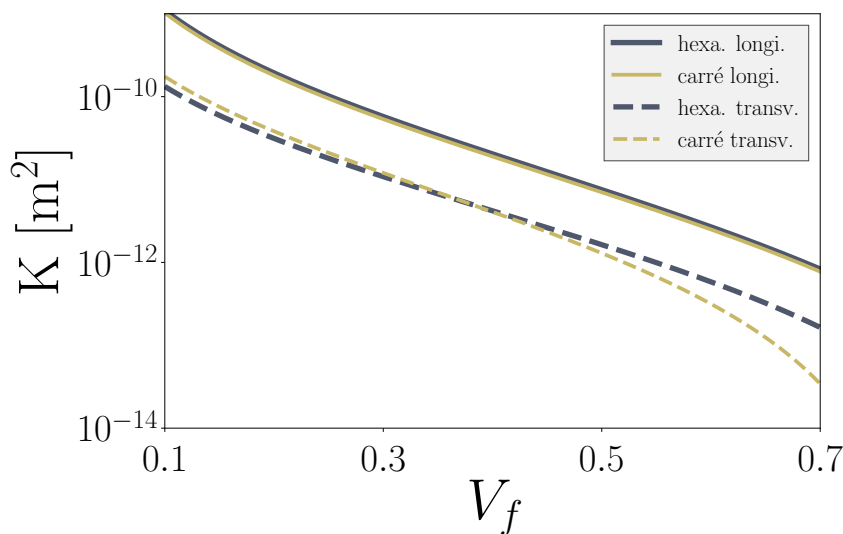


Figure III.3 – Perméabilité d'un arrangement de fibres de lin ($r_f = 10 \mu\text{m}$) donnée par le modèle de Gebart (équations III.4 et III.5).

1.3.2 Modèles numériques

Compte tenu de la géométrie généralement complexe des milieux poreux, l'établissement d'un modèle théorique adéquat s'avère souvent fastidieux, voire impossible. La simulation numérique constitue alors un outil performant pour étudier la perméabilité. Celle-ci est estimée en simulant un écoulement de Stokes dans un VER du milieu poreux discrétisé, non homogénéisé (figure III.4). Différentes méthodes (éléments finis, différences finies, volumes finis, réseaux de Boltzmann) peuvent être utilisées afin de résoudre l'écoulement de Stokes au sein du poreux. La perte de charge estimée par la simulation de l'écoulement à l'échelle des pores, comparée à la loi de Darcy pour un milieu homogénéisé, permet alors de déduire la perméabilité du milieu poreux considéré.

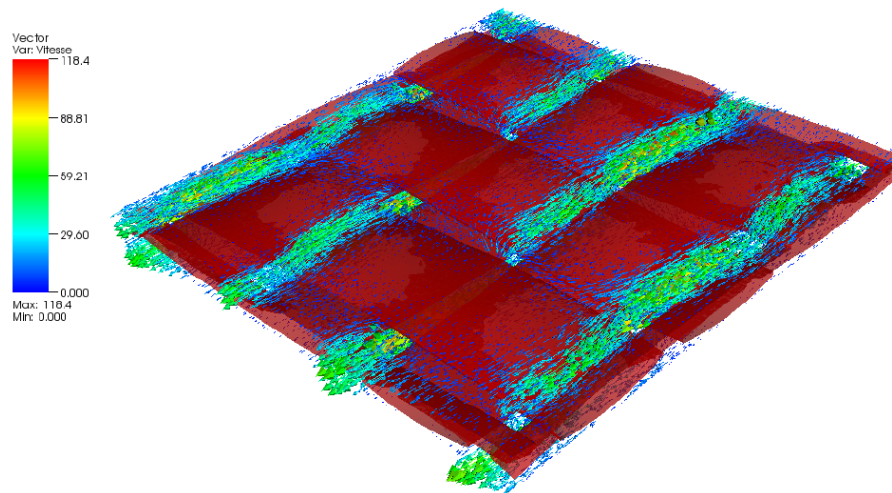


Figure III.4 – Evaluation de la perméabilité d'un VER de tissu par un écoulement de Stokes [217].

Cette méthode permet notamment d'étudier l'influence de la conformation mésoscopique des tissus (arrangement des mèches) sur la perméabilité. On remarque de manière générale une très grande sensibilité au nesting. La figure III.5 montre deux situations extrêmes de nesting maximal et minimal pour plusieurs nombres de plis. Dans un cas réel, on se retrouvera dans des situations intermédiaires en terme de nesting et donc de perméabilité.

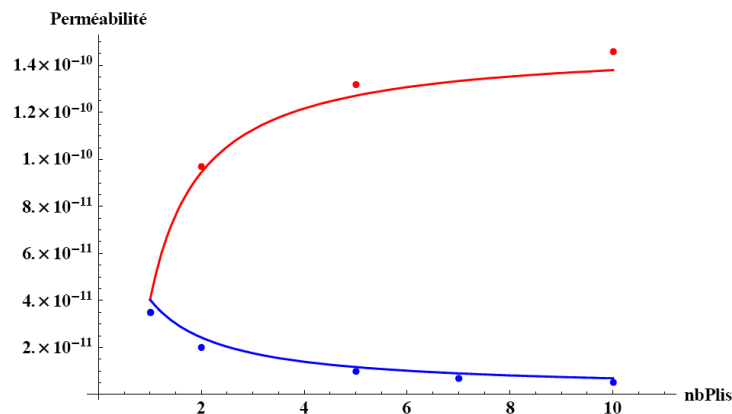


Figure III.5 – Estimation numérique de la perméabilité d'un tissu avec (bleu) et sans nesting (rouge), en fonction du nombre de plis pour un même taux volumique de fibres [145].

Une telle démarche se heurte à certains écueils. La détermination et la discrétisation d'un VER s'avèrent souvent délicats. De plus, de nombreux milieux poreux sont multi-échelles par nature. La résolution du problème de Stokes nécessite alors un maillage très fin dans les zones d'écoulement les plus confinées. On a de fait généralement recours à la résolution d'un autre type de problèmes. Nous évoquerons quelques-unes de ces méthodes dans la suite de ce chapitre.

La perméabilité ainsi estimée peut au final être intégrée à un modèle macroscopique, permettant par exemple de simuler le remplissage d'une pièce, et éventuellement d'estimer l'effet de couplages divers (thermique, mécanique) [10, 158]. Nous aborderons cet aspect de manière plus exhaustive dans le dernier chapitre du manuscrit.

Nous avons vu dans la [section 1.2](#) que la perméabilité mesurée est dépendante de la distribution statistique des dimensions des pores. Pourtant, cet aspect n'est généralement pas pris en compte par les modèles analytiques de perméabilité. Les préformes fibreuses utilisées dans les procédés LCM peuvent être vues comme des milieux poreux, pour lesquels les fibres constituent la phase solide. Dans la [partie 2](#) du [chapitre II](#) il a été montré que les tissus, constitués de mèches de fibres, représentent un milieu poreux à double échelle de pores. Nous chercherons donc à traiter la variabilité que constitue cette distribution par le biais d'un modèle adapté.

2.1 MODÈLES DE PERMÉABILITÉ À DOUBLE ÉCHELLE

Dans la majorité des cas, la perméabilité d'un milieu à double échelle est analysée par le biais de simulations numériques. Pour cela on peut recourir à une résolution des équations de Brinkman, mettant en jeu un écoulement de Stokes dans les macropores et l'équation de Darcy au sein des micropores. Cette dernière permet de limiter le nombre de degrés de liberté en considérant les mèches comme des milieux homogènes, évitant ainsi la modélisation de nombreuses fibres de petites dimensions. A l'interface entre ces deux zones, on assure la conservation de la masse, la continuité de la contrainte normale [\[118\]](#) et un glissement par le biais de la condition de « Beavers-Joseph-Saffman » (BJS) [\[24, 96, 230\]](#).

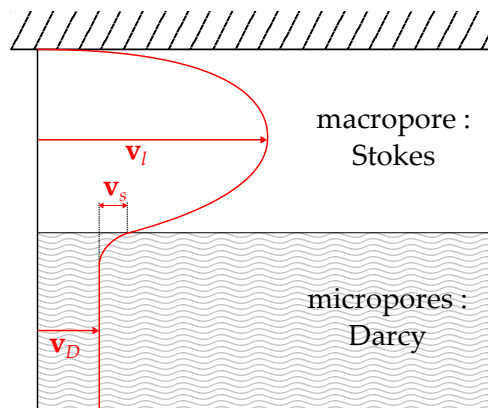


Figure III.6 – Profil de vitesse d'un écoulement de Brinkman dans un milieu poreux à double échelle. L'écoulement libre dans les macropores est décrit par un régime de Stokes pour une vitesse v_l , et l'écoulement au sein des micropores par un écoulement darcéen de vitesse v_D . A l'interface, la condition BJS donne une vitesse de glissement v_s .

Une telle démarche nécessite d'imposer la perméabilité du domaine poreux. Celle-ci peut être issue de mesures, évaluée par un modèle numérique [\[158\]](#) ([sous-section 1.3.2](#)) ou encore estimée par le biais d'un modèle analytique [\[118, 196, 260\]](#) ([sous-section 1.3.1](#)). Li [\[158\]](#) a montré que le modèle de Brinkman, homogénéisant le milieu microporeux, est en adéquation avec un écoulement de Stokes pour lequel l'échelle microscopique est détaillée ([figure III.7](#)).

Ces modèles à double échelle permettent de représenter des milieux complexes, mais ils sont cependant dépendants de simulations numériques. Toute modification de l'architecture fibreuse nécessite dès lors de refaire un VER, réévaluer les paramètres nécessaires à la résolution du problème, voire de valider la discrétisation de la géométrie avant de simuler un écoulement.

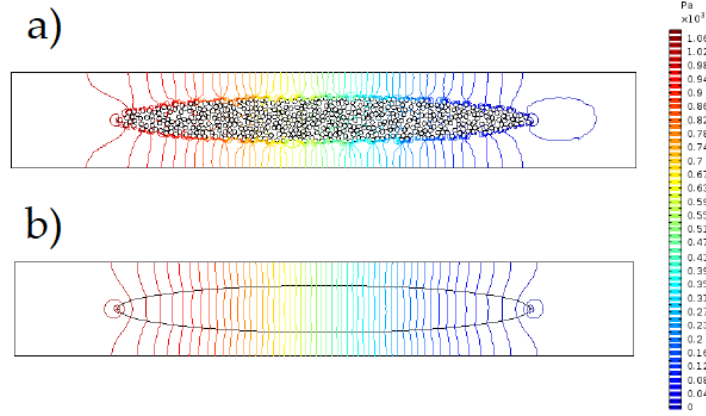


Figure III.7 – Comparaison d'un écoulement de Stokes autour d'une mèche détaillée (a) et d'un écoulement de Darcy-Stokes autour d'une mèche homogénéisée équivalente (b) [158].

Une démarche analytique serait susceptible de donner des lignes directrices simples sur les décisions à prendre en terme de conception. Nous allons nous intéresser à un tel modèle, validé sur des tissus unidirectionnels.

2.2 MODÈLE K2E

Bizet [36] a adapté la relation de Kozeny (équation III.3) à un milieu poreux dont la distribution des tailles de pores est bimodale. Nous appliquerons cette démarche au cas des tissus unidirectionnels, pour lesquels les taux surfaciques A_A et volumiques V_V sont équivalents. Rappelons que le taux surfacique de pores $A_A(P)$, le taux surfacique de macropores $A_A(P_M)$, et le taux surfacique de micropores $A_A(P_\mu)$ sont liés par la relation :

$$A_A(P) = A_A(P_M) + A_A(P_\mu) [1 - A_A(P_M)] \quad (\text{III.6})$$

Bizet pose le modèle dit de « Kozeny à deux échelles » (K2E), en supposant que la perméabilité K_μ au sein des mèches peut être déterminée et différenciée de la perméabilité des macropores K_M (entre les mèches, en considérant celles-ci comme imperméables). La perméabilité longitudinale du tissu homogénéisé, appelée K_{geo} , est alors prise comme la moyenne de ces deux perméabilités, pondérées par la fraction de l'espace qu'occupe chaque milieu :

$$K_{\text{geo}} = \frac{1}{A_A(P)} [K_M A_A(P_M) + K_\mu A_A(P_\mu) (1 - A_A(P_M))] \quad (\text{III.7})$$

2.2.1 Analyse dans \mathbb{R}^3

Les taux volumiques (ou surfaciques) de pores peuvent être aisément mesurés par analyse d'image quantitative. Il s'agit alors d'en extraire une expression de la perméabilité. Dans le plan transverse d'un arrangement de cylindres unidirectionnels de rayons r , on peut montrer que $S_V = \frac{2}{r} V_V(F) = \frac{2}{r} (1 - V_V(P))$. Le modèle de Kozeny (équation III.3) devient :

$$K = c_0 \frac{r^2}{4} \frac{V_V(P)^3}{(1 - V_V(P))^2} \quad (\text{III.8})$$

Par analogie avec le modèle de Gebart (équation III.4), on peut alors estimer la valeur de c_0 en se référant au tableau III.1 pour les valeurs de c :

$$c_0 = \frac{32}{c} \quad (\text{III.9})$$

On trouve une valeur de $c_0 \approx 0.604$ pour un arrangement hexagonal de cylindres, et $c \approx 0.561$ pour un arrangement carré. Ces valeurs correspondent assez bien à celles données par Bear [23] pour la constante de Kozeny, qui traite également un milieu unidirectionnel.

Bizet a aussi montré que l'équation III.3 peut être exprimée par le biais du libre parcours moyen dans la direction transverse $\overline{L(P)} = 4V_V(P)/S_V$ dans \mathbb{R}^3 , ce qui donne :

$$K = \frac{c_0}{16} \overline{L(P)}^2 V_V(P) \quad (\text{III.10})$$

2.2.2 Analyse dans le plan

Dans le chapitre précédent, nous avons mesuré les taux surfaciques de macropores $A_A(P_M)$ et de micropores $A_A(P_\mu)$ par analyse d'image quantitative dans le plan transverse pour des composites unidirectionnels. La relation III.10 est en fait valide pour l'analyse d'un milieu dans \mathbb{R}^3 . Lorsqu'on effectue une analyse des coupes 2D (donc dans \mathbb{R}^2), du fait des relations stéréologiques, l'expression du libre parcours moyen est donnée par $\overline{L(P)} = \pi A_A(P)/L_A$, où L_A est le périmètre spécifique de la phase analysée. La perméabilité peut alors être déduite de l'équation III.3 comme [68] :

$$K = \frac{c_0}{\pi^2} \overline{L(P)}^2 A_A(P) \quad (\text{III.11})$$

Dans un milieu unidirectionnel constitué d'un faisceau de cylindres de rayon moyen \bar{r} , le libre parcours moyen dans les pores peut être exprimé comme :

$$\overline{L(P)} = \frac{\pi \bar{r}}{2} \frac{A_A(P)}{1 - A_A(P)} \quad (\text{III.12})$$

La relation III.12 peut être réintroduite dans l'équation III.11 pour simplifier l'expression du libre parcours moyen. On retrouve alors la même expression que pour l'équation III.8, donnant une équivalence de l'analyse dans \mathbb{R}^2 avec celle dans \mathbb{R}^3 pour un milieu UD :

$$K = \frac{c_0 \bar{r}^2}{4} \frac{A_A(P)^3}{(1 - A_A(P))^2} \quad (\text{III.13})$$

On peut arriver à une autre expression de la perméabilité dans un tel milieu pour une analyse dans \mathbb{R}^2 . A partir du modèle de Kozeny (équation III.3), les relations stéréologiques $A_A(P) = V_V(P)$ et $L_A = \frac{\pi}{4} S_V$ permettent d'établir :

$$K = c_0 \frac{\pi^2}{16} \frac{A_A(P)^3}{L_A^2} \quad (\text{III.14})$$

Dans un arrangement régulier de disques de rayon r , le périmètre spécifique est donné par $L_A = \frac{2}{r} A_A(P) = \frac{2}{r} (1 - A_A(P))$. En le réintroduisant dans la relation III.14, on trouve :

$$K = c_0 \frac{\pi^2 r^2}{64} \frac{A_A(P)^3}{(1 - A_A(P))^2} \quad (\text{III.15})$$

Par rapport aux équations III.8 et III.13, la comparaison de cette relation avec le modèle de Gebart mène à une valeur différente de la constante de Kozeny (figure III.8). On trouve en effet $c_0 = 512/(\pi^2 c)$, soit 0.979 pour un arrangement hexagonal et 0.910 pour un arrangement carré. Aucune explication satisfaisante n'a pu être trouvée à la présence d'un facteur $(\pi/4)^2$ avec la valeur déterminée précédemment. L'expression III.9 sera retenue ; elle donne en effet des valeurs de c_0 qui avaient été identifiées avant la publication du modèle de Gebart, et présente un accord entre une analyse dans \mathbb{R}^3 et dans \mathbb{R}^2 .

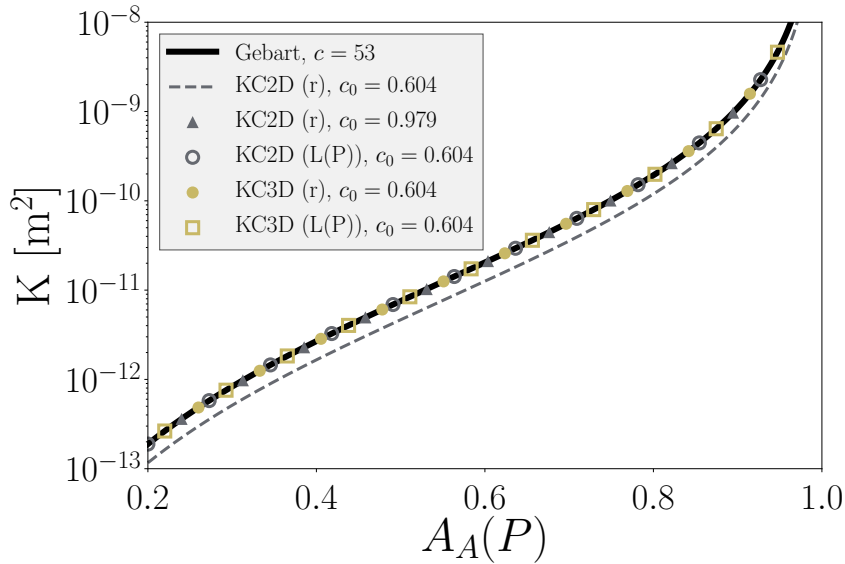


Figure III.8 – Identification de la constante de Kozeny sur le modèle de Gebart, suivant le modèle choisi. KC2D (L(P)) et KC3D (r) correspondent à l'équation III.13 ; KC2D (r) à l'équation III.15 et KC3D (L(P)) à l'équation III.10. Le libre parcours moyen a été évalué avec la relation III.12, et r fixé à 10 μm .

Jusqu'ici, aucune hypothèse n'a été faite quant à l'échelle analysée. La grandeur \bar{r} pourrait donc représenter le rayon équivalent d'une mèche de tissu, ou celui d'une fibre au sein de cette mèche. Bizet a validé l'équation III.12 par des mesures de libres parcours moyens au sein des micropores dans le cas d'un quasi-UD de verre, confirmant le bien-fondé de cette hypothèse à l'échelle microscopique (figure III.9).

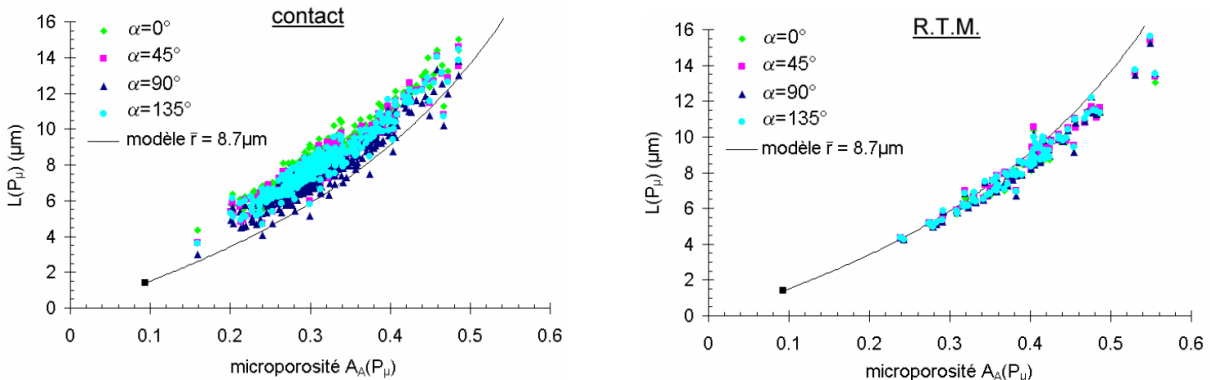


Figure III.9 – Mesures par Bizet [36] du libre parcours moyen dans les micropores, pour des mèches de verre. L'équation III.12 ajuste bien les données à cette échelle.

La validité de cette relation est plus discutable concernant les macropores, puisque les mèches sont des objets bien plus déformables que les fibres. Elles sont donc plus susceptibles

de changer de section lorsqu'elles sont sollicitées. L'hypothèse d'un milieu assimilable à un faisceau de cylindres unidirectionnels peut dès lors être remise en question à cette échelle. Cazaux [68] a d'ailleurs rapporté une variation importante de c_0 au sein des macropores, par le biais de mesures expérimentales de K dans des préformes de différentes porosités (figure III.10). Nous suivrons sa démarche, en distinguant les valeurs de c_0 par le paramètre c_μ à l'échelle des micropores, et c_M à l'échelle des macropores.

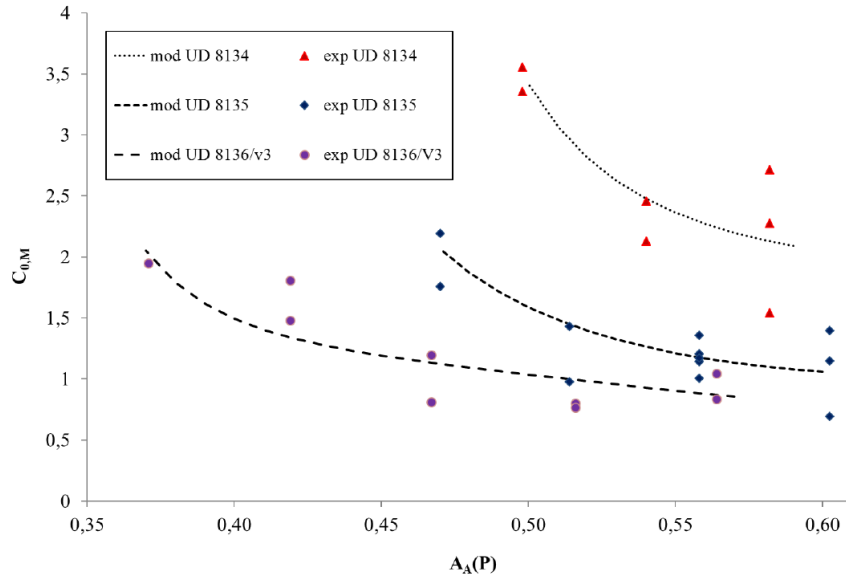


Figure III.10 – Evolution de c_M (noté $c_{0,M}$) en fonction de la porosité globale selon les mesures de Cazaux [68] sur différents tissus.

2.2.2.1 Perméabilités K_M et K_μ

Afin de déterminer la perméabilité du fait des macropores, on considère dans un premier temps les mèches comme imperméables, et en utilisant l'équation III.11 pour une analyse dans \mathbb{R}^2 il vient :

$$K_M = \frac{c_M}{\tau^2} \overline{L(P_M)}^2 A_A(P_M) \quad (\text{III.16})$$

Les libres parcours moyens dans les macropores $\overline{L(P_M)}$ et les taux surfaciques des macropores $A_A(P_M)$ ont été mesurés par analyse d'image. Le terme K_M peut donc d'ores et déjà être estimé par le biais des données du chapitre II. Bizet a montré que l'évolution du libre parcours moyen dans les macropores peut être reliée à la macroporosité par un polynôme du second degré (figure III.11), démarche empirique également suivie par Cazaux [68]. Pour les échantillons étudiés ici, on trouve :

$$\overline{L(P_M)} \approx 507A_A(P_M)^2 + 433A_A(P_M) + 87 \mu\text{m} \quad (\text{III.17})$$

Cette relation nous servira plus tard à interpoler les libres parcours moyens mesurés.

La détermination de c_M est plus problématique. Son évaluation par Cazaux (figure III.10) à partir de mesures de perméabilité montre une augmentation importante lorsque la porosité globale diminue. Cette tendance peut être liée à la méthode de segmentation des macropores, à la variation de la forme des mèches, ou encore à la tortuosité des canaux – laquelle n'est pas prise en compte par le modèle.

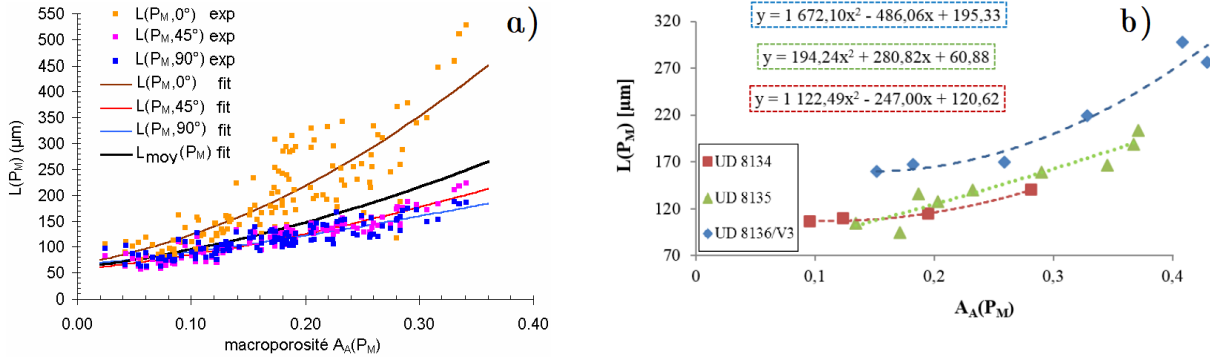


Figure III.11 – Libres parcours moyens en fonction de la macroporosité, mesurés par (a) Bizet [36] et (b) Cazaux [68].

Au sein des mèches, on peut estimer que les fibres sont de section circulaire et indéformables dans la direction transverse. On utilise alors l'équation III.13 avec le rayon moyen des fibres \bar{r}_f et en posant $c_\mu = 0.604$:

$$K_\mu = \frac{c_\mu \bar{r}_f^2}{4} \frac{A_A(P_\mu)^3}{(1 - A_A(P_\mu))^2} \quad (\text{III.18})$$

2.2.2.2 Perméabilité K_{geo}

La perméabilité globale K_{geo} peut maintenant être évaluée à partir des expressions définies précédemment. On a donc :

$$K_{\text{geo}} = \frac{c_M \overline{L(P_M)}^2}{\pi^2} \frac{A_A(P_M)^2}{A_A(P)} + \frac{c_\mu \bar{r}_f^2}{4} \frac{A_A(P_\mu)^4}{(1 - A_A(P_\mu))^2} \frac{1 - A_A(P_M)}{A_A(P)} \quad (\text{III.19})$$

On peut réécrire cette expression en fonction des grandeurs macroscopiques et mésoscopiques mesurées :

$$K_{\text{geo}} = \frac{1}{A_A(P)} \left\{ c_M \left(\frac{\overline{L(P_M)} A_A(P_M)}{\pi} \right)^2 + c_\mu \left(\frac{\bar{r}_f}{2} \right)^2 \frac{[A_A(P) - A_A(P_M)]^4}{[1 - A_A(P_M)][1 - A_A(P)]^2} \right\} \quad (\text{III.20})$$

Cette expression, associée à l'estimation empirique de $\overline{L(P_M)}$ (équation III.17 pour les tissus utilisés dans cette thèse), peut être utilisée pour représenter l'influence de la double échelle de pores sur la perméabilité K_{geo} . Sur la figure III.12, l'effet de la compression des mèches à taux volumique de fibres constant (augmentation de $V_{f,\mu} = 1 - A_A(P_\mu)$) est représenté. Il apparaît très clairement que dans le cadre du modèle K2E, la double échelle de pores peut avoir une influence majeure sur K_{geo} . Lorsque $V_{f,\mu} = V_f$ (milieu à une seule échelle), on retrouve bien la tendance prévue par le modèle de Gebart.

On voit donc que lorsqu'on s'intéresse à des tissus de mèches, la prise en compte du seul taux volumique de fibres global V_f est généralement insuffisante pour prédire leur perméabilité. À V_f constant, on observe, par exemple, une augmentation de la perméabilité pouvant atteindre deux décades pour des mèches fortement compressées, par rapport à une configuration à une seule échelle de pores.

Lors d'une compression transverse, le taux surfacique de pores global $A_A(P)$ peut être déduit de la sollicitation mécanique exercée. Nous avons par exemple vu que le modèle de Gutowski était couramment utilisé dans ce type de situations, et que le modèle de Toll semble convenir. Il a également été montré que pour un matériau donné, l'évolution de la répartition de

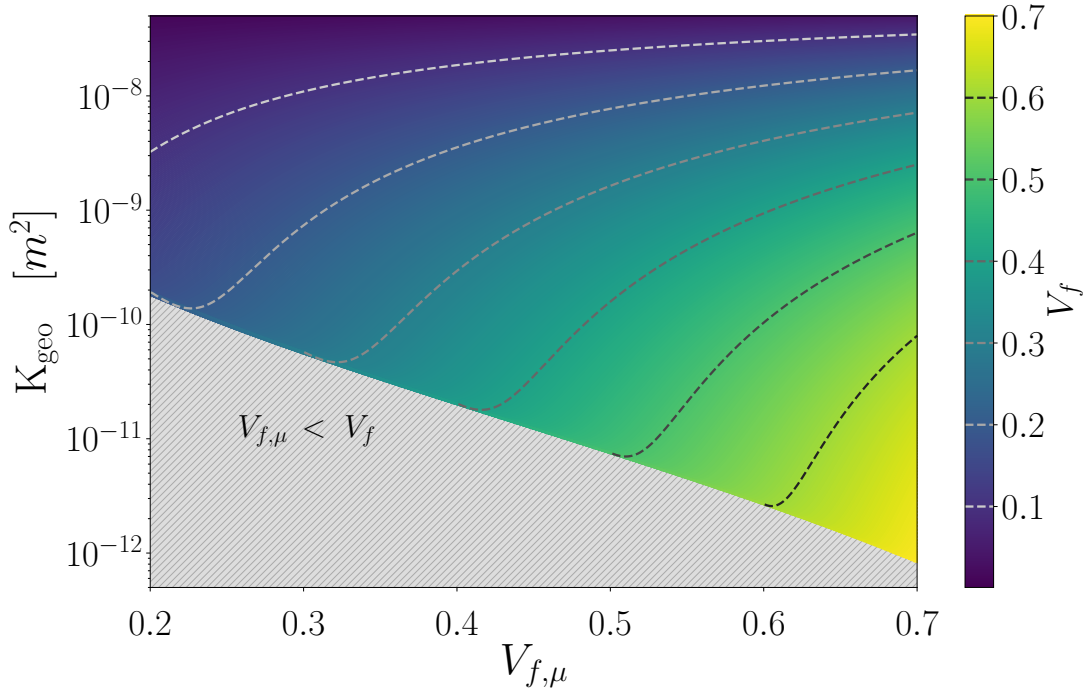


Figure III.12 – Influence du taux volumique de fibres intra-mèches sur la perméabilité des tissus *quasi-UD*, d’après le modèle K2E. On note un fort gain de perméabilité lorsque les mèches sont comprimées pour un même taux volumique de fibres global.

$A_A(P_M)$ et $A_A(P_\mu)$ pouvait être caractérisée (figure II.25), et que le libre parcours moyen au sein des macropores semble suivre une tendance liée à $A_A(P_M)$. Pour une compression transverse, il serait donc possible de prédire la perméabilité K_{geo} d’un tissu à partir de la contrainte imposée. L’analyse présentée dans la figure III.12 ayant été effectuée à partir de mesures issues d’une gamme relativement faible de V_f (entre 20 et 40 %), les valeurs présentées à forts niveaux de compression sont à nuancer. On retrouve cependant une tendance similaire en utilisant les données de Cazaux, qui a exploré une gamme plus importante de taux volumiques de fibres.

Le modèle K2E permet donc d’effectuer des pré-analyses, en définissant par exemple des critères pour arriver à une perméabilité désirée. Pour des sollicitations complexes, nous avons vu que la simulation numérique permet l’estimation d’un taux volumique de fibres global, et que l’on peut également en extraire une description des macropores. Une telle démarche permettrait alors d’estimer une perméabilité tenant compte des deux échelles par le biais du modèle K2E (équation III.20) pour des sollicitations mécaniques bien décrites par le modèle hyperélastique de Charmetant.

2.2.3 Application aux échantillons de lin compressé

Le modèle K2E permet d’estimer la perméabilité des échantillons fabriqués dans le chapitre II. La perméabilité des micropores K_μ étant déduite de mesures au sein des macropores, les données suivent alors le modèle de Kozeny et de Gebart (figure III.13). La perméabilité des macropores K_M révèle l’influence de la mesure du libre parcours moyen. L’interpolation de $\overline{L}(P_M)$ par un polynôme du second degré semble rendre compte correctement des mesures réalisées. Le modèle de Gebart, qui fait l’hypothèse de sections de mèches circulaires, donne une tendance différente.

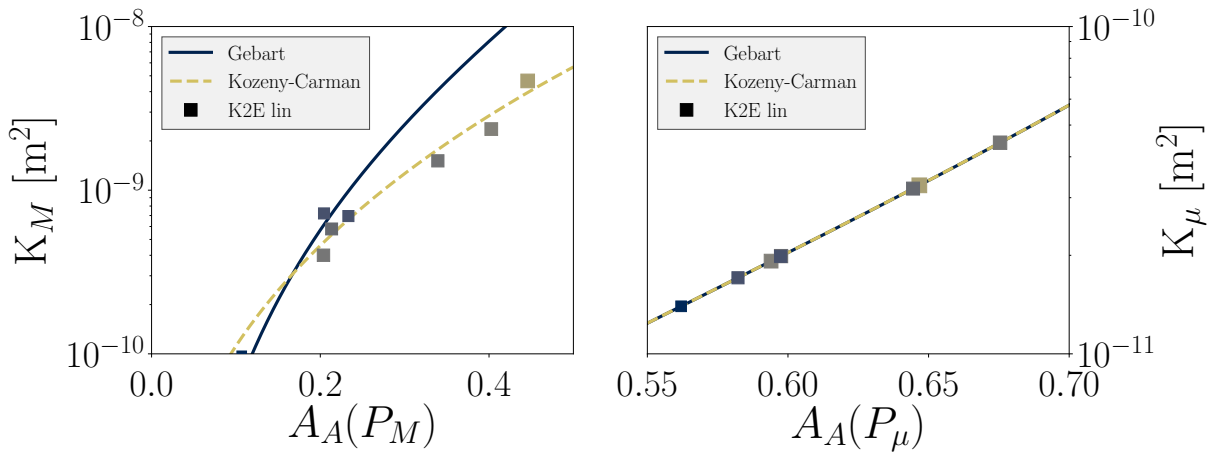


Figure III.13 – Perméabilités K_M et K_μ estimées par le modèle de Kozeny en prenant $c_\mu = c_M = 0.604$. K_μ est déduite de l'équation III.18; K_M des équations III.11 et III.17 pour le modèle, et des mesures de $\overline{L(P_M)}$ pour les points de données. Pour K_M , le modèle de Gebart est utilisé avec $r = \sqrt{\mathcal{A}/\pi} = 550 \mu\text{m}$, où \mathcal{A} est l'aire moyenne mesurée des mèches.

L'évaluation de la perméabilité globale K_{geo} est tracée dans la figure III.14. On note un écart important avec le modèle de Gebart, qui met en jeu une distribution de tailles de pores unimode. L'évaluation par le modèle K2E montre l'influence majeure de la compressibilité des macropores, dont la fraction surfacique est traduite par la taille des points de données. On voit également la limite des ajustements effectués sur $A_A(P_M)$ (figure II.25) et $\overline{L(P_M)}$ (équation III.17) lorsque des taux surfaciques de macropores faibles sont atteints, puisqu'aucune mesure n'a été faite dans cette gamme. L'extrapolation de la relation linéaire entre $A_A(P_M)$ et $A_A(P)$ donne en effet des valeurs non physiques pour $A_A(P) < 0.6$. Nous verrons en fin de chapitre qu'une relation en loi de puissance permet une description a priori plus réaliste, mais dont l'adéquation nécessiterait d'être évaluée par des mesures.

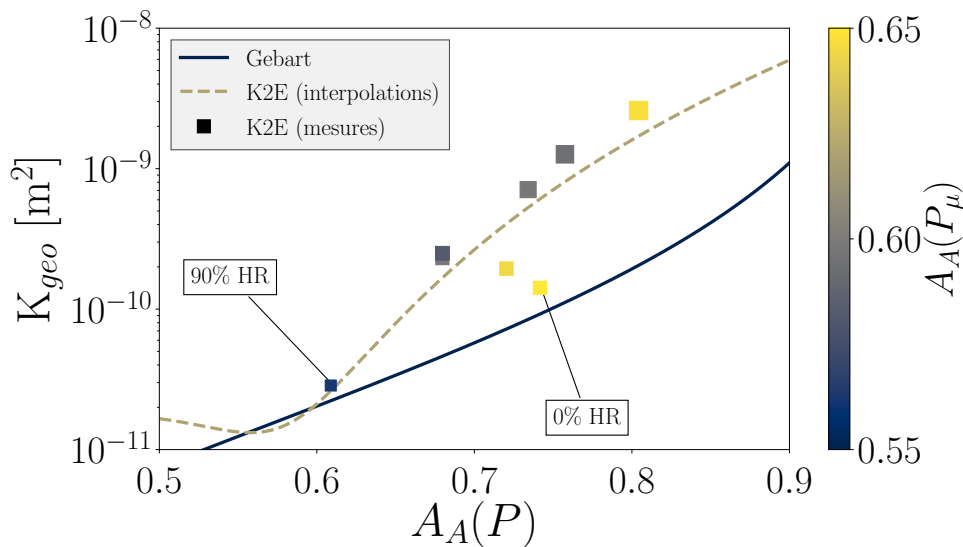


Figure III.14 – Mesures de K_{geo} sur les échantillons de lin. La taille des points est proportionnelle à $A_A(P_M)$. Le modèle de Gebart à une échelle présente un écart important avec le modèle K2E. Ce dernier a été tracé pour les données sur le lin, par le biais des ajustements sur $A_A(P_M)$ en fonction de $A_A(P)$, et de $\overline{L(P_M)}$ en fonction de $A_A(P_M)$.

On peut finalement noter que l'influence de l'humidité du lin se retrouve indirectement dans le modèle K2E. Les échantillons à humidité maximale ou minimale présentent des taux surfaciques de micropores très différents, a priori liés au gonflement des fibres humides. Un écart du même ordre se retrouve dans les taux surfaciques de macropores, et la perméabilité estimée des tissus s'accroît finalement de près d'une décade pour les fibres sèches. Cette tendance est en accord qualitatif avec la différence de durée d'imprégnation notée lors de la réalisation des composites.

Pour estimer la perméabilité d'un tissu donné par le modèle K2E, il est donc nécessaire de pouvoir prédire les évolutions des $A_A(P_M)$ et de $\overline{L(P_M)}$ dans les conditions de mise en œuvre envisagées. Il semble particulièrement important d'évaluer la gamme de taux volumiques de fibres atteints, l'évolution de la répartition des deux échelles de pores, et l'influence de l'humidité pour les tissus en fibres végétales. La réalisation de mesures similaires à celles présentées dans la [figure II.25](#) constitue la seule voie explorée jusqu'ici.

2.2.4 Influence de la perméabilité des mèches

La différence entre les modèles tenant compte de la double échelle et les modèles à une échelle n'est pas nécessairement importante. Lorsque les mèches sont fortement compressées, elles peuvent être considérées comme imperméables. Certains auteurs ont cherché à évaluer un critère permettant d'estimer les situations pour lesquelles la perméabilité intra-mèche n'influence pas la perméabilité globale de façon significative. Par une étude paramétrique, Syerko et al. [260] ont ainsi estimé que pour des mèches orientées dans le sens transverse, l'écoulement intra-mèche pouvait être négligé lorsque $K_{\perp} < 10^{-3}h^2$ – où K_{\perp} est la perméabilité transverse des mèches, et h la largeur des macropores. Des valeurs similaires ont été relevées par d'autres auteurs ([figure III.15](#)). Ramené au modèle K2E, on devrait donc trouver $K_{\mu} \lesssim 10^{-3}K_M$ pour que la perméabilité globale ne soit pas influencée par les écoulements intra-mèches. Nous allons chercher à évaluer la validité de cette expression vis-à-vis du modèle K2E, en gardant à l'esprit que nous considérerons ici un écoulement unidirectionnel longitudinal – ce qui n'est pas nécessairement le cas pour les études évoquées.

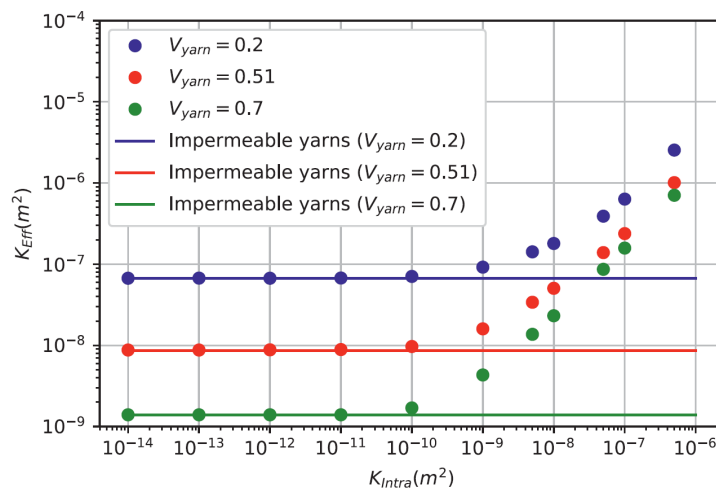


Figure III.15 – Influence de la perméabilité intra-mèches K_{intra} sur la perméabilité globale K_{eff} d'après les simulations de Geoffre et al. [118].

On peut choisir comme indicateur le rapport de la perméabilité du milieu homogénéisé K_{geo} et de la perméabilité des macropores K_M , qui doit être proche de l'unité pour que l'on puisse considérer l'influence des écoulements intra-mèches comme négligeables. Le modèle K2E

permet de tracer l'évolution de ce rapport en fonction de K_μ/K_M , pour des taux surfaciques de pores constants (figure III.16).

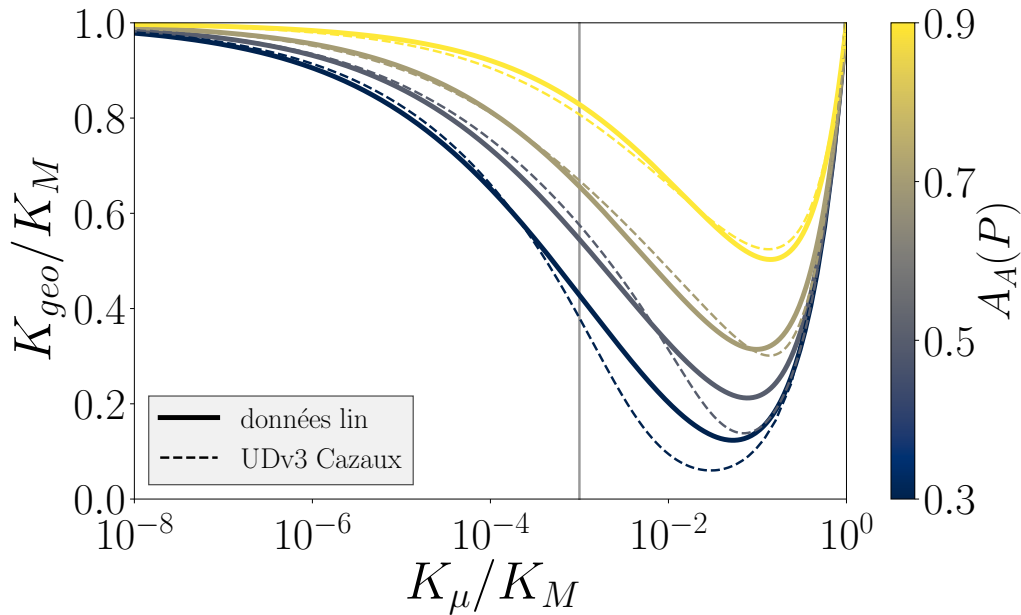


Figure III.16 – Influence de la perméabilité des mèches sur la perméabilité globale d'après le modèle K2E, pour les tissus de lin et le tissu UD 8136v3 de Cazaux [68].

On remarque que d'après le modèle, le critère $K_\mu \lesssim 10^{-3} K_M$ ne semble pas suffisant pour considérer la perméabilité des mèches comme négligeable. Bien que ce résultat puisse sembler surprenant, rappelons que contrairement au modèle présent, la plupart des auteurs ne tiennent pas compte de la relation entre $A_A(P)$, $A_A(P_M)$ et $A_A(P_\mu)$ pour évaluer ce critère. Les études publiées considèrent généralement la perméabilité intra-mèche comme un paramètre d'ajustement, indépendant des taux surfaciques de pores et de macropores. Or une étude qui fait varier K_μ en fixant $A_A(P_M)$ et l'arrangement spatial des fibres n'est pas réalisée à taux volumique de fibres constant.

Dans un milieu unidirectionnel à double échelle, pour $A_A(P)$ et de $A_A(P_M)$ fixés, la valeur de $A_A(P_\mu)$ est déterminée (équation III.6), et seule la morphologie des pores peut influencer la perméabilité. Si l'on se réfère aux valeurs de la constante de Kozeny évoquées par Bear (sous-section 1.3.1), la gamme de perméabilités possibles semble alors limitée. L'évolution du taux surfacique et de la forme des macropores en fonction de $A_A(P)$ dépendent du tissu, et vraisemblablement de la sollicitation mécanique qui est appliquée. Cela se retrouve en partie dans la figure III.16, où les différences entre les deux matériaux tiennent aux expressions de $\overline{L(P_M)}$ et $\overline{r_f}$, et à la répartition des deux échelles de pores. Il semble donc impossible d'obtenir une valeur seuil de K_μ/K_M indépendante du matériau, et qui serve de critère d'influence des écoulements intra-mèches.

Une démarche similaire, se basant sur les taux surfaciques de micro et macropores, amène au même constat (figure III.17). Elle conforte l'analyse développée dans la section précédente, en exhibant une forte augmentation de la perméabilité liée à la compression des mèches pour un taux surfacique de pores fixé.

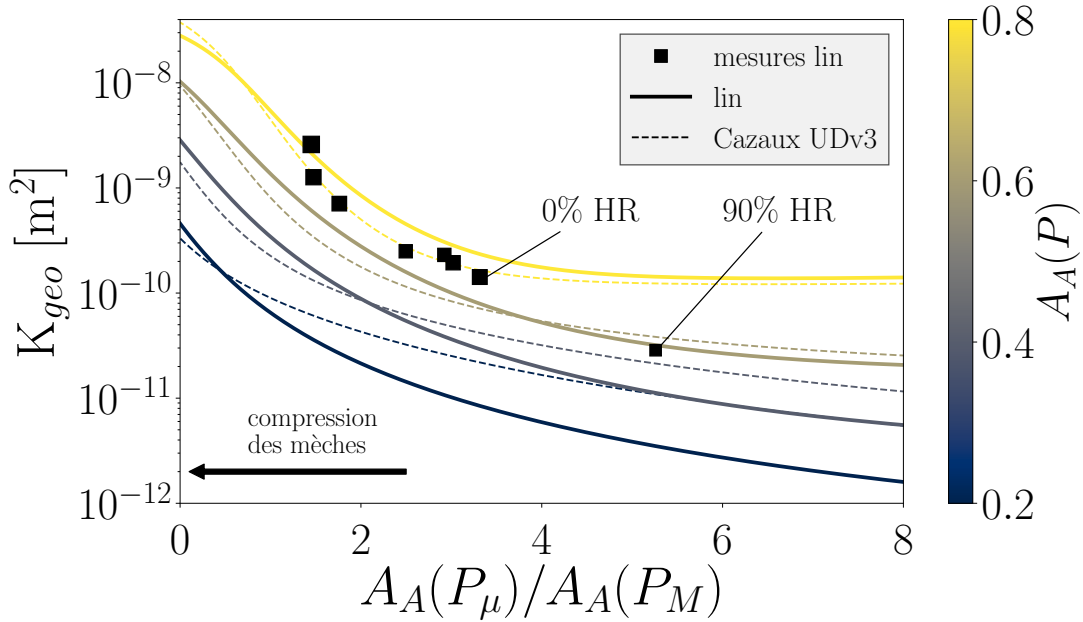


Figure III.17 – Influence de la répartition des échelles de pores sur la perméabilité globale, pour les tissus de lin et le tissu UD 8136v3 de Cazaux [68].

2.3 ESTIMATIONS NUMÉRIQUES DE LA PERMÉABILITÉ

La perméabilité longitudinale des empilements de *quasi-UD* comprimés a également été évaluée par un modèle numérique, tenant compte des multiples échelles des renforts. Le modèle utilisé, proposé par Lopez et al. [164] et implémenté dans le logiciel *GeMage-Flow2D*[®] développé au GeM de l'École Centrale de Nantes, résout le problème de Brinkman via le principe d'équivalence énergétique aux différentes échelles, s'affranchissant du calcul du champ de pression. Il fait appel à une estimation de la perméabilité au sein des mèches selon leurs orientations et leurs taux volumiques de fibres locaux ; le modèle de Gebart (équation III.5) est utilisé pour les mèches orientées dans le sens transverse à l'écoulement, et le modèle de Shou, Ye et Fan [250] pour les mèches orientées dans le sens longitudinal :

$$K_{\mu} = 0.65 \bar{r}_f^2 \frac{(1 - 0.8\sqrt{V_f})^4}{1 - V_f} \quad (\text{III.21})$$

Les simulations sont réalisées dans un domaine 2D, à partir d'images segmentées discriminant les domaines occupés par les macropores et les deux orientations de mèches (chaînes et trames). La démarche a été validée lors de travaux précédents, en lien avec les données de Cazaux [68].

2.3.1 Analyse du lin comprimé

Certains des composites fabriqués dans le chapitre précédent ont été découpés et analysés dans la direction longitudinale. Les images de ces coupes (figure III.18) peuvent être utilisées pour estimer la perméabilité à l'aide du modèle numérique. L'évaluation de la perméabilité intra-mèche nécessite alors seulement les valeurs des taux surfaciques de micropores, obtenues sur les coupes transverses, et du rayon moyen des fibres qui est déjà connu.

Les images sont segmentées afin de discriminer les fils de chaîne des pores. Les fils de trame (en gris sur la figure III.18) sont dans un premier temps ignorés, et comptés avec

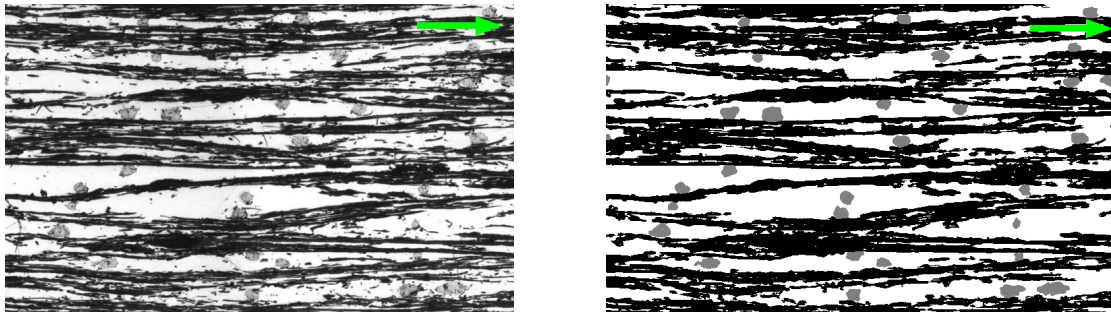


Figure III.18 – Coupe longitudinale dans un composite de lin séché (HR minime) et compressé à 1 bar, avant (à gauche) et après segmentation (à droite). Les flèches indiquent la direction de l'écoulement pour le calcul de K_{geo} .

l'espace macroporal. Cela permettra notamment de se rapprocher de la condition d'unidirectionnalité, qui est une des hypothèses appliquées à l'analyse réalisée avec le modèle K2E. Quatre échantillons ont été analysés de cette manière. Les valeurs de perméabilité obtenues sont présentées dans la figure III.19.

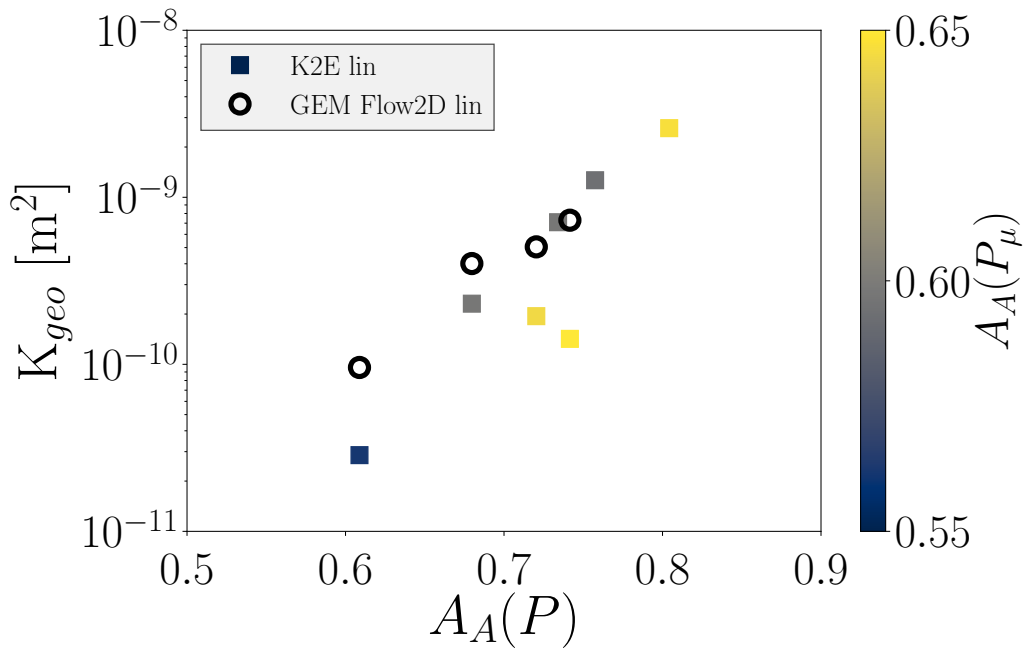


Figure III.19 – Comparaison des valeurs de perméabilité obtenues par le modèle K2E sur des coupes transverses, et de celles estimées par simulation numérique sur des coupes longitudinales.

Les valeurs estimées par le modèle numérique présentent pour certaines un écart relativement conséquent au modèle K2E. Cette différence reste tout de même moins importante que la celle causée par l'humidité. Compte tenu des mesures réalisées, on peut penser que ces valeurs constituent un accord relativement bon. En effet, nous avons ici comparé des analyses tirées d'images réalisées dans des plans orthogonaux du matériau (transverses pour l'analyse par K2E, longitudinaux pour le modèle numérique). Un certain nombre d'hypothèses du modèle K2E et des simulations numériques peuvent de plus être remises en question ici. Si ce modèle fait l'hypothèse d'un milieu unidirectionnel, les simulations rendent compte de la tortuosité des macropores. De plus, la simulation numérique évalue la perméabilité au sein des mèches selon un modèle différent (équation III.21). Enfin, il

est possible que la prise en compte de la morphologie des macrocanaux nécessite une coupe longitudinale contenant un plus grand nombre de mèches. Nous allons par la suite revenir sur ce problème de représentativité du VER utilisé dans les simulations.

2.3.2 Analyse des simulations numériques de compression

Une démarche purement numérique peut également être adoptée, en alimentant *GeMAGE-Flow2D* par des coupes virtuelles réalisées dans des échantillons issus de simulations numériques de compression (sous-section 3.3.2). Du fait de la disposition régulière des mèches dans les VER, le choix d'un plan de coupe influe de manière importante sur la morphologie des canaux d'écoulement représentés (figures III.20 et III.21). Pour les simulations sans nesting, on réalise des coupes au niveau du centre des mèches de chaîne, puis dans une zone plus proche du bord. Une démarche similaire est choisie pour les simulations avec nesting, sur un fil de chaîne particulier.

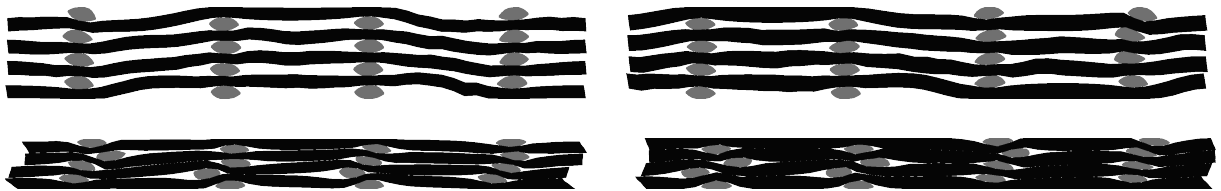


Figure III.20 – Coupes virtuelles longitudinales de la simulation sans nesting. En haut, $V_f = 32\%$; en bas $V_f = 56\%$. A gauche : coupes excentrées sur les chaînes; à droite : coupes au centre des chaînes.

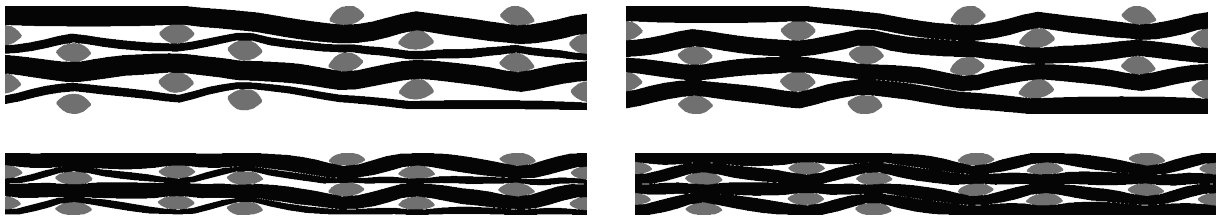


Figure III.21 – Coupes virtuelles longitudinales de la simulation avec nesting. En haut, $V_f = 32\%$; en bas $V_f = 56\%$. A gauche : coupes au milieu d'un fil de chaîne; à droite : coupes excentrées sur un fil de chaîne.

Les images des coupes longitudinales laissent apparaître la surestimation de la section des fils de trame. Cela mène vraisemblablement à deux effets contraires : d'une part, les macropores sont plus ouverts à proximité des trames, facilitant donc le passage d'un fluide. A l'inverse, lorsqu'ils sont pris en compte, leur dimension importante diminue la connexité des macropores dans le plan pour des efforts de compression assez faibles.

Les matériaux virtuels suivent ensuite le même traitement que les matériaux analysés expérimentalement. Des images de coupes transverses sont analysées quantitativement afin de mesurer $A_A(P_M)$ et $L(P_M)$. Connaissant $A_A(P)$ par le biais des propriétés du tissu et de la distance entre plateaux de compression, on estime K_{geo} avec l'équation III.20.

On remarque un problème inhérent à la configuration des simulations par compression : les mèches sont disposées de façon très ordonnée et périodique. La modélisation de seulement 4 plis rend également la réorganisation des mèches moins aisée que dans les échantillons fabriqués, contenant 12 plis. La mesure des libres parcours moyens dans les macropores des coupes transverses est alors faussée, puisqu'on peut y tracer des droites traversant l'ensemble

du matériau (figure II.51), et qui font diverger $\overline{L(P, 90^\circ)}$ – ce qui n'est pas le cas dans les échantillons réels. Pour tenter de s'affranchir de cet effet, on utilisera une moyenne des libres parcours moyens à 45 et 135 degrés. On peut donc s'attendre à une erreur d'estimation de la perméabilité K_M et donc K_{geo} par le modèle K2E.

Les résultats sont présentés dans la figure III.22. On relève une disparité importante entre les estimations de la perméabilité par le modèle K2E et par les simulations numériques dans les coupes sans trames. Outre la différence des modèles utilisés pour estimer la perméabilité intra-mèche, il est aussi probable que cette disparité soit due au choix des coupes. Puisque les arrangements de mèches sont fortement ordonnés, il est difficile voire impossible de sélectionner une coupe représentative. Une étude plus approfondie devrait permettre d'apprécier l'influence de ce paramètre.

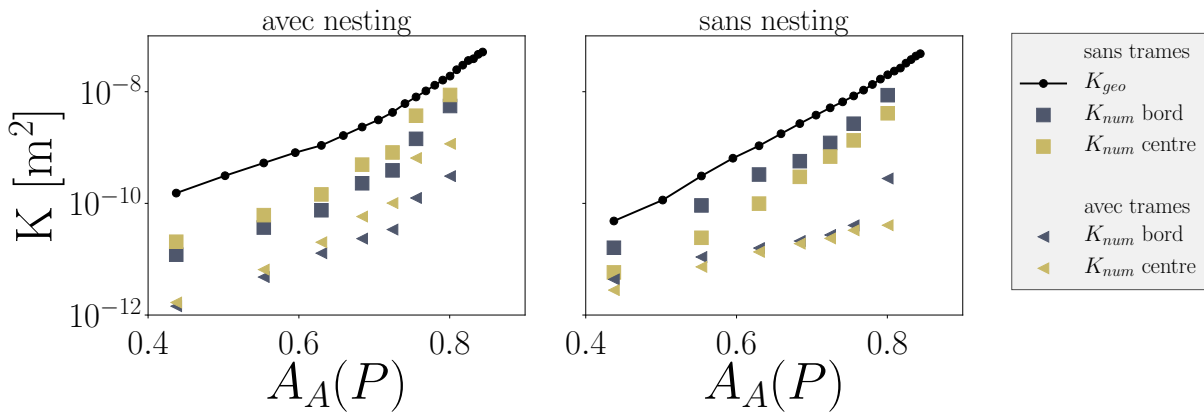


Figure III.22 – Perméabilités estimées dans les coupes résultantes des simulations numériques de compression, avec ou sans nesting. Les perméabilités K_{num} évaluée numériquement, et K_{geo} évaluée par le modèle K2E, peuvent être comparées sur les coupes sans fil de trame. La baisse de la perméabilité causée par le fil de trame est également évaluée numériquement.

L'effet des trames peut également être mis en évidence lorsqu'elles sont incluses dans les simulations. La figure III.23 présente l'aspect des lignes de courant pour un instant sélectionné ($V_f = 37\%$), avec ou sans prise en compte de la présence de fils de trame. On remarque logiquement que les lignes de courant sont fortement déviées à proximité des trames, qui augmentent donc la tortuosité.

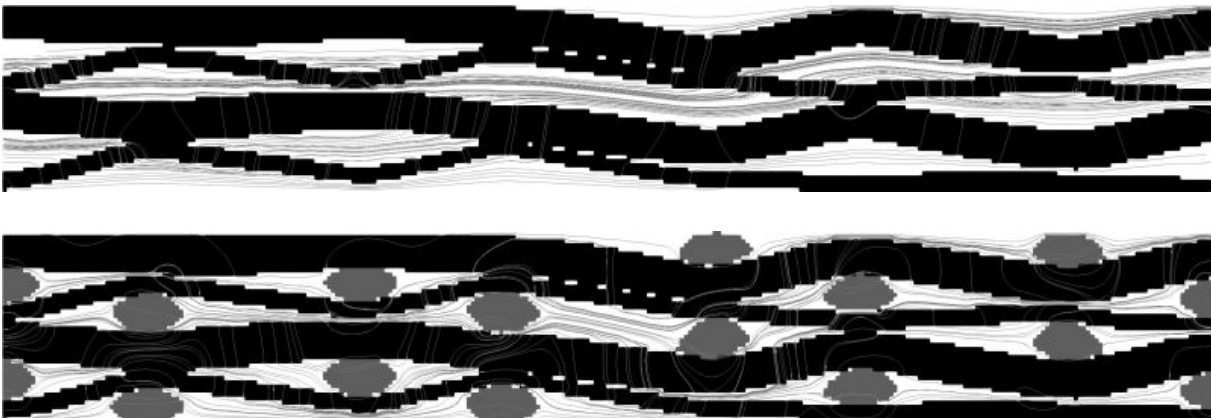


Figure III.23 – Effet de la présence de trames sur les lignes de courant (représentées en gris clair). L'image correspond à une configuration avec *nesting*, coupée longitudinalement sur le centre d'une chaîne.

Sur les images de coupes longitudinales, l'effet des trames est vraisemblablement surestimé puisqu'elles rendent les macropores non connexes à forts taux de compression. Cela ne s'observe pas dans les coupes de matériaux fabriqués, et pourrait être dû au choix des sections utilisées pour les coupes virtuelles. La direction transverse n'est en effet pas prise en compte par les simulations 2D, quand bien même les fils de trame ont un certain embuvage puisque le tissu est d'armure sergé 2×2 .

2.4 DISCUSSION

2.4.1 Tortuosité des pores

Nous l'avons vu dans la [sous-section 1.3.1](#), le paramètre c_0 du modèle de Kozeny dépend d'un terme c_f représentant la morphologie des pores, auquel on peut adjoindre une tortuosité T pour des milieux non unidirectionnels d'après les travaux de Carman. Cette dernière n'est pas prise en compte par le modèle K2E de manière directe. Or elle présente une influence sur la perméabilité, qui peut s'avérer importante. Il est néanmoins envisageable que la tortuosité puisse être estimée par la mesure de l'évolution de la section des mèches le long du matériau ([sous-section 3.5.2](#)).

En effet, la déviation des fils de chaîne est associée à la présence des trames, contrôlée par l'armure du tissu. Les fils de trame représentent des zones de contact entre les plis, et compressent localement les chaînes. Cela entraîne une variation de leur section qui peut être mesurée par une série de coupes transverses. Puisque la compression locale des chaînes est associée à leur déviation, la variation de leur section doit pouvoir être reliée à la tortuosité des canaux d'écoulement. Bizet [36] avait ainsi mesuré l'évolution de la section S ([figure II.55](#)) d'une mèche, et proposé un modèle pour rendre compte de sa déviation de la section moyenne \bar{S} dans la direction des chaînes z :

$$\frac{S(z) - \bar{S}}{\bar{S}} = A \cos \frac{4\pi z}{\Delta T} \left(\frac{1}{2} \cos \frac{2\pi z}{\Delta T} - 1 \right) \quad (\text{III.22})$$

ΔT représente ici la distance entre deux fils de trame, et A l'amplitude de variation de la section de la mèche. Les simulations numériques réalisées dans le chapitre précédent montrent l'évolution du taux surfacique de pores local le long des mèches ([figure II.57](#)), qui présente une tendance similaire à celle de la section de mèche mesurée par Bizet. Une description de cette évolution par un signal sinusoïdal semble également convenir, et pourrait permettre d'évaluer la tortuosité des macropores.

La tortuosité d'un canal peut être révélée par la variation de la section d'une mèche adjacente. Dans un milieu réel, les plis sont décalés de manière aléatoire. Dans une coupe transverse contenant suffisamment de mèches, on devrait alors retrouver une distribution de sections de mèches représentative de cette variation dans la longueur. Une distribution de la section des mèches de variance élevée serait alors indicative d'une tortuosité importante ([figure III.24](#)).

On pourrait également envisager d'exploiter la présence occasionnelle des fils de trame dans les coupes transverses. Il serait notamment intéressant de tenter de relier la tortuosité au taux surfacique de fils de trame, jusqu'ici ignorées dans les analyses. Si cette piste s'avère concluante, elle permettrait d'une part d'intégrer l'influence de la tortuosité dans la perméabilité estimée par des mesures dans le plan. Elle pourrait également guider l'optimisation de la perméabilité par ingénierie textile, puisque la disposition des trames peut être modifiée lors de la conception d'un tissu.

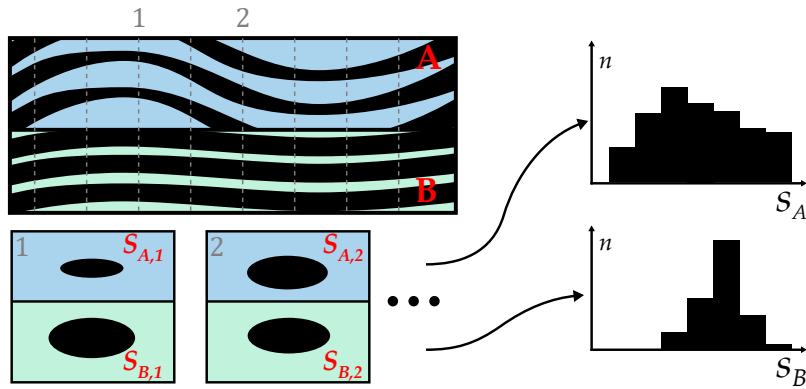


Figure III.24 – Principe de l'évaluation de la tortuosité par la mesure de la distribution des sections de mèches. On s'attend à une relation avec le kurtosis de la distribution.

2.4.2 Morphologie des pores

La morphologie des pores joue également un rôle important dans la détermination de la perméabilité. On la retrouve dans le modèle K2E par le biais du libre parcours moyen et du paramètre c_0 . L'influence de la morphologie des pores sur ces paramètres reste cependant mal déterminée à l'échelle microscopique comme à l'échelle macroscopique, si bien que nous avons eu recours à des hypothèses simplifiant le problème.

A l'échelle microscopique, lorsque les fibres sont indéformables et que leurs sections sont identiques, seul leur arrangement détermine la valeur de c_μ . Cette valeur peut être identifiée par le biais du modèle de Gebart dans le cas de fibres de section circulaire. Nous avons jusqu'ici fait l'hypothèse que les fibres étaient arrangées selon un motif hexagonal. Dans un milieu réel, l'arrangement des fibres n'est pas nécessairement régulier, et peut évoluer selon la compacité des mèches. Si l'hypothèse de fibres présentant des sections circulaires décrit correctement la plupart des renforts fibreux synthétiques, elle doit vraisemblablement être revue afin d'évaluer la perméabilité d'une mèche de lin. Le libre parcours moyen dans les mèches a également été évalué dans le cas de fibres de sections circulaires, permettant de simplifier l'équation III.11 et d'obtenir la relation III.13. Puisqu'il dépend du périmètre spécifique des pores, une modification de la section des fibres l'affectera également.

La morphologie des macropores est intégrée au modèle de façon plus partielle. Dans l'équation III.11, utilisée pour prédire la perméabilité des macropores, la mesure du libre parcours moyen tient compte de la morphologie. En revanche, le paramètre c_M , qui est censé varier sensiblement lorsque la forme des canaux d'écoulement est modifiée, a été supposé constant. La variation de c_μ est supposée négligeable par rapport à celle de c_M , puisque la forme de la section des mèches est variable pour un même renfort. Cette variation dépend de l'effort appliqué, et évolue également le long du renfort (figure II.56).

2.4.3 Paramètre c_0

Les estimations de l'évolution de c_M par le biais de mesures de perméabilité réalisées par Cazaux (figure III.10) montrent une forte augmentation lorsque $A_A(P)$ diminue. On peut vraisemblablement attribuer cette variation à l'évolution de la forme des mèches, et à la perte d'unidirectionnalité causée par le nesting et par les fils de trame. Il est pour le moment difficile de séparer l'influence respective de ces deux facteurs, qui évoluent de façon conjointe lorsque la préforme est compressée. L'analyse de la tortuosité est d'autant plus délicate, puisque toute

perte d'unidirectionnalité invalide la formulation du modèle K2E dans le plan à laquelle nous avons eu recours.

L'influence de la forme des canaux pourrait être estimée par des simulations numériques dans des milieux modèles unidirectionnels. Pour un taux surfacique de pores donné, on pourrait évaluer comment évolue la perte de charge selon l'arrangement de mèches de même forme, ou encore selon leur forme pour un même arrangement (figure III.25). Par identification avec l'équation III.11, l'influence de la morphologie sur c_0 pourrait alors être estimée indépendamment de la tortuosité. La modification de la forme des mèches nécessite cependant de réévaluer l'expression analytique du libre parcours moyen, et empêche la comparaison au modèle de Gebart. Le libre parcours moyen autour d'ellipses avait été estimé par Bizet [36].

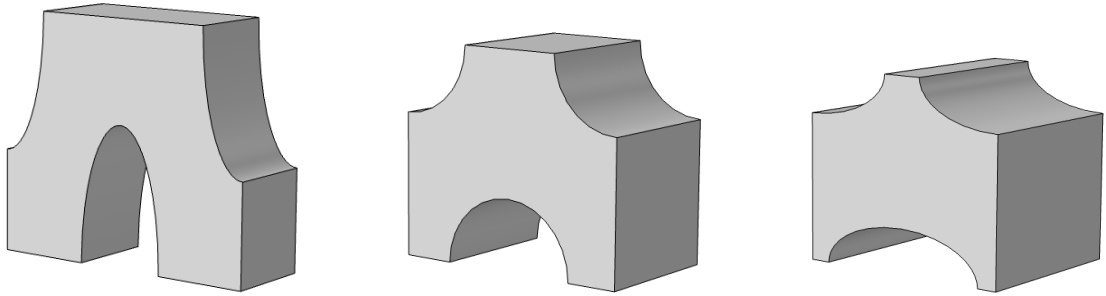


Figure III.25 – Exemples de cellules pour un arrangement hexagonal avec $V_V = 0.7$ et des mèches de forme variable (ellipses de rapport d'aspect 0.33, 1 et 2).

2.4.4 Répartition des micro et macropores

Dans le cadre du modèle K2E, la connaissance de la répartition surfacique des macropores et des micropores est cruciale pour l'évaluation de la perméabilité. Nous avons pu voir (figure III.14) qu'une extrapolation de la relation entre le taux surfacique de pores global et macroscopique pouvait rapidement mener à des résultats aberrants. Il est donc nécessaire de recourir au modèle K2E dans la gamme et les conditions expérimentales (hygrométrie, température) pour lesquelles le milieu fibreux a été caractérisé.

Dans le cas des mesures faites sur les tissus de lin, on voit que pour des mesures aux faibles taux volumiques de fibres, les ajustements linéaires entre $A_A(P)$ et $A_A(P_M)$ ne permettent pas une extrapolation correcte (figure III.26). Une compression importante du milieu fibreux semble mener à une augmentation de la perméabilité. Une relation en loi de puissance, par exemple, donne un comportement qui semble plus acceptable (figure III.27).

La détermination d'une telle relation nécessite cependant de faire des mesures dans une gamme importante de conditions de mise en œuvre. Il est également probable que cette évolution dépende de la sollicitation mécanique imposée au matériau, auquel cas la simulation numérique constitue un outil de choix.

La comparaison des figures III.26 et III.27 met en évidence la grande importance des mesures du taux surfacique de macropores. Mal déterminée, la répartition surfacique des micro et macropores peut mener à un biais bien plus important qu'une estimation erronée de la constante de Kozeny.

L'étude de c_0 par le biais du modèle K2E requiert donc une caractérisation très soignée des taux surfaciques de pores, sur l'ensemble des conditions envisagées. Il serait par exemple judicieux d'estimer l'impact de la segmentation des macropores en terme d'erreur sur la mesure de $A_A(P_M)$. Cette erreur peut devenir importante lorsque les macropores sont fortement refermés, et ainsi affecter l'estimation de c_M .

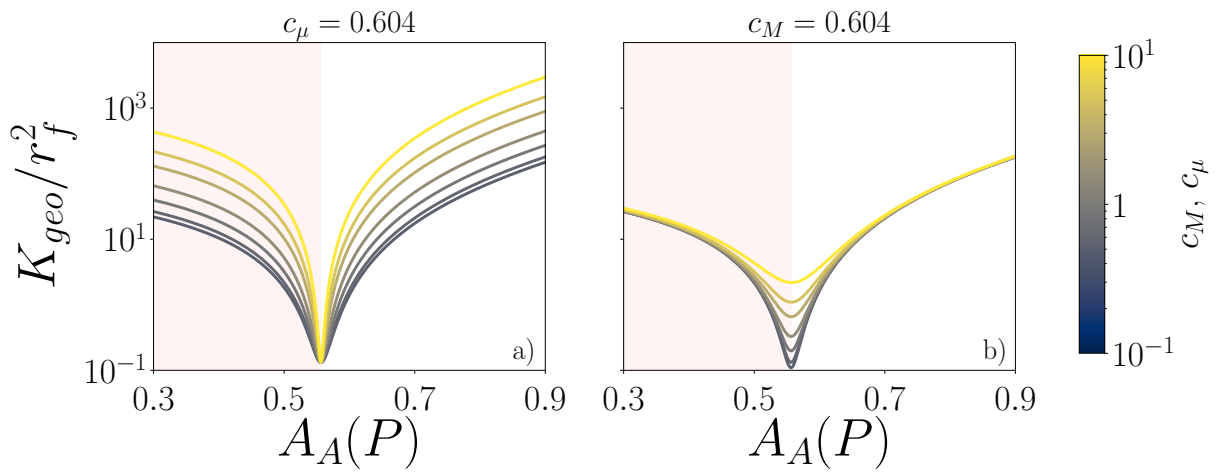


Figure III.26 – Influence de c_M (a) et c_μ (b) sur la perméabilité estimée par le modèle K2E pour les mèches de lin, en utilisant une relation linéaire $A_A(P_M) = 1.7A_A(P) - 0.9$. Les mesures ayant été faites pour $0.6 < A_A(P) < 0.8$, les extrapolations sont peu fiables.

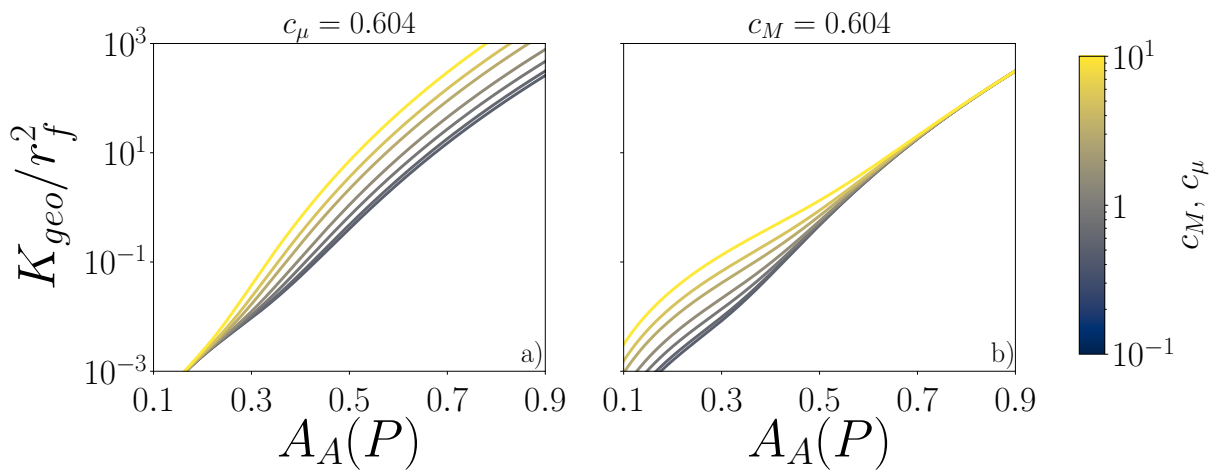


Figure III.27 – Influence de c_M (a) et c_μ (b) sur la perméabilité estimée par le modèle K2E pour les mèches de lin, en utilisant une loi de puissance $A_A(P_M) = 1.3 A_A(P)^{4.8}$ pour ajuster les données de la [figure II.25](#).

CONCLUSION

Dans ces deux premiers chapitres, nous nous sommes intéressés à la mécanique des renforts fibreux, à la morphologie induite par leur mise en forme et à la perméabilité du milieu poreux résultant. Nous avons pu proposer un ensemble de paramètres et de lois décrivant ces processus, adaptés à un milieu présentant une double échelle de pores.

Nous avons ainsi pu montrer que les estimations de la perméabilité ne considérant qu'un taux volumique de fibres global étaient généralement inadaptées à la mise en œuvre des composites renforcés par des tissus de mèches de fibres, alors même qu'il s'agit de la démarche la plus répandue. Bien qu'il permette de tenir compte d'une part de la complexité des milieux analysés, le modèle à double échelle rencontre des limites théoriques similaires à celles des modèles à une échelle. La détermination exacte de l'influence de la tortuosité des pores ou de leur morphologie reste mal appréhendée. Alors que les approches actuelles abordent ce problème par une démarche semi-empirique, il semble nécessaire de chercher une solution purement analytique. L'approche présentée ici permet néanmoins d'expliquer une part importante de la variabilité dans les mesures de perméabilité, qui constitue un problème couramment soulevé.

Bien que la démarche choisie constitue une approche tenant compte de la double échelle de pores, la seule perméabilité ne permet pas de décrire l'ensemble des processus intervenant lors de l'imprégnation de la préforme. La mise en œuvre passe en effet par l'envahissement progressif des pores par une matrice liquide; cela implique donc la présence d'une interface mobile entre les deux fluides (matrice et gaz), qui influence le procédé à plus d'un titre.

Avant d'aborder la problématique de l'imprégnation des milieux poreux, nous commencerons par nous pencher sur les phénomènes plus locaux liés à l'existence d'une interface entre deux fluides : la capillarité. Dans le cas des composites, cette interface chemine le long des fibres au cours de l'imprégnation et donnera naissance à des interphases dans le matériau consolidé. Nous traiterons donc plus particulièrement les cas pour lesquels une interface déformable et mobile est en contact intime avec une paroi solide, en étudiant la dynamique du mouillage.

Chapitre IV

DYNAMIQUE DU MOUILLAGE

INTRODUCTION

Dans les procédés de mise en œuvre des composites par infiltration, l'imprégnation de la préforme est une étape cruciale. C'est en effet durant celle-ci que la pièce acquiert certaines de ses caractéristiques les plus sensibles et, plus particulièrement, que des bulles font leur apparition. Ces bulles sont à l'origine de la présence de vides dans le matériau consolidé, considérés comme des défauts puisqu'ils ont un fort impact sur ses propriétés mécaniques. Il a également été montré que l'affinité entre la résine liquide et les renforts est cruciale pour la tenue mécanique du composite [171, 203, 220].

L'infiltration de la résine est fortement dépendante de la morphologie du milieu fibreux. Dans les chapitres précédents, nous avons vu comment caractériser et modéliser cette morphologie, qui présente la particularité d'être constituée de deux échelles disparates dans de multiples milieux fibreux. La fraction élevée de pores de dimensions microscopiques implique que de tels milieux poreux présentent des surfaces spécifiques élevées. Lors de l'imprégnation, cette caractéristique accroît l'importance des zones de rencontre entre les fibres et les interfaces liquide/gaz, et donc celle de la capillarité. L'interaction entre une interface liquide-gaz déformable et une surface solide est étudiée par le *mouillage*, qui a été l'objet d'importants travaux depuis les études d'Young [295] et de Laplace [146]. Il présente en effet de nombreux intérêts de par ses applications, industrielles ou non, et permet par exemple d'expliquer l'équilibre des gerris sur l'eau ou la remontée de la sève dans les arbres.

Nous exposerons dans un premier temps quelques principes élémentaires du mouillage dans des configurations statiques. Nous explorerons ensuite le cas plus délicat de la dynamique du mouillage, considération nécessaire pour décrire un front de résine en mouvement que l'on rencontre dans les procédés de mise en œuvre par infiltration. Après avoir sélectionné et décrit des modèles tirés de la littérature, nous les confronterons à des mesures expérimentales visant à explorer l'influence de paramètres de mise en œuvre et de propriétés des matériaux. Enfin, ces expériences seront reproduites par modélisation numérique afin d'évaluer l'utilisation d'une condition aux limites de Navier généralisée. Ces résultats permettront par la suite d'intégrer le comportement dynamique des interfaces dans une expression de la pression capillaire.

1.1 CAPILLARITÉ

On parle de capillarité lorsque l'on s'intéresse aux phénomènes influencés par des forces capillaires, liées à la présence d'une interface entre deux phases. Les forces capillaires peuvent être décrites par le biais de la tension de surface γ , qui découle d'une anisotropie des forces intermoléculaires à l'interface. Une interface (ou interphase lorsqu'on raisonne sur un volume) est une zone de transition séparant deux phases, d'épaisseur de l'ordre de l'Angström à quelques centaines de micromètres selon les cas. Dans cette zone, et contrairement à ce que l'on observe dans le volume, une molécule interagit à la fois avec les molécules de la même phase et avec celles de l'autre phase présente, en général très différemment (figure IV.1).

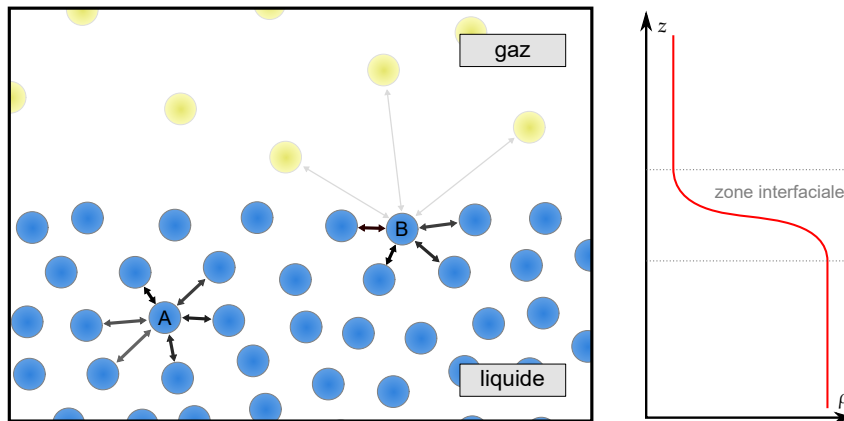


Figure IV.1 – Représentation microscopique de l'origine des forces capillaires sur une interface entre un liquide et un gaz. L'interface se manifeste notamment par la variation de la densité ρ entre les deux phases. Les molécules situées dans le liquide, comme la molécule A, subissent de toutes parts les forces attractives des autres molécules de liquide. Les molécules situées dans l'interface comme la molécule B subissent les forces des molécules de liquide, situées d'un seul côté, et des forces de densité plus faibles des molécules de gaz.

Cela résulte en un excès local d'énergie libre. On peut en fait définir la tension de surface comme l'énergie libre \mathcal{F} nécessaire afin d'augmenter la surface A de l'interface entre la phase i et la phase j à température T , volume \mathcal{V} et quantité de matière n constants :

$$\gamma_{ij} = \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A} \right|_{\mathcal{V}, T, n} \quad (\text{IV.1})$$

La tension de surface a donc la dimension d'une force par unité de longueur (ou d'une énergie par unité de surface si l'on raisonne sur son travail), et pour origine la différence de cohésion entre les molécules composant les phases présentes. On utilisera plutôt le terme énergie de surface lorsque l'on caractérise une interface mettant en jeu un solide. Comme nous nous intéressons aux phénomènes capillaires liés à l'imprégnation, nous traiterons ici des interfaces déformables entre deux fluides, et en particulier des interfaces entre un liquide et un gaz auxquelles on associe une tension de surface γ_{LV} . Entre l'air et la plupart des liquides, la tension de surface est de l'ordre de 10 mN/m à la température ambiante. Elle vaut ainsi environ 72 mN/m pour l'eau, 21 mN/m pour le PDMS, et diminue quand la température est augmentée.

1.1.1 Loi de Laplace

Comme nous l'avons vu précédemment, l'énergie libre en excès associée à la présence de l'interface est proportionnelle à sa surface. Les systèmes tendront donc à minimiser leur énergie en adoptant une surface minimale, comme l'exemple familier d'une goutte d'huile sphérique en suspension dans l'eau. Si l'on raisonne sur l'équilibre de cette goutte, la variation du travail dW fourni par la différence de pression ΔP à l'interface via la variation du rayon r de la goutte est donnée par :

$$dW = -\Delta P dV + \gamma dA \quad (\text{IV.2})$$

A l'équilibre, $dW = 0$ et on trouve que le saut de pression à l'interface est donné par :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{IV.3})$$

On retrouve ici la loi établie par Laplace [146], qui relie le saut de pression à l'interface à sa courbure locale \mathcal{C} . L'exemple précédent traite le cas particulier d'une interface sphérique, où les deux courbures principales de la surface sont égales à $1/r$:

$$\Delta P = \gamma \mathcal{C} \quad (\text{IV.4})$$

On peut ainsi constater que les zones fortement courbées d'une interface sont celles où existe un important saut de pression. Cela peut servir, par exemple, à repérer les modèles donnant lieu à une divergence de la pression. La loi de Laplace permet également d'aborder la notion de longueur capillaire \mathcal{C}^{-1} , aussi notée ℓ_c . Il s'agit d'une longueur à partir de laquelle la gravité devient prépondérante devant les forces capillaires, que l'on peut retrouver en comparant la pression de Laplace γ/\mathcal{C}^{-1} avec la pression hydrostatique $\rho g \mathcal{C}^{-1}$ [90], où g est l'accélération de la pesanteur :

$$\mathcal{C}^{-1} = \ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (\text{IV.5})$$

Par corollaire, on déduit que pour les longueurs faibles devant ℓ_c , l'influence de la gravité peut généralement être négligée. Dans les cas usuels, cette longueur est de l'ordre du millimètre. Cette prépondérance de la tension de surface aux petites échelles donne d'ailleurs son nom aux effets capillaires, puisqu'ils mettent en jeu des longueurs comparables à l'épaisseur d'un cheveu.

1.1.2 Modèles de prédiction de la tension de surface

Le comportement en température de la tension de surface pour une interface liquide/gaz a été décrit par Eötvös dès 1886 [105]. En-dessous d'une température critique T_c (généralement supérieure à celle de l'ébullition du liquide), la tension de surface dépend linéairement de la température avec :

$$\gamma(T) = \left(\frac{M_n}{\Delta\rho} \right)^{2/3} C_E (T_c - T - 6) \quad (\text{IV.6})$$

Ici $\Delta\rho$ désigne la différence de densité entre le liquide et l'air, M_n est la masse molaire du liquide, et C_E est la constante d'Eötvös qui dépend parfois du liquide considéré. La règle d'Eötvös n'est pas systématiquement vérifiée expérimentalement, si bien que d'autres modèles sont également présents dans la littérature [68]. Macleod [170] établit une relation empirique pour les liquides simples reliant γ à la différence entre les masses volumiques du liquide ρ et du gaz ρ_v :

$$\gamma = C_M (\rho - \rho_v)^4 \quad (\text{IV.7})$$

où C_M est une constante propre au liquide. Un modèle semi-empirique adapté aux polymères est proposé par Le Grand et Gaines en 1969 [154], et prend en compte la masse molaire du liquide :

$$\gamma = \gamma_\infty - \frac{K_e}{M_n^{2/3}} \tag{IV.8}$$

Dans ce modèle, K_e est un facteur propre au liquide utilisé et qui dépend de la température, et γ_∞ est la tension de surface pour un polymère de masse molaire infinie. Cette approche a notamment été explorée par Cazaux [68], que le lecteur intéressé est encouragé à consulter pour une discussion plus détaillée sur les différents modèles de prédiction de la tension de surface.

1.1.3 *Mesure de la tension de surface*

La mesure expérimentale de la tension de surface peut être réalisée par différentes méthodes (figure IV.2). Citons les méthodes tensiométriques, où une sonde est immergée puis retirée du liquide en la pesant en continu. En raisonnant sur l'équilibre de la sonde, on peut déduire la tension de surface. Les sondes utilisées peuvent être un substrat plan (méthode de Wilhelmy) ou un anneau (méthode de l'anneau de du Noüy).

On peut également procéder à l'immersion d'un tube dans le liquide et y insuffler de l'air, afin de créer une bulle. En mesurant l'évolution de la pression exercée lors de la formation de la bulle ou son rayon, on peut retrouver la tension de surface à partir de la loi de Laplace (équation IV.3) et de la profondeur d'immersion.

Une autre méthode passe par l'ascension du liquide par capillarité dans un tube de rayon r suffisamment petit. A l'équilibre, le liquide atteint une hauteur h au sein du tube, qui est décrite par la loi de Jurin :

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \tag{IV.9}$$

Ici θ désigne l'angle de contact entre le tube et l'interface, décrit de façon plus détaillée dans la section 1.2.

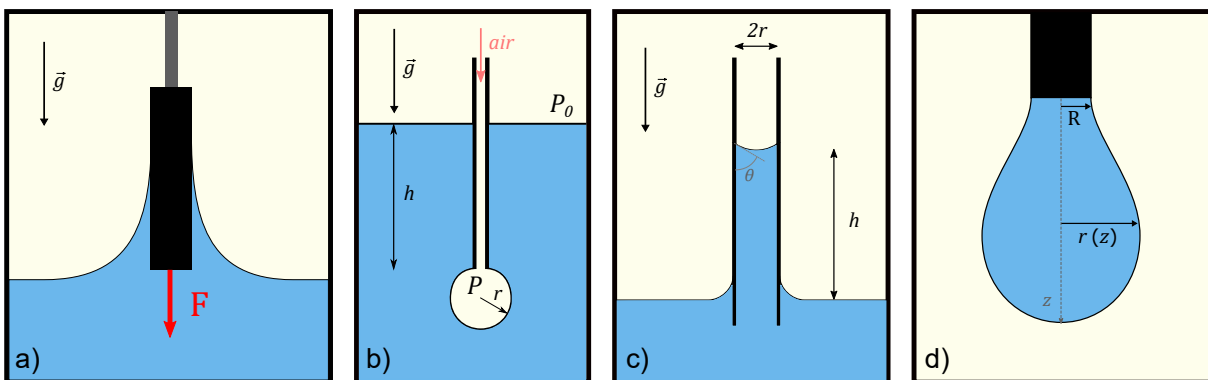


Figure IV.2 – Illustration de techniques de mesure de la tension de surface.
 a) méthode de Wilhelmy b) bulle immergée
 c) montée capillaire d) goutte pendante.

Dans ce mémoire de thèse, nous utiliserons plutôt la méthode de la goutte pendante, qui consiste à évaluer la forme que prend une goutte lorsqu'elle est suspendue à l'équilibre au bout d'un capillaire. Connaissant la courbure en tout point, l'équation de Laplace (équation IV.2) peut être résolue numériquement. La tension de surface est considérée comme un paramètre

libre à ajuster, et elle est donc déduite par méthode inverse. L'essentiel de la méthode consiste donc à ajuster le profil de la goutte par une courbe adaptée, en s'assurant de son équilibre.

1.2 MOUILLAGE

Lorsqu'une interface déformable entre en contact avec une troisième phase, on évoquera le mouillage de celle-ci. La phase la plus dense, appelée « substrat », peut prendre différentes formes. On peut définir le mouillage plus brièvement comme l'étude de l'étalement d'un liquide sur un substrat. Bien que le mouillage puisse être réalisé sur des substrats liquides, nous nous intéresserons ici aux substrats solides indéformables, qui présentent l'intérêt de simplifier la description du problème, et plus particulièrement à leur mouillage par un liquide en contact avec un gaz.

1.2.1 Loi d'Young-Dupré

En configuration statique, la manière dont les trois phases s'agencent le long de la ligne commune de contact (appelé « ligne triple » ou encore « ligne de contact », voire « point triple » lorsque l'on modélise une configuration en deux dimensions) est décrite par la loi d'Young-Dupré [99, 295]. Celle-ci établit l'équilibre des tensions et énergies de surface à partir de l'angle θ_e formé par le liquide sur le substrat, appelé *angle de contact statique*, *angle de contact à l'équilibre* ou *angle d'Young* :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_e \quad (\text{IV.10})$$

Elle est classiquement interprétée de manière géométrique, en raisonnant sur l'équilibre des forces par unité de longueur, projetées dans la direction de la surface du substrat (figure IV.3). On trouve également une démonstration thermodynamique, qui consiste à minimiser le travail des tensions de surface lors d'un déplacement infinitésimal de la ligne triple.

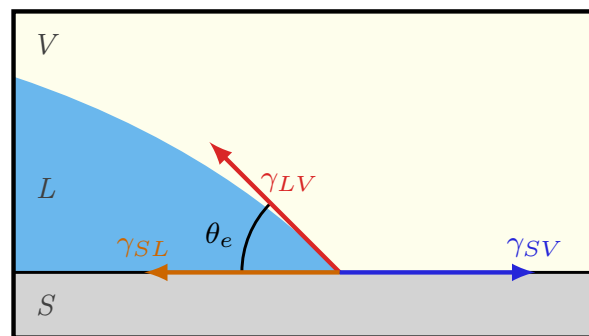


Figure IV.3 – Illustration de la loi d'Young-Dupré : un liquide L forme un angle de contact θ_e sur un substrat S, en présence d'une phase de vapeur V.

On distingue en général deux cas spécifiques selon les interactions entre les phases :

- Si les tensions de surface ne permettent pas de définir le cosinus de l'angle de contact, on parle de mouillage total. On pose alors $\theta_e = 0$, et le liquide s'étalera indéfiniment jusqu'à ce qu'un film d'épaisseur constante recouvre le substrat.
- Si l'angle de contact vaut entre 0 et 180°, on dit que le mouillage est partiel. Pour $\theta < 90^\circ$ le liquide est dit mouillant ou partiellement mouillant, et le substrat hydrophile. Lorsque $\theta > 90^\circ$ on considère généralement le liquide comme non mouillant, et le substrat est dit hydrophobe.

Une formulation plus générale de la loi d'Young-Dupré, appelée loi de Neumann, permet également de décrire les situations dans lesquelles le substrat est déformable. Si nous ne l'utiliserons pas dans le cas présent, elle peut devenir nécessaire lorsque l'on s'intéresse à des solides mous, et permet d'étudier certains phénomènes particuliers comme l'effet Shuttleworth [9]. En réalité, la composante tangentielle de la force exercée par l'interface liquide/gaz est bel et bien présente dans tous les cas [173], mais la déformation engendrée est souvent non mesurable sur les substrats rigides et donc probablement négligeable. Rappelons tout de même que la situation décrite par la loi d'Young-Dupré est fortement idéalisée, puisqu'elle ne tient aucunement compte de variations locales des tensions de surface, ou encore des hétérogénéités physiques et chimiques du substrat.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons particulièrement à l'angle de contact, grandeur qui présente un fort intérêt dans le cas de l'imprégnation des milieux poreux. Il intervient en effet dans toute interaction entre une interface déformable et un solide, et régit l'action des forces capillaires : selon la valeur de θ , leur travail peut en effet être positif ou négatif, selon un ensemble continu de valeurs possibles. Nous allons voir que l'angle de contact peut prendre une définition parfois floue, et que sa détermination reste controversée, en particulier lorsque la ligne triple est en mouvement.

1.2.2 Angles de contact

Nous évoquons ici les angles de contact en utilisant le pluriel de façon délibérée. En effet, l'expérience a montré que l'angle de contact peut prendre des valeurs très différentes en fonction de la situation considérée. On n'observera pas le même angle de contact selon la vitesse de la ligne triple, l'état de surface du substrat ou son comportement mécanique.

La notion d'angle de contact dépend également de l'échelle considérée. Les forces qui régissent la forme de l'interface diffèrent fortement selon la distance au point triple. Alors que les forces intermoléculaires dominent aux courtes distances, que l'on décrira plutôt par les concepts de la physique statistique, les échelles auxquelles on effectue typiquement la mesure des angles de contact sont décrites par le cadre des milieux continus. L'interface y est alors assimilée à une frontière abrupte, et les interactions entre molécules sont regroupées dans des concepts macroscopiques comme la viscosité. Une vision thermodynamique peut également être adoptée pour des descriptions à une échelle intermédiaire.

Il devient finalement très délicat d'unifier les descriptions d'un angle de contact selon les différents points de vue. On comprendra également que toute tentative de détermination d'un angle de contact nécessite de tenir compte d'un ensemble de mécanismes qui peuvent l'influencer. Nous allons ici rappeler certains aspects essentiels qui peuvent jouer un rôle important dans le mouillage.

1.2.2.1 Hystérèse

Pour une ligne de contact immobile, l'angle de contact peut varier continûment entre deux valeurs extrêmes. Lorsqu'une goutte adhère à une surface verticale, comme par exemple une gouttelette de pluie sur une fenêtre, les forces capillaires peuvent la maintenir en équilibre. Afin de compenser le poids de la goutte, l'angle de contact varie le long de la ligne de contact, prenant des valeurs maximale et minimale lorsque la goutte commence à se mouvoir. La ligne de contact qui va avancer (c'est à dire que le liquide va recouvrir une surface sèche) correspond à un angle de contact statique d'avancée θ_a , et celle qui va reculer à un angle de contact statique de reculée θ_r , avec $\theta_a \leq \theta_r$ (figure IV.4). La grandeur $\theta_a - \theta_r$ est appelée hystérèse de l'angle de contact, et peut être reliée à la présence d'irrégularités sur la surface du solide [223].

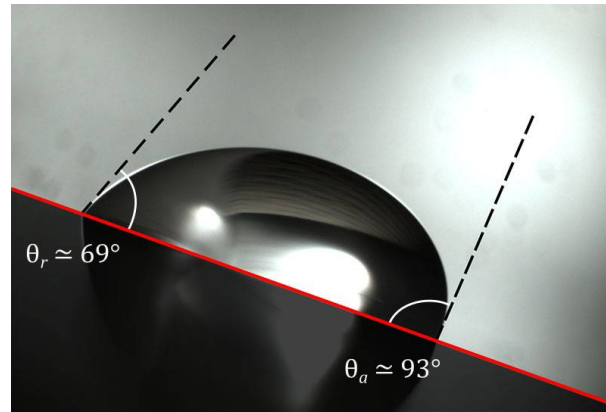


Figure IV.4 – Angles de contact statiques d'avancée θ_a et de recul θ_r d'une goutte d'eau sur un substrat de PMMA rugueux.

1.2.2.2 Influence de l'hétérogénéité du substrat

Nous avons vu que l'hétérogénéité du substrat peut modifier localement l'équilibre des forces sur la ligne triple et générer une hystérèse. Cette modification de la mouillabilité est expliquée par le blocage de la ligne de contact sur les défauts de la surface, et se traduit par un changement de l'angle de contact d'équilibre. Nous exposerons deux modèles souvent cités dans la littérature [31], représentant deux mécanismes et situations différentes (figure IV.5).

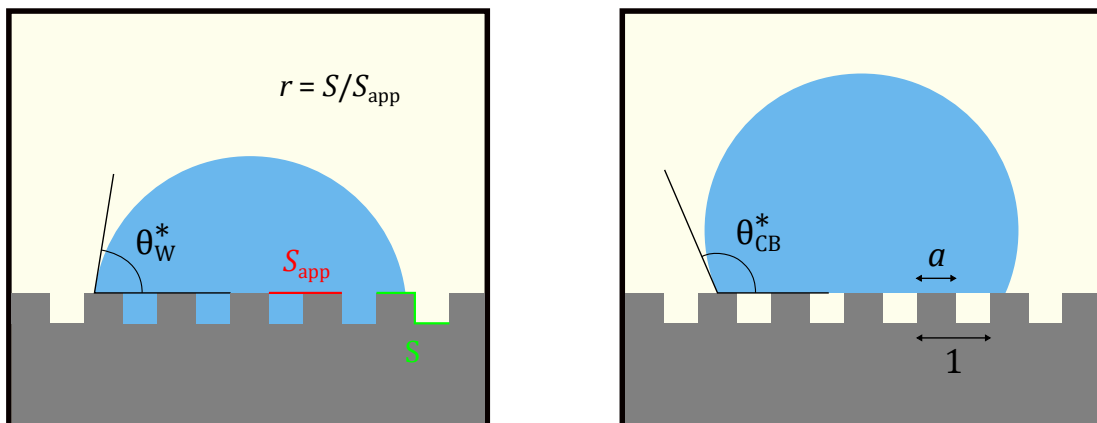


Figure IV.5 – Etats de Wenzel (gauche) et de Cassie-Baxter (droite).

Le modèle de Wenzel [287] établit une relation entre la rugosité r_W de la surface et l'angle de contact θ_W^* :

$$\cos \theta_W^* = r_W \cos \theta_e \quad (\text{IV.11})$$

La rugosité r_W représente une hétérogénéité physique, définie comme le rapport entre l'aire réelle de la surface du substrat et son aire apparente. Dans l'état de Wenzel, le liquide doit remplir entièrement les rugosités du substrat, ce qui n'est en pratique pas observé dans toutes les situations. Ce modèle prédit une accentuation du caractère hydrophile ou hydrophobe du substrat en présence de rugosité.

Le modèle de Cassie-Baxter [66] permet de représenter des hétérogénéités physiques ou chimiques, en faisant intervenir un taux de recouvrement a du substrat par une espèce différente. Il est souvent utilisé pour représenter une hétérogénéité chimique d'origine physique : lorsque des poches de gaz sont piégées entre le liquide et le substrat (« état fakir »), on prendra en

compte la contribution supplémentaire des interfaces liquide-gaz en les associant à un angle de contact de 180° ($\cos \theta_e = -1$) :

$$\cos \theta_{CB}^* = a(\cos \theta_e + 1) - 1 \quad (\text{IV.12})$$

L'état fakir peut donner lieu à des situations extrêmes de très faible mouillabilité, on évoque alors une superhydrophobicité. Dans cet état, le liquide se meut facilement sur les surfaces, rendant son évacuation plus aisée. On peut rencontrer ces comportements dans de nombreux systèmes biologiques, comme les plumes de canard qui l'exploitent pour garder l'animal sec.

1.2.2.3 Cas dynamique

Lorsque la ligne de contact est en mouvement, on évoque un angle de contact dynamique θ , qui dévie de ses valeurs en situation statique. Quand le liquide avance (la ligne triple se déplace vers des zones sèches), l'angle de contact prend une valeur supérieure à θ_a . Lorsqu'il recule (la ligne triple se déplace vers des zones déjà recouvertes par le liquide), l'angle de contact prend une valeur inférieure à θ_r . Cette déviation est accompagnée de l'apparition d'une force au niveau de la ligne triple, appelée la force d'Young non-compensée f_Y :

$$f_Y = \gamma(\cos \theta - \cos \theta_e) \quad (\text{IV.13})$$

L'implication de forces supplémentaires dans l'équilibre de la ligne triple (forces visqueuses) rend le cas dynamique plus complexe à traiter. Bien qu'ayant été l'objet de nombreuses études, la prédiction d'un angle de contact dynamique reste difficile et l'influence exacte des mécanismes impliqués est encore mal comprise. Alors que les basses vitesses semblent favoriser les phénomènes d'activation thermique dans la ligne triple, les forces visqueuses prennent progressivement de l'importance dans le volume avec l'augmentation de la vitesse. Celles-ci impliquent des échelles de distance plus importantes, et font appel à une description par la mécanique des milieux continus. Il y a donc une frontière relativement floue entre les mécanismes dominants et les outils utilisés pour les décrire.

Nous exposerons ce problème de manière plus détaillée dans la suite de ce chapitre, en commençant par explorer certains modèles de mouillage dynamique. Nous l'étudierons ensuite expérimentalement par le biais d'un système modèle, qui nous permettra d'étudier certains paramètres régissant l'étalement de liquides polymères thermoplastiques. Ce système nous permettra d'évaluer un modèle numérique représentant les expériences.

1.2.2.4 Effets d'échelle

De nombreux auteurs ont relevé un problème important lié à la détermination d'un angle de contact dynamique : sa valeur dépend de l'échelle considérée. Les vitesses élevées activent la dissipation visqueuse, qui s'accompagne d'une déformation importante de l'interface. Aux échelles hydrodynamiques, on observe d'ailleurs une dépendance logarithmique de la pente de l'interface à la distance de la ligne triple [79, 141, 175].

En général, les angles de contact mesurés expérimentalement sont des angles de contact *apparents*. En effet, faute de moyens expérimentaux appropriés, les échelles de longueur auxquelles on mesure les angles de contact sont au mieux de l'ordre du micromètre. La forme exacte de l'interface aux échelles moléculaires ne peut donc être que déduite de ces mesures, et n'est pas connue directement. Aux plus petites échelles, on accèdera aux angles de contact microscopiques θ_μ . Marchand [173] suppose qu'un tel angle se rapproche de la valeur donnée par la relation d'Young-Dupré, mais il n'est malgré tout pas exclu que θ_μ dépende également de la vitesse de la ligne triple.

Autour d'une ligne triple en mouvement, trois échelles distinctes sont généralement à prendre en compte (figure IV.6). Une région macroscopique (*outer region*), dont la longueur caractéristique est de l'ordre de la longueur capillaire ℓ_c , est décrite par les modèles hydrodynamiques. Une région microscopique (*inner region*), dont la longueur caractéristique ℓ_μ est de l'ordre du nanomètre, est le siège de perturbations microscopiques d'origine moléculaire [262]. Entre celles-ci, une région intermédiaire (*intermediate region*) est supposée être le siège d'une forte courbure de l'interface, et tient lieu de zone de transition entre les mécanismes microscopiques et macroscopiques. Son échelle caractéristique a été évaluée à $3CaR/\theta$ pour une goutte de rayon R [48].

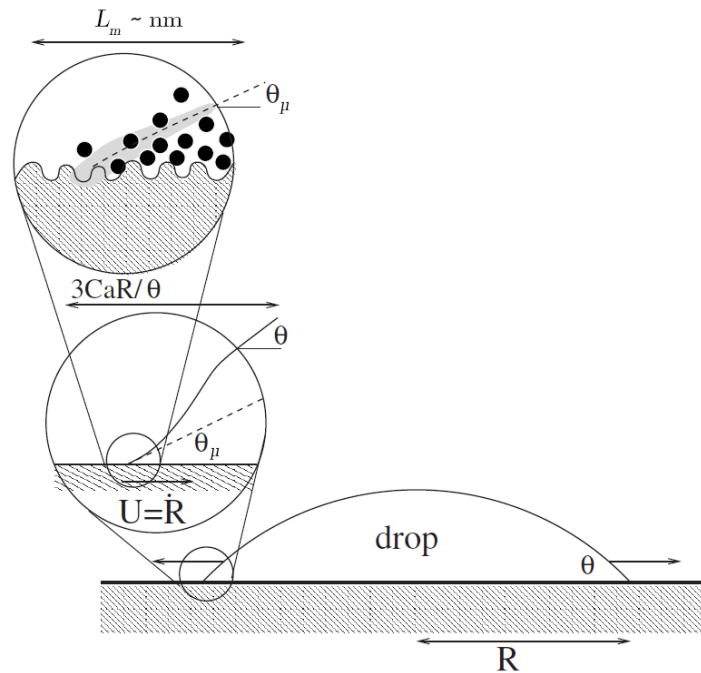


Figure IV.6 – Echelles d'observation d'un angle de contact dynamique [48].

La dynamique du mouillage est donc un problème physique multi-échelle, à la frontière de la physique des milieux continus, de la thermodynamique et de la physique statistique. Dans certaines situations, ce tableau peut être encore complexifié par d'autres processus, comme les transferts de chaleur. L'étude du mouillage nécessite donc de s'affranchir au possible des nombreuses variabilités potentielles.

1.2.3 Mesure des angles de contact

Divers dispositifs ont été imaginés afin de mesurer des angles de contact apparents. Ceux-ci se basent sur une des deux principales méthodes : les méthodes optiques et les méthodes mécaniques (figure IV.7).

Les méthodes optiques, plus intuitives, sont les plus utilisées. Elles consistent à mesurer un angle de contact par le biais d'une caméra ou d'un goniomètre, mais sont généralement d'une fiabilité moindre. Les images du coin de liquide sont analysées en extrapolant le profil de l'interface jusqu'au substrat par l'équation de Laplace, dont l'ajustement permet d'extraire un angle de contact. La mesure demande de grandes précautions, et peut aisément être entachée par des biais expérimentaux.

Les méthodes mécaniques consistent à mesurer la force exercée par la ligne de contact. La méthode de Wilhelmy par exemple fait appel à un substrat plan que l'on suspend à une

microbalance. Tout en suivant la masse mesurée par la microbalance, un bain de liquide est ensuite élevé à une vitesse constante contrôlée (on obtient alors un angle dynamique à l'avancée), jusqu'à l'immersion du substrat à une profondeur voulue. L'angle dynamique en reculée peut également être mesuré lors de l'abaissement du bain. A partir de la masse obtenue, un raisonnement sur l'équilibre des forces permet d'extraire l'angle de contact dynamique correspondant.

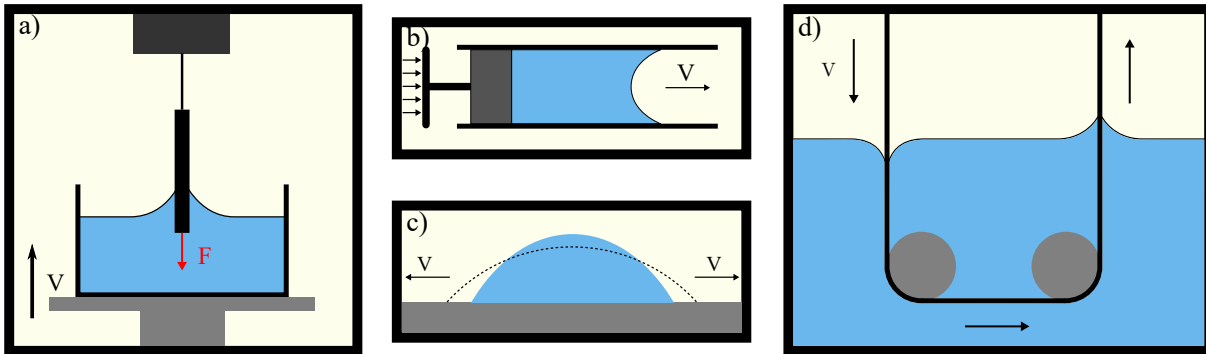


Figure IV.7 – Quelques méthodes de mesure d'angle de contact dynamique. a) méthode de Wilhelmy. b) tube capillaire. c) étalement de goutte. d) défilement de bande.

Parmi les dispositifs de mesure optique utilisés, l'étalement d'une goutte est l'un des plus faciles à mettre en œuvre. Une gouttelette formée à l'aide d'une seringue est déposée sur un substrat, et on suit l'évolution de son profil. Cette méthode ne permet pas de maîtriser la vitesse de la ligne triple, qui suit une dynamique spontanée.

Les premières études de la dynamique du mouillage avaient souvent recours à un dispositif comprenant un tube et un piston. Après avoir partiellement rempli le tube de liquide, le piston est poussé à une vitesse contrôlée, et le ménisque formé par le liquide peut être observé afin d'en extraire l'angle. Si cela permet une bonne maîtrise de la vitesse du liquide, ce système est limité par les matériaux pouvant constituer le tube, qui doit être transparent. Les études présentes dans la littérature sont généralement effectuées avec un tube de verre.

On trouve parfois également des mesures effectuées par le défilement d'une bande ou d'un filament [137]. Un substrat continu est guidé dans une cuve remplie de liquide, et mis en mouvement à vitesse constante par un moteur. Les ménisques formés à son entrée et à sa sortie du bain sont ensuite photographiés afin de mesurer les angles de contact correspondants. Une grande gamme de vitesse peut être explorée, et de nombreuses mesures effectuées, mais un substrat continu est nécessaire.

D'autres systèmes moins communs peuvent également être rencontrés, comme l'utilisation d'un cylindre en rotation à demi immergé [289], le dépôt d'un rideau de liquide (*curtain coating*) [167] ou la méthode du pont capillaire [84].

MODÈLES DE MOUILLAGE DYNAMIQUE

Le fait que la mise en mouvement de la ligne triple s'accompagne d'une variation de l'angle de contact est documenté depuis longtemps dans la littérature. Au début du XX^{ème} siècle, les premières études s'intéressant à l'écoulement autour d'une ligne de contact en mouvement prédisaient un mouvement de liquide « en chenillette » (*rolling motion*) [288, 293]. Cette hypothèse était plus tard confirmée par l'expérience [102, 236], en observant le mouvement d'un colorant injecté dans le liquide. Alors que l'étude de la dynamique du mouillage se répandait parmi les expérimentateurs [110], des modèles théoriques commençaient à voir le jour. Après de premières approches hydrodynamiques [112], le développement d'un modèle à l'échelle microscopique [40] venait enrichir la vision du problème.

Les travaux d'Hoffman [134] sont souvent cités comme pionniers dans l'étude de la dynamique du mouillage. A l'aide d'un piston poussant des liquides newtoniens dans un tube de verre, celui-ci mesure des angles de contact dynamiques à différentes vitesses. Il montre qu'une courbe maîtresse semble décrire l'évolution des angles de contact dynamiques en fonction du nombre capillaire Ca (figure IV.8). Il s'agit d'un nombre adimensionnel comparant les forces visqueuses et capillaires, via la vitesse de la ligne triple V , la viscosité du liquide η et la tension de surface γ :

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma} \quad (\text{IV.14})$$

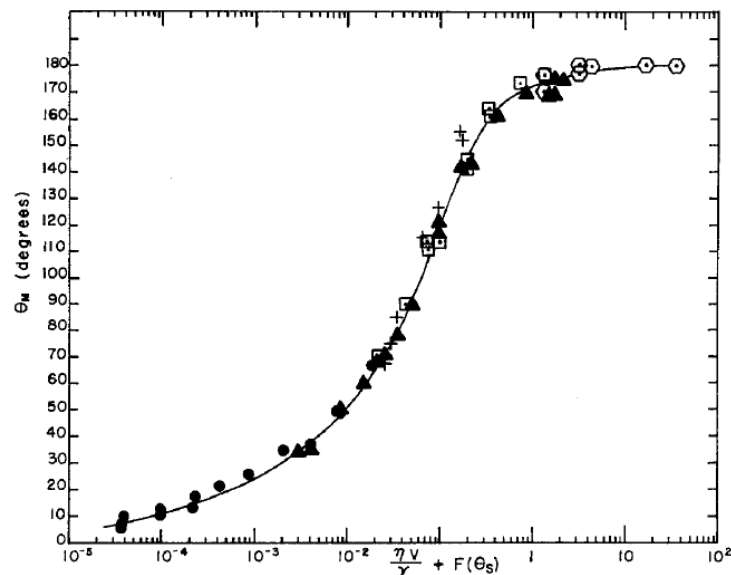


Figure IV.8 – Expériences d'Hoffman : une courbe maîtresse relie les angles de contact dynamiques au nombre capillaire, avec une correction tenant compte de l'angle de contact statique [134].

Nous verrons ici quelques modèles parmi les plus utilisés pour décrire la dynamique d'un angle de contact, en les regroupant par familles. Ils seront ensuite analysés par confrontation à des données expérimentales, afin de sélectionner les modèles les plus pertinents.

2.1 MODÈLES HYDRODYNAMIQUES (HD)

Une des premières approches du mouillage dynamique consiste à considérer l'écoulement comme un problème mécanique, abordé par le biais de la dynamique des fluides. Les modèles hydrodynamiques décrivent l'évolution de l'angle de contact (et donc de la géométrie d'un ménisque) en fonction de la vitesse de la ligne triple, sous l'influence de la dissipation visqueuse dans le volume. L'un des premiers modèles, donné par Friz [112], décrit l'évolution de l'angle de contact d'un système totalement mouillant par :

$$\tan \theta = 3.4 \text{Ca}^{1/3} \quad (\text{IV.15})$$

Les modèles sont généralement basés sur la description d'un écoulement dans un ménisque de liquide, dont le profil est assimilé à un triangle. Huh et Scriven [136] montrent qu'un tel système entraîne une divergence des contraintes visqueuses au point de rencontre des trois phases [136]. Ce « paradoxe de la ligne triple » constitue l'un des principaux freins à la modélisation du problème. Une deuxième problématique vient de la disparité des échelles dans le ménisque (figure IV.9). Nous avons en effet vu que les mesures d'angles de contact donnent des informations sur une configuration mésoscopique ; à l'échelle microscopique, la forme de l'interface n'est cependant pas connue ni directement mesurable.

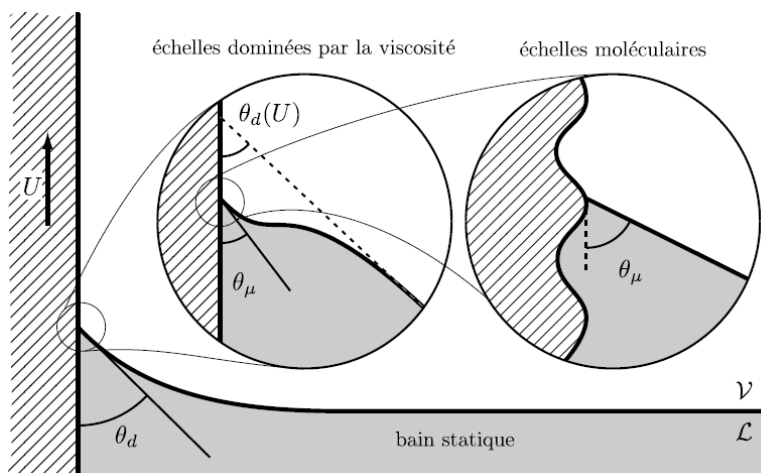


Figure IV.9 – Séparation des échelles dans un ménisque, d'après Marchand [173]

La plupart des modèles hydrodynamiques se contentent donc d'imposer l'angle de contact microscopique comme une condition aux limites, et décrivent l'écoulement en le séparant sur plusieurs échelles. Ces solutions sont ensuite raccordées, et une hypothèse supplémentaire est utilisée pour lever le paradoxe de la ligne triple. Différentes stratégies ont été explorées en ce sens : échelle de coupure, glissement du fluide, interface diffuse, effet de la rugosité, apparition d'un film précurseur, évaporation et condensation, ou encore rhéologie du liquide [48, 87, 165, 252, 279].

2.1.1 Modèle de Tanner-de Gennes

Afin d'explicitier la démarche suivie par les modèles hydrodynamiques, de Gennes [90] donne l'exemple simple d'un ménisque à l'interface plane, pour un angle de contact faible

(figure IV.10). En intégrant la dissipation visqueuse avec $dV/dz \approx V/\theta x$, on retrouve la divergence qui constitue le paradoxe de la ligne triple :

$$T\dot{S} = \frac{3\eta V^2}{\theta} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \quad (\text{IV.16})$$

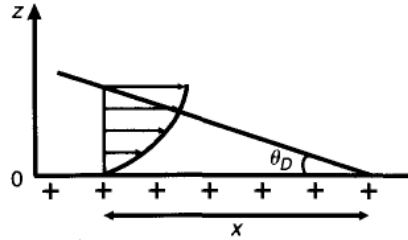


Figure IV.10 – Schématisation d'un champ de vitesse dans un ménisque. Le cas limite des petits angles permet d'approximer une loi de mouillage dynamique.

De Gennes propose de limiter les bornes de l'intégration entre une longueur maximale ℓ_M , correspondant à la taille du ménisque et donc proche de la longueur capillaire, et une longueur microscopique ℓ_μ . Un terme lié aux échelles du système apparaît alors dans la dissipation :

$$\Gamma = \ln\left(\frac{\ell_M}{\ell_\mu}\right) \quad (\text{IV.17})$$

ℓ_μ peut être reliée, suivant le modèle choisi, à la dimension des molécules constituant le liquide, à une longueur de glissement, à l'épaisseur de l'interface liquide-gaz, ou encore être identifiée par tout autre mécanisme microscopique qui est considéré. Compte tenu des valeurs attendues (ℓ_μ de l'ordre du nanomètre, voire du micromètre pour les longueurs de glissement), le terme Γ devrait prendre des valeurs inférieures à 17.

La dissipation visqueuse permet finalement d'établir une relation entre l'angle de contact dynamique et la vitesse de la ligne triple dans la limite des petits angles, donnant la loi de Tanner-de Gennes :

$$\theta(\theta^2 - \theta_e^2) = \frac{6\eta\Gamma}{\gamma} V = 6\Gamma Ca \quad (\text{IV.18})$$

Cette approche relativement simple donne déjà une assez bonne estimation du comportement de l'angle de contact dynamique, comme l'a démontré Hoffman [134].

2.1.2 Modèles de Voinov et de Cox

Dans un cas plus général tenant compte de la forme de l'interface, le traitement d'un tel problème s'avère plus complexe, et passe par quelques hypothèses (faibles vitesses, substrats idéaux, approximation de lubrification). La forme de l'interface à proximité de la ligne triple, représentée par la hauteur du fluide $h(x)$, est donnée par une équation différentielle [252, 280] :

$$\frac{d^3h}{dx^3} = \frac{3Ca}{h^2} \quad (\text{IV.19})$$

Les conditions aux limites sur la forme de l'interface permettent de calculer des solutions asymptotiques dans les limites microscopique et macroscopique de l'écoulement. Ces solutions sont ensuite assemblées pour trouver une solution globale du problème. Voinov [279] propose

une solution pour un système liquide visqueux/gaz non-visqueux lorsque la pente s'annule à longue distance :

$$\int_{\theta_m}^{\theta} \left(\frac{\beta}{\sin \beta} - \cos \beta \right) d\beta = 2\Gamma Ca \quad (\text{IV.20})$$

Faute de solution analytique, il propose une approximation pour les petits et les grands angles :

$$\theta^3(x) = \theta_\mu^3 + 9\Gamma Ca \quad \theta < 3\pi/4 \quad (\text{IV.21a})$$

$$\pi - \theta \approx \exp(2\Gamma Ca/\pi) \quad \theta \rightarrow \pi \quad (\text{IV.21b})$$

L'angle de contact dynamique est ici un angle *apparent* puisqu'il dépend de l'échelle à laquelle il est évalué. De plus, il dépend explicitement d'un angle de contact microscopique θ_μ dont la valeur reste a priori inconnue. Par un raisonnement similaire, Cox [87] généralise cette approche aux cas impliquant deux fluides visqueux, et en considérant un glissement dans la zone microscopique, il trouve la relation :

$$g(\theta) = g(\theta_\mu) + \Gamma Ca + Ca \{ Q_i^*/f(\theta_\mu) - Q_o^*/f(\theta) \} + O(Ca^2) \quad (\text{IV.22a})$$

$$g(\theta, k) = \int_0^\theta \frac{dx}{f(\theta, k)} \quad (\text{IV.22b})$$

$$f(\theta, k) = \frac{2 \sin \theta \{ k^2(\theta^2 - \sin^2 \theta) + 2k[\theta(\pi - \theta) + \sin^2 \theta] + [(\pi - \theta)^2 - \sin^2 \theta] \}}{k(\theta^2 - \sin^2 \theta)[(\pi - \theta) + \sin \theta \cos \theta] + [(\pi - \theta)^2 - \sin^2 \theta](\theta - \sin \theta \cos \theta)} \quad (\text{IV.22c})$$

$$f(\theta, 0) = \frac{2 \sin \theta [(\pi - \theta)^2 - \sin^2 \theta]}{[(\pi - \theta)^2 - \sin^2 \theta](\theta - \sin \theta \cos \theta)} \quad (\text{IV.22d})$$

Où k est le rapport des viscosités du fluide déplacé et du fluide en mouvement. La fonction g n'est pas intégrable analytiquement, mais on peut montrer que pour tout $\theta < \frac{3\pi}{4}$ et $k < 10^{-3}$, $g(\theta) - \theta^3/9 < 0.01$ (figure IV.11). Les expressions $Q_i^*/f(\theta_\mu)$ et $Q_o^*/f(\theta)$ sont des termes d'ordre supérieur (Ca^1), issus de l'intégration des équations décrivant le profil de l'interface dans les zones microscopique (i pour *inner*) et macroscopique (o pour *outer*).

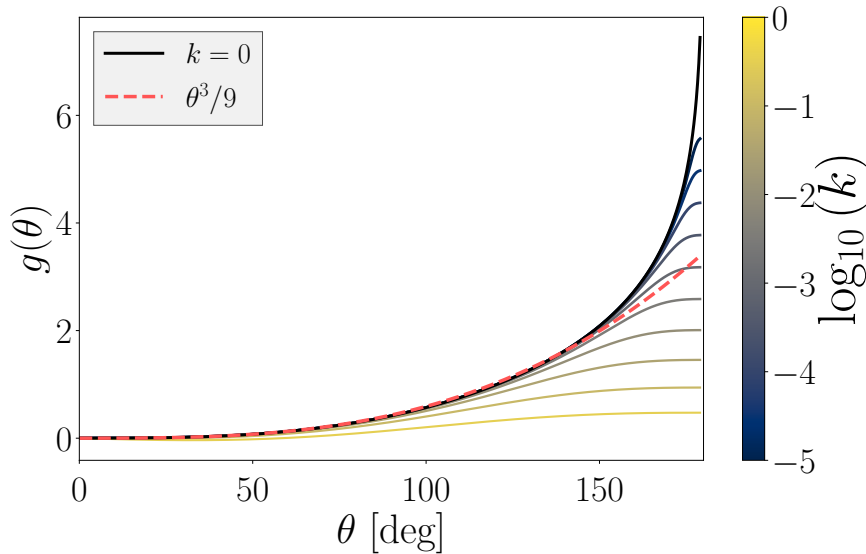


Figure IV.11 – Modèle de Cox pour différents rapports de viscosités k et approximation de Voinov.

La relation IV.21a est donc valide à l'ordre Ca^0 et généralisable à tout couple de fluides newtoniens de viscosités très disparates. Elle est souvent utilisée dans la littérature, et nommée relation de Cox-Voinov :

$$\theta^3 = \theta_\mu^3 + 9\Gamma Ca \quad (IV.23)$$

Des mesures expérimentales sur la dynamique du mouillage ont permis de remarquer que le modèle de Cox-Voinov semble modéliser correctement l'évolution des angles de contact dynamiques pour les hautes vitesses (Figure IV.12). Petrov, Sedev et Petrov [208] notent que les angles de contact ainsi estimés pour les basses vitesses de reculée sont significativement sous-évalués pour $Ca \lesssim 10^{-3}$. On s'attend donc, compte tenu de la symétrie du modèle, à sur-évaluer les angles de contact à l'avancée pour les basses vitesses.

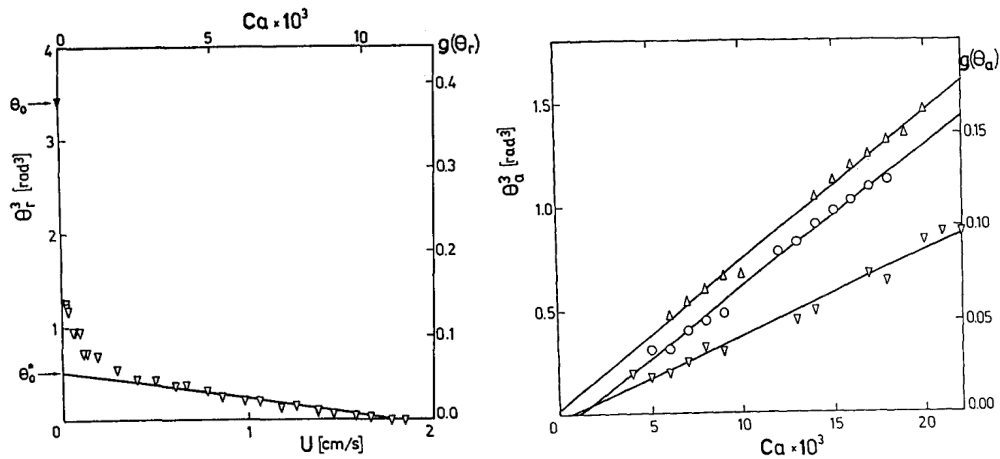


Figure IV.12 – Loi de Cox-Voinov pour un système eau-glycérol à la reculée sur un cylindre de verre siliconé (gauche) [208] et pour une huile silicone avançant sur du verre (droite) [194].
Remarquons la gamme de Ca de la figure de droite, qui reste acceptable pour un modèle HD.

Un ajustement des données expérimentales permet également d'obtenir la valeur de la longueur microscopique associée au modèle considéré (glissement, taille de molécule, etc.), en utilisant la définition de Γ (équation IV.17). Cela permet notamment de déceler les limites de validité du modèle dans certains cas, typiquement lorsque les valeurs de ℓ_μ n'ont pas de signification physique (sous l'angström).

Petrov et al. [206] remarquent, pour le mouillage d'un substrat en fluoropolymère par de l'éthanol et du méthanol, que les longueurs de glissement obtenues n'ont pas de signification physique (10^{-14} m et 10^{-18} m). Ils en concluent [206, 209] que la prise en compte des termes d'ordre Ca^1 dans l'équation IV.22 est nécessaire, bien que le calcul de ceux-ci semble délicat en pratique. Ils montrent également que l'hypothèse d'un angle de contact microscopique constant n'est pas réaliste.

Ces données motivent la recherche d'autres modèles pour une meilleure description de la dynamique de la ligne triple aux basses vitesses, et qui impliqueraient des mécanismes physiques ignorés par les modèles hydrodynamiques.

2.2 MODÈLES DE CINÉTIQUE MOLÉCULAIRE (MKT)

En parallèle de la modélisation hydrodynamique, la dynamique du mouillage a également été abordée comme un problème de physique statistique. Le déplacement de la ligne triple est

alors vu comme une succession d'adsorptions et de désorptions de molécules de liquide sur le substrat, associées à une dissipation par friction au niveau de la ligne triple.

2.2.1 Premiers modèles : relations de Blake et Haynes

Dès 1969, Blake et Haynes publient un premier modèle de cinétique moléculaire [40], où la vitesse de la ligne triple est exprimée comme le flux net de molécules de liquide. Ce flux dépend d'une distance moyenne de déplacements moléculaires λ , et de la fréquence de ces déplacements dans le sens de l'avancée K_+ et de la reculée K_- :

$$V = \lambda (K_+ - K_-) = \lambda \kappa_0 \quad (\text{IV.24})$$

Les auteurs utilisant la MKT considèrent généralement que pour un liquide *simple*, $1/\lambda \approx \sqrt{N}$ où N est la densité surfacique de sites réactifs du substrat [238]. Cette définition, qui part d'un argument physique sensé, reste cependant discutable, et sera évoquée plus précisément par la suite. Elle a d'ailleurs déjà été partiellement remise en cause par certains auteurs. Duvivier, Blake et De Coninck [103] expliquent ainsi que la direction du déplacement du liquide influe sur la densité de sites réactifs effective, puisque celle-ci n'est a priori pas isotrope. De même, la notion de *liquide simple* semble vague et sa limite reste à définir, a fortiori lorsque l'on s'intéresse à des polymères. La fréquence des déplacements moléculaires est quant à elle liée à l'énergie libre d'activation ΔG_0 :

$$\kappa_0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{k_B T}\right) \quad (\text{IV.25})$$

où h est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et T la température du liquide. Dans le cas d'une ligne triple en déplacement, la force d'Young non compensée $f_Y = \gamma(\cos \theta - \cos \theta_e)$ modifie les valeurs de K_- et K_+ . Une molécule de la ligne triple peut être représentée comme étant piégée dans un puits de potentiel généré par les molécules environnantes. La barrière énergétique de ce puits est proportionnelle à K_- ou K_+ . La molécule a donc une probabilité de déplacement anisotrope, dépendant de f_Y et donc de l'angle de contact dynamique : elle ira plus probablement dans le sens du déplacement global de la ligne triple.

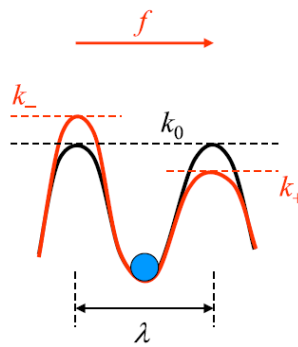


Figure IV.13 – Puits de potentiel autour d'une molécule adsorbée [238].

En raisonnant sur le travail de la force d'Young non compensée $W = \lambda f_Y / 2$ et les relations présentées précédemment, on peut établir une relation entre la vitesse de la ligne triple et l'angle de contact dynamique :

$$V = 2\kappa_0 \lambda \sinh\left[\frac{\gamma \lambda^2}{2k_B T} (\cos \theta_e - \cos \theta)\right] \quad (\text{IV.26a})$$

$$\cos \theta = \cos \theta_e - \frac{2k_B T}{\gamma \lambda^2} \sinh^{-1}\left(\frac{V}{2\kappa_0 \lambda}\right) \quad (\text{IV.26b})$$

LINÉARISATION

Pour de faibles vitesses, l'équation IV.26 peut être linéarisée en :

$$\gamma(\cos \theta_e - \cos \theta) = \frac{k_B T}{\kappa_0 \lambda^3} V = \mu V \quad (\text{IV.27})$$

On voit apparaître un coefficient de friction μ , homogène à une viscosité dynamique, comme simple coefficient de proportionnalité entre la force d'Young non-compensée et la vitesse de la ligne triple (figure IV.14a).

De la même manière que pour le modèle de Cox-Voinov, Petrov, Sedev et Petrov [208] ont évalué la pertinence de ce modèle de cinétique moléculaire. En mesurant l'angle de contact d'un mélange eau-glycérol sur un cylindre de verre siliconé, ils montrent que le modèle décrit correctement la tendance pour les basses vitesses (Figure IV.14b).

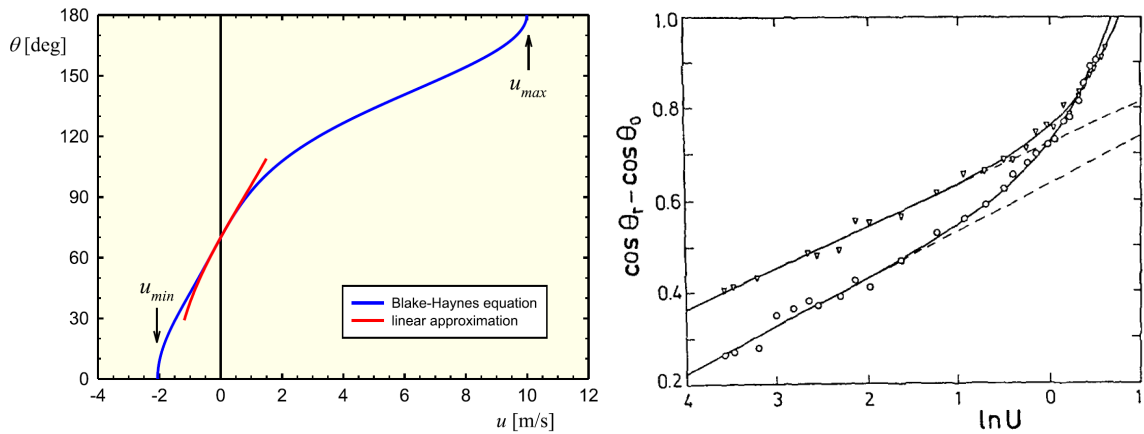


Figure IV.14 – a) équations IV.26 et IV.27 pour un système PET – eau, avec $\lambda = 0.5$ nm et $\kappa_0 = 1$ GHz [238].
 b) ajustement du modèle MKT (lignes pointillées) pour un système eau-glycérol à la reculée sur deux cylindres de verre siliconé [208]

Cette observation doit toutefois être prise avec précaution. D'autres auteurs ont en effet observé une tendance opposée (figure IV.15), qui semble en fait liée au mode d'étalement du liquide. Le mouillage forcé donne lieu au comportement relevé précédemment, avec une dissipation surtout causée par la friction de la ligne triple pour les faibles vitesses, et par la viscosité aux vitesses élevées. L'étalement spontané du liquide présente une tendance inverse.

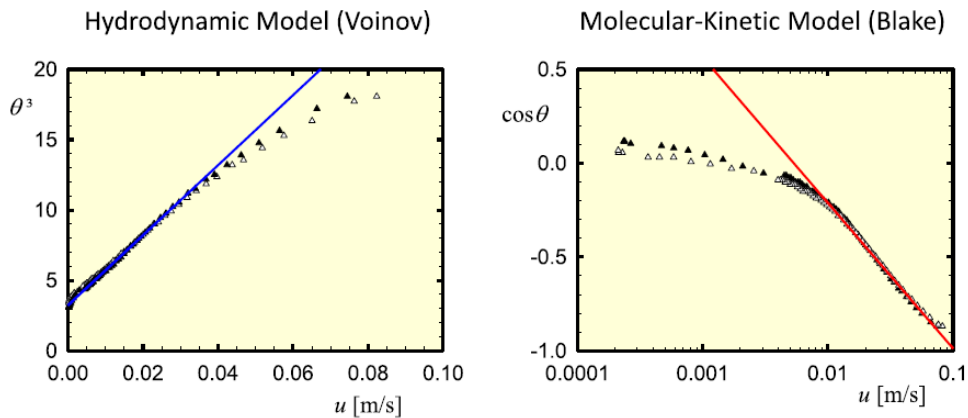


Figure IV.15 – Domaines d'application des modèles HD et MKT observés par Paneru et al. [199].

2.2.2 Prise en compte de la viscosité d'Eyring

Dans une première modification de la MKT, Blake [37] prend en compte la contribution de la viscosité du liquide sur l'énergie d'activation, en utilisant l'expression d'Eyring pour la viscosité $\eta = (h/v_m) \exp(\Delta G_\eta/k_B T)$. La barrière énergétique associée à l'expression de la fréquence de déplacement moléculaire est divisée en une contribution surfacique ΔG_S et une contribution visqueuse ΔG_η . Cette fréquence est alors exprimée comme :

$$\kappa_0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_\eta + \Delta G_S}{k_B T}\right) = \frac{h\kappa}{\eta v_m} \quad (\text{IV.28})$$

où v_m est le volume élémentaire du liquide (*unit of flow*). La relation IV.26 devient alors :

$$V = \frac{2h\kappa\lambda}{\eta v_m} \sinh\left[\frac{\gamma\lambda^2}{2k_B T} (\cos\theta_e - \cos\theta)\right] \quad (\text{IV.29a})$$

$$\cos\theta = \cos\theta_e - \frac{2k_B T}{\gamma\lambda^2} \sinh^{-1}\left(\frac{V\eta v_m}{2h\kappa\lambda}\right) \quad (\text{IV.29b})$$

La relation IV.29a peut également être linéarisée pour les petits angles :

$$\gamma(\cos\theta_e - \cos\theta) = \frac{\eta v_m k_B T}{h\kappa\lambda^3} V = \frac{\eta v_m}{h} \mu V \quad (\text{IV.30})$$

On retrouve le coefficient de friction μ de la MKT linéarisée (IV.27), modifié par la prise en compte de la nouvelle expression pour la viscosité. Il est intéressant de remarquer qu'en général, les paramètres λ^3 et v_m présentent des valeurs proches. Le paramètre λ^2 est souvent assimilé à la densité surfacique de site réactifs du substrat, et λ à la distance effective moyenne entre deux sites réactifs. Poser $v_m = \lambda^3$ semble dès lors constituer une approximation relativement raisonnable, qui sera discutée par la suite.

Suivant les systèmes considérés, v_m peut prendre des formes différentes. Dans le cas de liquides simples, l'élément constitutif de base est une molécule de liquide. Cela peut être très différent dans le cas de polymères, et il devient difficile de définir la signification de v_m lorsque les chaînes sont enchevêtrées.

Notons enfin que la prise en compte de la viscosité dans ce modèle de MKT est partielle. Son influence n'est en effet évaluée qu'au niveau de la ligne triple, et la dissipation visqueuse dans le volume est négligée : la courbure de l'interface à l'échelle macroscopique est donc ignorée. La MKT décrit donc par essence un angle de contact microscopique.

2.2.3 Prise en compte de l'énergie d'adhésion

Plus récemment [39], il a été suggéré que le terme surfacique de l'énergie libre d'activation ΔG_S correspond au travail d'adhésion par molécule $W_a = \gamma\lambda^2(1 + \cos\theta_e)$. Géométriquement, les forces liées d'adhésion et de mouillage agissent dans des directions différentes (figure IV.16). L'équation IV.29a peut alors être modifiée en corrigeant le terme ΔG_S de la barrière énergétique :

$$V = 2\frac{k_B T}{\eta v_m} \lambda \exp\left[\frac{-\gamma\lambda^2(1 + \cos\theta_e)}{k_B T}\right] \sinh\left[\frac{\gamma\lambda^2(\cos\theta_e - \cos\theta)}{2k_B T}\right] \quad (\text{IV.31a})$$

$$\cos\theta = \cos\theta_e - \frac{2k_B T}{\gamma\lambda^2} \sinh^{-1}\left[\frac{\eta v_m}{2k_B T \lambda} V e^{\frac{\gamma\lambda^2}{k_B T}(1 + \cos\theta_e)}\right] \quad (\text{IV.31b})$$

Cette dernière relation s'avère particulièrement intéressante, puisque le modèle présente un seul paramètre libre non mesurable λ , contrairement aux développements précédents

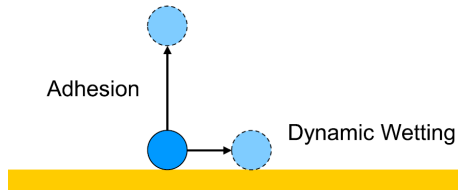


Figure IV.16 – Représentation des énergies de mouillage et d’adhésion à l’avancée d’une ligne triple [238].

nécessitant également une fréquence de déplacement κ . Les études expérimentales de la dynamique du mouillage tendent à justifier cette approche en montrant que les paramètres λ et κ sont fortement corrélés [103, 239] (Figure IV.17).

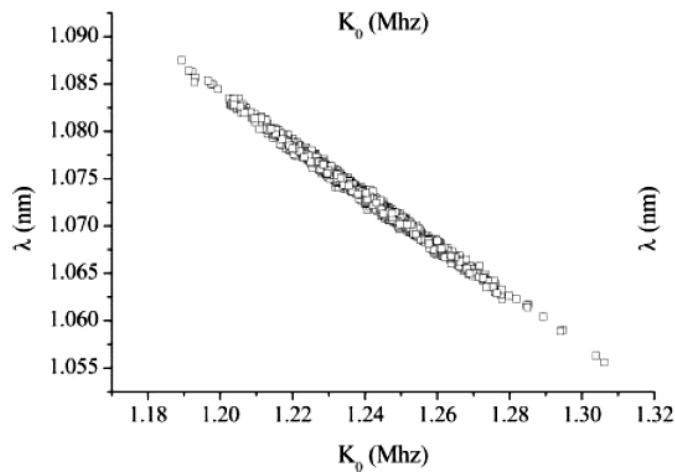


Figure IV.17 – Corrélation entre κ et λ pour un système DBP - Estar [239]

Dans l’équation IV.31b, le volume moléculaire v_m peut être remplacé par λ^3 , simplification que l’on peut retrouver chez certains auteurs [238]. Si les valeurs de ces deux grandeurs sont censées être proches de par leur origine physique, Duvivier, Blake et De Coninck [103] montrent qu’elles présentent tout de même une différence notable – le rapport v_m/λ^3 évolue entre 0.1 et 2 pour les systèmes étudiés, avec une moyenne de 0.57. Ce rapport v_m/λ^3 peut être retrouvé en exprimant le coefficient de friction μ (équation IV.27) dans la forme linéarisée du modèle IV.31a, ce qui donne :

$$\ln\left(\frac{\mu}{\eta}\right) = \ln\left(\frac{v_m}{\lambda^3}\right) + \frac{W_a \lambda^2}{k_B T} \quad (\text{IV.32})$$

On peut se convaincre qu’une certaine gamme de valeurs est possible pour ce rapport, en fonction de la distribution des sites réactifs et de la portée des forces exercées par les molécules de fluide. L’hypothèse selon laquelle les molécules du liquide s’adsorbent sur chacun des sites réactifs qu’elles rencontrent est également discutable.

Cela pose finalement la question de la signification physique du paramètre λ , qui est parfois interprété comme une distance entre les sites réactifs des molécules du liquide, ou du substrat. Dans cette ultime variante de la MKT, λ semble plutôt correspondre à la distance moyenne (au sens statistique) parcourue par les molécules de fluide. La vitesse de la ligne triple est liée au flux net, comme dans la première version de la théorie. Cependant, ce flux ne dépend maintenant que de λ . Il est dès lors possible que λ varie ici de façon continue, et diffère des valeurs prédites par la théorie initiale.

2.2.4 Forme générale

Les expressions données pour les diverses variantes de la MKT peuvent être simplifiées et regroupées en une expression unique [207] :

$$\cos \theta = \cos \theta_e - \Lambda \sinh^{-1} \left(\frac{Ca}{C_B} \right) \quad (\text{IV.33})$$

Ici $\Lambda = 2k_B T / (\gamma \lambda^2)$ est un rapport entre les énergies thermique et capillaire. C_B dépend des caractéristiques du liquide et a été dénommée « constante de Blake » par Petrov et al. [207]. L'importance du terme Λ fait ressortir le fondement du modèle de MKT, qui décrit la dynamique du mouillage comme un processus activé thermiquement. La valeur de C_B dépend de la version du modèle considérée (tableau IV.1).

Modèle	$C_B (\lambda, \kappa)$	$C_B (\Lambda, \lambda, \kappa)$	nb. paramètres
base	$\frac{2\kappa_0 \lambda \eta}{\gamma}$	$\lambda^3 \frac{\eta \kappa_0}{k_B T} \Lambda$	2
viscosité	$\frac{2\kappa \lambda h}{\gamma v_m}$	$\frac{\lambda^3}{v_m} \frac{h \kappa}{k_B T} \Lambda$	2
adhésion	$\frac{2k_B T \lambda}{\gamma v_m} e^{\frac{\gamma \lambda^2}{k_B T} (1 + \cos \theta_e)}$	$\frac{\lambda^3}{v_m} \Lambda e^{2(1 + \cos \theta_e) / \Lambda}$	1

Tableau IV.1 – Expressions pour la constante de Blake pour différents modèles de la MKT.

Il apparaît que la prise en compte de la viscosité revient à poser $\eta = h/v_m$. L'utilisation du terme Λ fait ressortir l'influence du rapport λ^3/v_m . La connaissance de v_m peut donc éclairer sur la nature exacte du terme λ et vice-versa.

2.3 MODÈLES COMBINÉS

Les deux familles de modèles présentés, HD et MKT, ont été établies à partir de mécanismes différents. Malgré leur description satisfaisante du mouillage dynamique dans certaines gammes de paramètres, la différence entre leurs domaines de validité a poussé au développement d'une famille de modèles hybrides. Ceux-ci, appelés *modèles combinés*, tirent parti de la MKT et de la théorie HD pour établir une prédiction sensée être valide pour une plus grande variété de situations.

Brochard-Wyart et de Gennes [56] livrent une analyse critique entre HD et MKT, et établissent une première estimation de leurs importances relatives en calculant la dissipation associée à chaque modèle. En postulant que ces deux mécanismes doivent entrer en jeu simultanément, ils additionnent leurs contributions respectives à la dissipation totale à faibles vitesses :

$$T\dot{S} = \frac{3\eta\Gamma}{\theta} V^2 + \frac{\exp(\Delta G/k_B T)}{k\lambda^3} V^2 \quad (\text{IV.34})$$

De cette relation, ils concluent que la dissipation visqueuse est prédominante pour de petits angles de contact, et que la dissipation par friction devient importante à haute vitesse et pour des angles de contact élevés. Bien que cette analyse semble entrer en contradiction avec les données que nous avons présentées jusqu'ici, elle souligne la pertinence de prendre en compte

les deux approches simultanément afin de décrire une gamme plus large de la dynamique des angles de contact.

2.3.1 Modèle de Zhou et Sheng

Zhou et Sheng [301] proposent un premier modèle mettant en jeu ces deux modes de dissipation. A partir des expériences de Fermigier et Jenffer [106], ils constatent qu'un ajustement des données par la loi de Cox-Voinov ne fonctionne pas. Ils suggèrent alors de laisser varier l'angle de contact microscopique et le relie à la force d'Young non-compensée :

$$F/\gamma = \cos \theta_\mu(0) - \cos \theta_\mu(V) \quad (\text{IV.35})$$

En considérant que les variations de θ dans le domaine $Ca < 10^{-2.7}$ relèvent entièrement de cette force, ils obtiennent la relation :

$$F/\gamma = B Ca^{1/2} \quad (\text{IV.36})$$

Les données sont ensuite ajustées par ce nouveau modèle réintroduit dans la relation de Cox-Voinov, en laissant B et Γ comme paramètres libres. Une meilleure correspondance avec les données expérimentales est obtenue. Les auteurs, après avoir réitéré l'opération avec des données de Stokes et al., constatent que l'exposant dans l'équation IV.36 doit être modifié (de 1/2 à 1/3) pour certains matériaux afin d'obtenir un ajustement acceptable (figure IV.18).

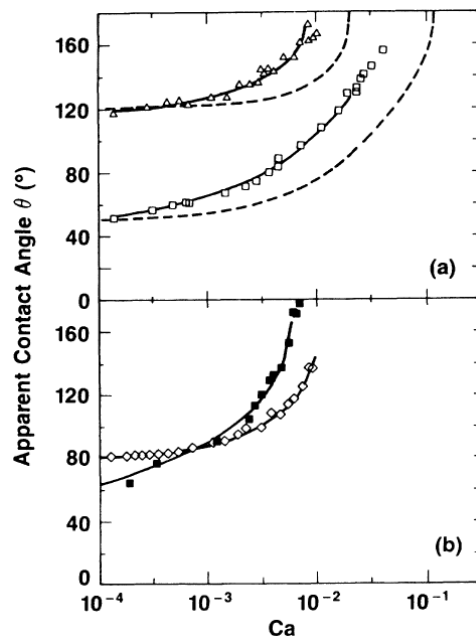


Figure IV.18 – Ajustements par un modèle de Cox-Voinov, avec θ_μ constant (tirets) ou non (lignes pleines) [301].
Données de Fermigier et Jenffer (a), et Stokes et al. (b).

Les deux valeurs relevées pour l'exposant laissent penser que ce modèle constitue une piste intéressante. En effet, dans les limites des faibles vitesses, les modèles MKT sont de la forme $\theta \propto Ca^{1/2}$, et dans les hautes vitesses les modèles HD donnent plutôt $\theta \propto Ca^{1/3}$. On peut dès lors imaginer que pour certaines expériences, la friction sur la ligne triple soit négligeable, et que le terme $B Ca^{1/3}$ correspondent à une contribution à la dissipation visqueuse.

2.3.2 Modèle de Ruijter et al.,

Dans leur modèle, de Ruijter, de Coninck et Oshanin [91] proposent de combiner les approches hydrodynamique et MKT en raisonnant sur la dissipation dans une goutte. A partir de la perte d'énergie libre associée à l'augmentation du rayon de la goutte lors de son étalement, ils établissent la prédominance d'une dissipation non-hydrodynamique sur les temps courts, où le rayon de la goutte évolue comme $R(t) \sim t^{1/7}$. Les temps longs sont par contre marqués par une évolution $R(t) \sim t^{1/10}$ où la dissipation visqueuse l'emporte. Une expression générale reliant la vitesse de la ligne triple et l'angle de contact est proposée :

$$\begin{cases} V = \frac{\gamma(\cos \theta_e - \cos \theta)}{\mu + 6\eta\Phi \ln(R/a)} \\ \Phi = \frac{\sin^3 \theta}{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta} \end{cases} \quad (\text{IV.37})$$

Ici, a représente une longueur de coupure sous de laquelle la dissipation au centre de la goutte est négligeable, et μ est le coefficient de friction visqueuse tel que défini par l'équation IV.27. Le temps séparant les régimes dominés par chaque type de dissipation, dépendant du volume \mathcal{V} de la goutte, est donné par :

$$t \approx \frac{\mu \mathcal{V}^{1/3}}{2\gamma} \left(\frac{\mu}{\eta \ln(\mathcal{V}/a^3)} \right)^{7/3} \quad (\text{IV.38})$$

Bien que l'idée de combiner les théories MKT et HD soit séduisante, ce modèle a été formulé pour décrire l'étalement de gouttes. Il requiert l'évaluation d'un volume de liquide, et a de plus été développé pour un régime d'étalement spontané. Il ne semble donc pas directement adapté à la description du mouillage dans le cadre des procédés LCM.

2.3.3 Modèle de Petrov et Petrov

D'une manière similaire à Zhou et Sheng, Petrov et Petrov [209] développent un modèle combinant les deux modes de dissipation. Ils s'appuient pour cela sur les théories HD et MKT, et considèrent que la MKT (équation IV.26) régit l'évolution de l'angle de contact microscopique. Ils introduisent alors ce dernier dans le terme θ_μ de la loi de Cox-Voinov (équation IV.23). La dissipation dans le système est donc la somme d'une dissipation par friction au niveau de la ligne triple, modifiant l'angle de contact microscopique et donnée par la MKT, et d'une dissipation visqueuse dans le volume, donnée par la théorie HD.

Plus tard [206], ils reformulent leur modèle initial en utilisant la MKT modifiée par l'expression d'Eyring pour la viscosité :

$$\theta^3 = \cos^{-1} \left[\cos \theta_e - \Lambda \sinh^{-1} \left(\frac{Ca}{C_B} \right) \right]^3 + 9 Ca H \quad (\text{IV.39})$$

où $H = \Gamma - C_V$ est une expression de Γ corrigée pour la géométrie du système, introduite par Voinov [279-281].

Différents modèles sont évalués pour le mouillage – démouillage sur un fluoropolymère par plusieurs liquides (méthanol, éthanol, 1-butanol et 1-octanol, figure IV.19). Les modèles de Cox-Voinov et la MKT sont ainsi jugés inadapés, ajustant seulement une gamme limitée en Ca comme cela a déjà été montré dans la littérature.

Le modèle de Zhou et Sheng ajuste bien les données, mais de grandes incertitudes ainsi qu'une variation de B inverse à ce que prédit la théorie rend l'expérience non concluante.

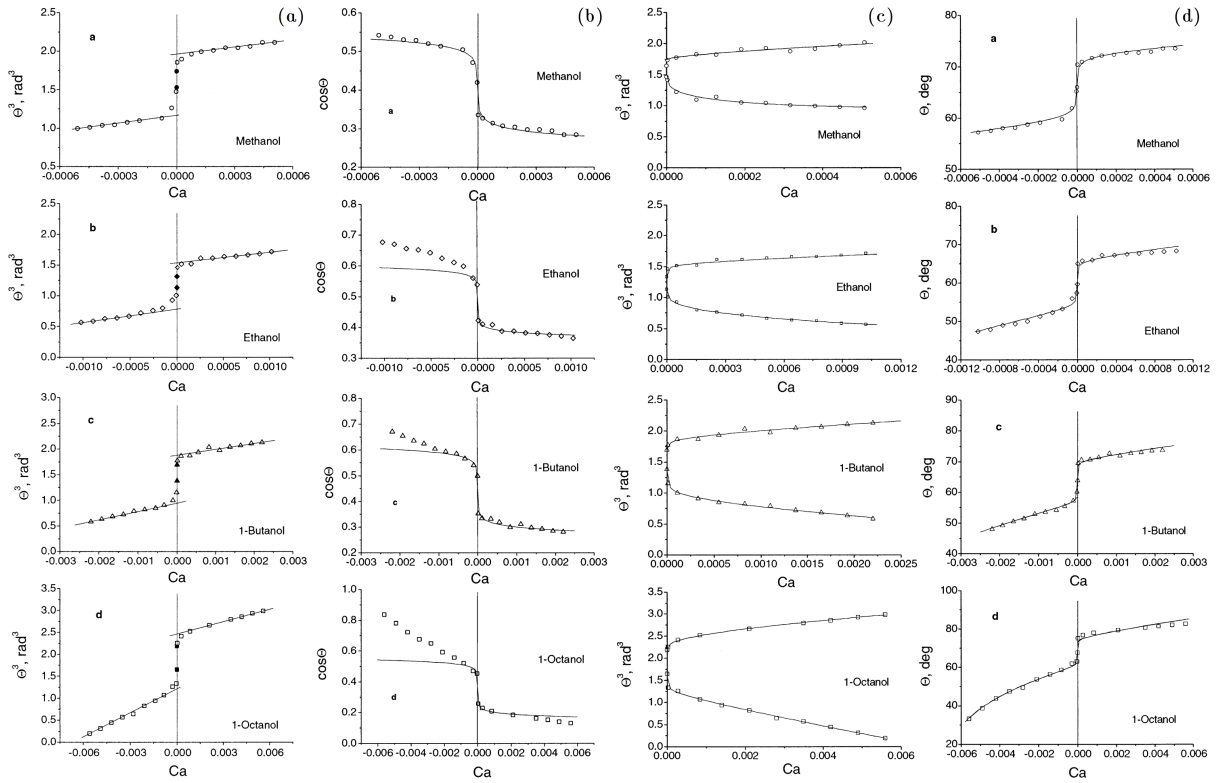


Figure IV.19 – Modèles ajustés aux données de [206] :
 (a) HD (b) MKT (c) Zhou & Sheng (d) Petrov & Petrov.

L'équation IV.39 ajuste correctement les données d'après les auteurs, qui critiquent les valeurs estimées des paramètres libres :

- λ varie peu, aux alentours de 6 nm
- κ_0 et κ sont entachées d'une erreur importante, et κ_0 est jugée trop faible pour être acceptable
- H varie entre 15.5 et 23.2, avec une moyenne à 19.7 estimée trop élevée pour être physiquement acceptable vis-à-vis de la longueur microscopique attendue – le terme géométrique C_V étant censé valoir entre 1 et 1.8 selon Voinov.

Le modèle de Petrov et Petrov constitue tout de même une piste prometteuse de par sa simplicité conceptuelle et sa prise en compte de deux mécanismes et échelles. Étant issues d'ajustements, il n'est pas exclu que les valeurs des paramètres calculées soient faussées par la présence de minima locaux. Il est d'ailleurs possible que lors d'une optimisation, la solution physique ne corresponde pas au minimum global. Nous reviendrons sur ce modèle par la suite.

2.4 MODÈLE DE FORMATION D'INTERFACES (IFM)

Au fil d'une série de publications, Shikhmurzaev [241, 243-246] développe un modèle basé sur des principes de thermodynamique hors-équilibre et d'hydrodynamique des surfaces. Récapitulé dans un ouvrage [247], il a maintenant été utilisé dans la littérature à plusieurs reprises [39, 42, 50, 92, 161, 165, 167, 186, 239, 251], et implémenté dans des modèles numériques [187, 254, 255, 257].

Dans ce modèle, le mouvement d'une ligne triple est vu comme un processus de formation et de disparition d'interfaces [242] : lorsque le liquide avance, une portion d'interface solide-liquide est créée et remplace une ancienne interface solide-gaz. Les particules de fluide

passent d’une interface à l’autre (selon la direction du mouvement) en un temps fini, suivant le mouvement de « chenillette » observé expérimentalement, et changent graduellement de propriétés. Les interfaces sont traitées comme des phases à part entière, possédant des propriétés différentes du volume. Ainsi, les tensions de surface varient continûment autour de la ligne de contact, et l’ensemble des quantités sont liées par des équations d’état. La tension de surface d’une interface i est alors dépendante de la différence entre la densité ρ_i^s et celle associée à une tension de surface nulle ρ_0^s , et d’un coefficient de compressibilité χ^{-1} :

$$\gamma_i = \chi(\rho_0^s - \rho_i^s) \tag{IV.40}$$

Les exposants s sont ici utilisés pour représenter des quantités propres aux interfaces. Qualitativement, les mouvements de particules de fluide dans une zone proche de la ligne triple modifient localement la densité de l’interface, et génèrent un potentiel qui se traduit par la variation locale de la tension de surface. La loi d’Young-Dupré est considérée comme valide dans les situations dynamiques, puisqu’elle peut en fait être retrouvée à partir des équations constituant le modèle. La variation de l’angle de contact microscopique découle finalement de la modification locale des tensions de surface.

Par effet Marangoni, le gradient de tension de surface entraîne de plus un déplacement du fluide. Un ménisque présentant un angle de contact différent de l’angle de contact statique verra donc l’apparition d’un flux de matière dans le voisinage de la ligne triple.

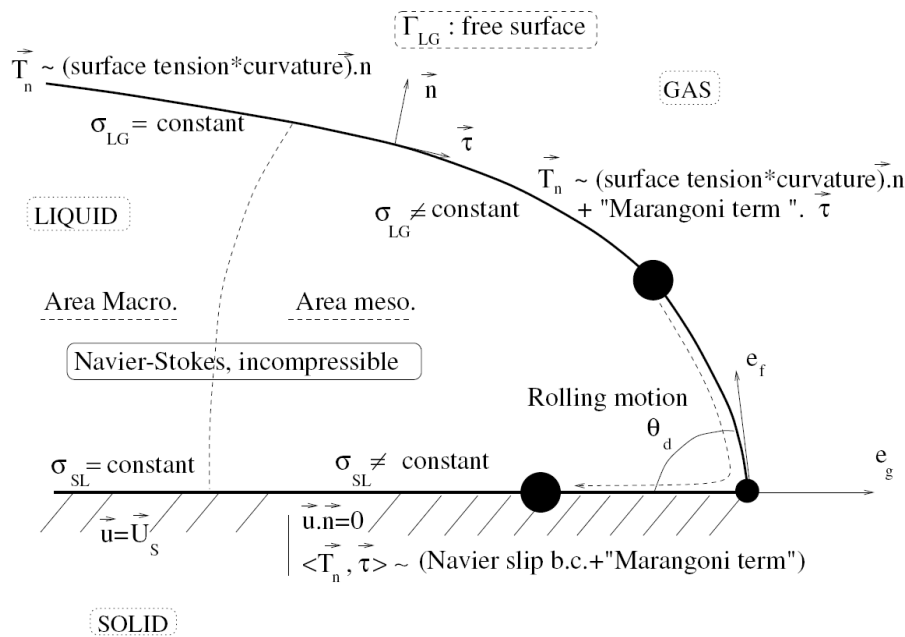


Figure IV.20 – Principe du modèle de Shikhmurzaev.[187]

2.4.1 Equations pour un système solide-liquide-gaz simple

Pour une configuration la plus simple possible, soit un système solide – liquide – gaz non visqueux, les comportements de l’interface 1 (liquide-gaz) et de l’interface 2 (liquide-solide) sont décrits par des équations posant leur équilibre et la conservation de la quantité de mouvement. Pour décrire complètement le système, ces mêmes conditions sont posées dans le volume, puis on ajoute une condition de raccordement sur la ligne triple.

INTERFACE LIQUIDE-GAZ

L'équilibre de l'interface liquide-gaz (interface 1) est écrit dans les directions normale et tangentielle comme :

$$P_0 - P + \eta \mathbf{n} \cdot [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] = \gamma_1 \nabla \cdot \mathbf{n} \quad (\text{IV.41})$$

$$\eta \mathbf{n} \cdot [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{nn}) + \nabla \gamma_1 = 0 \quad (\text{IV.42})$$

$$\gamma_1 = \chi(\rho_0^s - \rho_1^s) \quad (\text{IV.43})$$

où \mathbf{n} est le vecteur unitaire normal à l'interface, \mathbf{u} est la vitesse du fluide dans le volume, P la pression. La conservation de la quantité de mouvement est également imposée dans l'interface par :

$$\frac{\partial \rho_1^s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1^s \mathbf{u}_1^s) = \frac{\rho_1^s - \rho_{1e}^s}{\tau} \quad (\text{IV.44})$$

où un temps caractéristique de relaxation de la tension de surface τ est introduit. Enfin, la relation entre la vitesse et le gradient de tension de surface est établie :

$$(1 + 4\alpha\mathcal{B})\nabla \gamma_1 = 4\mathcal{B}(\mathbf{u}_{1\parallel}^s - \mathbf{u}_{\parallel}) \quad (\text{IV.45})$$

où l'indice \parallel dénote la composante tangentielle à l'interface. On peut voir apparaître certaines constantes phénoménologiques $\alpha, \mathcal{B}, \chi, \tau, \rho_0^s, \rho_{1e}^s, \rho_{2e}^s$ qui dépendent des propriétés des matériaux. α caractérise la réponse de l'interface au gradient de tension de surface. \mathcal{B} est un coefficient de friction, et le facteur sans dimension $\alpha\mathcal{B}$ est assumé proche de 1/12 par analogie entre l'interface et une cellule de Hele-Shaw.

INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE

On procède de manière similaire pour décrire l'interface solide-liquide. Les équations sont modifiées pour tenir compte de la vitesse \mathbf{U} du solide :

$$\eta \mathbf{n} \cdot [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{nn}) + \frac{1}{2} \nabla \gamma_2 = \mathcal{B}(\mathbf{u}_{\parallel} - \mathbf{U}_{\parallel}) \quad (\text{IV.46})$$

$$\gamma_2 = \chi(\rho_0^s - \rho_2^s) \quad (\text{IV.47})$$

$$\frac{\partial \rho_2^s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_2^s \mathbf{u}_2^s) = \frac{\rho_2^s - \rho_{2e}^s}{\tau} \quad (\text{IV.48})$$

$$\mathbf{u}_{2\parallel}^s = \frac{1}{2}(\mathbf{u}_{\parallel} + \mathbf{U}_{\parallel}) + \alpha \nabla \gamma_2 \quad (\text{IV.49})$$

L'équation IV.46, appelée *condition de Navier généralisée* (GNBC), constitue une condition aux limites importante et sera réutilisée par la suite. Elle permet notamment de s'affranchir du *paradoxe de la ligne triple*, et se réduit à la condition de Navier classique loin de l'interface, où le gradient de tension de surface s'annule. Ces deux conditions aux limites constituent des modèles décrivant un glissement du fluide à la surface.

LIGNE TRIPLE

Des conditions supplémentaires sont nécessaires sur la ligne triple. Tout d'abord, la conservation du flux de masse :

$$\rho_1^s \mathbf{u}_1^s \cdot \mathbf{e}_1 = \rho_2^s \mathbf{u}_2^s \cdot \mathbf{e}_2 \quad (\text{IV.50})$$

où \mathbf{e}_i est un vecteur unitaire normal à la ligne triple et tangentiel à l'interface i . L'équilibre des forces tangentielles est également imposé, et prend la forme d'une équation d'Young-Dupré pour des tensions de surface variables :

$$\gamma_1 \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_2 \quad (\text{IV.51})$$

2.4.2 Expression analytique pour l'angle de contact dynamique

Le nombre important d'équations constitutives rend le problème difficile à traiter. Il est tout de même possible de trouver une relation entre θ et Ca , en se plaçant dans des cas limites. Pour cela, on commence par adimensionner les grandeurs du problème :

$$\begin{aligned} \rho_G &= \rho_e^s / \rho_0^s & \rho_S &= \rho_{1e}^s / \rho_0^s & \gamma_{sv} &= \gamma_2 / \gamma_e \\ \gamma_e &= \chi(\rho_1^s - \rho_{1e}^s) + \chi(\rho_2^s - \rho_{2e}^s) \end{aligned}$$

Ici ρ_e^s est la densité d'une couche interfaciale liquide-gaz à l'équilibre. L'équation IV.51 devient :

$$\rho_S = 1 + (\cos \theta_e - \gamma_{sv})(1 - \rho_G) \quad (\text{IV.52})$$

On simplifie également le problème en considérant que les paramètres phénoménologiques liés aux matériaux prennent les mêmes valeurs pour les interfaces liquide-solide et liquide-gaz. Par une analyse dans la limite asymptotique des faibles Ca et Re , Shikhmurzaev établit une relation entre θ et Ca :

$$\cos \theta = \cos \theta_e - \frac{2 \text{Sc Ca} [\cos \theta_e - \gamma_{sv} + (1 - \rho_G)^{-1}(1 + \rho_G \cdot u_0(\theta, 0))]}{\text{Sc Ca} + [\text{Sc}^2 \text{Ca}^2 + 1 + (1 - \rho_G)(\cos \theta_e - \gamma_{sv})]^{1/2}} \quad (\text{IV.53})$$

Avec 3 paramètres libres sans dimension ρ_G , Sc , γ_{sv} , donnés par les relations précédentes et :

$$\text{Sc} = \frac{\gamma_{1e}}{\eta} \left(\frac{\tau \mathcal{B}}{\rho_0^s \chi (1 + 4\alpha \mathcal{B})} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.54a})$$

$$u_0(\theta, 0) = \frac{\sin \theta - \theta \cos \theta}{\sin \theta \cos \theta - \theta} \quad (\text{IV.54b})$$

Cette relation peut également être exprimée sous une forme plus pratique, permettant notamment d'ajuster des données expérimentales :

$$\begin{cases} \text{Ca} = \frac{1}{\text{Sc}} \left[\frac{[1 + (\cos \theta_e - \gamma_{sv})(1 - \rho_G)](\cos \theta_e - \cos \theta)^2}{4(\cos \theta_e + A)(\cos \theta + A)} \right]^{1/2} \\ A = (1 - \rho_G)^{-1}(1 + \rho_G u_0(\theta, 0)) - \gamma_{sv} \end{cases} \quad (\text{IV.55})$$

Ici $u_0(\theta)$ est la vitesse radiale dans l'interface sur la frontière entre la zone microscopique et macroscopique du ménisque. L'écoulement de la région macroscopique peut être décrit comme l'écoulement dans un coin, et son expression est donnée par Moffatt [185]. Ce terme permet de remarquer que dans le modèle, l'angle de contact dynamique et la vitesse de la ligne triple ne sont pas simplement liés, mais constituent une réponse du système à l'écoulement macroscopique. Comme cela a été démontré expérimentalement [38], on retrouve une influence de l'écoulement global sur le mouillage. Shikhmurzaev indique que le paramètre γ_{sv} doit être proche de 0 lorsque l'angle de contact n'est pas proche de 180° . On doit également trouver $\rho_G < 1$, tout en sachant que l'erreur commise pour établir les relations IV.53 et IV.55 est plus importante pour de plus faibles valeurs (figure IV.21).

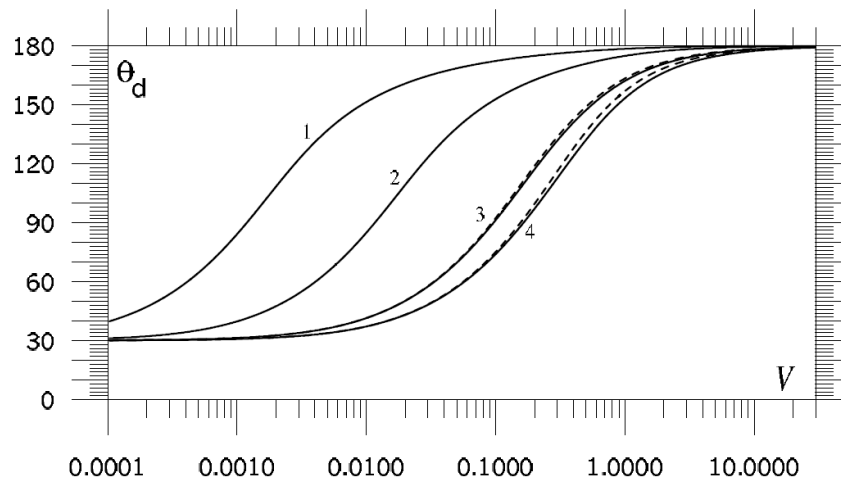


Figure IV.21 – Courbes $\theta - V$, où $V = ScCa$. Les courbes 1-4 correspondent à $\rho_G = 0.999, 0.99, 0.9, 0.8$. Les paramètres sont fixés à $\theta_e = 30^\circ$ et $\gamma_{sv} = 0$. Les courbes pleines sont tracées à partir de IV.53, et les pointillées par la résolution du système d'équations complet [247].

Cette expression simplifiée de l'IFM a plusieurs fois été confrontée à l'expérience. Blake et Shikhmurzaev [41] ont par exemple étudié l'influence de la viscosité en analysant des mélanges eau-glycérol à différentes concentrations. A partir d'ajustements, les paramètres Sc, ρ_G, γ_{sv} estimés ont permis d'obtenir des valeurs pour le temps de relaxation τ . Ils trouvent des valeurs de l'ordre de 1 ns, et remarquent qu'elles sont comparables aux temps caractéristiques $1/\kappa_0$ donnés par la MKT en fixant $\lambda = 6 \text{ \AA}$, ce qui correspond à la distance entre deux groupes fonctionnels CH_3 .

BILAN SUR LES MODÈLES

A travers ces modèles de mouillage dynamique, plusieurs approches de la dynamique du mouillage ont été analysées. Celles-ci peuvent être différenciées par les échelles ou les mécanismes considérés. La plupart des modèles qui en découlent peuvent ajuster les données issues d'expériences de mouillage dynamique de manière satisfaisante, dans une gamme de vitesses donnée ou sur son ensemble. La sélection d'un modèle reste donc délicate, et nécessite d'autres critères.

Parmi les critères permettant de sélectionner les modèles les plus adéquats, on s'intéressera notamment au sens physique donné à chaque paramètre. Certains modèles, bien qu'ils ajustent parfaitement les données, impliquent des valeurs aberrantes et sont donc probablement mal adaptés ou incomplets. D'autres ont été développés pour des situations spécifiques (comme le modèle de de Ruijter, de Coninck et Oshanin [91]), et ne sont pas nécessairement transposables à toute expérience de mouillage dynamique.

Un autre critère de choix est la prise en compte des multiples échelles présentes dans les expériences de mouillage dynamique. Si certaines expériences privilégient des mécanismes microscopiques ou macroscopiques, on peut tout de même s'attendre dans un cas général à trouver une influence des deux échelles. Enfin, il paraît judicieux de sélectionner le modèle nécessitant d'identifier le moins de paramètres libres possible. Bien qu'un modèle comme l'IFM puisse sembler plus complet, le grand nombre de paramètres nécessaires rend les valeurs identifiées par un ajustement moins robustes, d'autant plus que beaucoup d'expériences de mouillage dynamique ne produisent qu'un nombre relativement limité de points de données.

Un positionnement des modèles est résumé dans le [tableau IV.2](#).

paramètres ⇒	1		2		3		4+
	complet	linéarisé ou approché	complet	linéarisé ou approché	complet	linéarisé ou approché	complet
MICRO <i>friction sur la ligne triple, adsorption</i>	MKT adhésion	MKT linéarisée	MKT	MKT viscosité			
MACRO <i>viscosité et courbure de l'interface</i>	Cox	Cox-Voinov Autres HD					
MICRO + MACRO <i>friction et courbure</i>			Petrov-Petrov adhésion De Ruijter et al.	Petrov-Petrov linéarisé Zhou-Sheng	Petrov-Petrov	IFM (approché)	IFM complet

Tableau IV.2 – Tableau récapitulatif des principaux modèles de mouillage dynamique présentés dans cette thèse. Nous utiliserons de préférence les modèles considérant plusieurs échelles, et nécessitant peu de paramètres et d'approximations.

2.5 MODÈLES NUMÉRIQUES

Le mouillage dynamique est également abordé par le biais de la modélisation numérique. Contrairement aux modèles analytiques, les modèles numériques peuvent considérer des configurations relativement complexes, en particulier en termes de géométrie de l'écoulement. Un modèle numérique valide permettrait donc de prédire le comportement dynamique de l'interface dans des milieux complexes, comme l'espace inter-fibres d'une mèche de tissu que l'on utilise dans les procédés d'infiltration. Les données issues d'une telle simulation pourraient par exemple aider à la validation d'une méthode de remontée d'échelle, et améliorer toute prédiction globale de l'infiltration.

Les modèles numériques de mouillage dynamique sont cependant encore relativement limités par le cadre théorique qu'ils utilisent, mais aussi par un manque de validation expérimentale. Nous allons rapidement exposer les deux principales familles de modèles numériques que l'on peut rencontrer dans la littérature.

2.5.1 Modèles de dynamique des fluides

Pour des simulations à une échelle macroscopique au sens du mouillage, on aura plutôt recours à la dynamique des fluides (CFD). Les problèmes peuvent alors être modélisés à des échelles allant de la dizaine de micromètres à la dizaine de centimètres. La discrétisation du domaine nécessite cependant d'opérer un choix d'échelle : si l'on résout à de grandes échelles, on risque de perdre l'information aux plus petites échelles. Si l'on résout les échelles les plus petites, il devient rapidement coûteux en temps de calcul d'étendre la résolution à de grandes distances. Des techniques d'adaptation du maillage aident cependant à amenuiser ce problème.

Ces modèles numériques associés peuvent faire appel à différentes méthodes de résolution (principalement la méthode des éléments finis, des volumes finis ou des différences finies). Ils consistent à résoudre l'équation de Navier-Stokes pour simuler l'écoulement comme un problème mécanique. La plupart des modèles se réduisent à un écoulement de Stokes, dans lequel la tension de surface est intégrée comme une force volumique proportionnelle à la courbure de l'interface. Cette méthode appelée *continuum surface force* (CSF) [52] a ainsi facilité le recours à des interfaces diffuses.

Comme il s'agit d'un écoulement diphasique, la résolution d'un problème supplémentaire donnant la position et la courbure locale de l'interface est nécessaire. Le suivi de l'interface peut être réalisé par un déplacement du maillage, ou sur un maillage fixe. On trouve ainsi diverses méthodes hybrides Lagrangienne-Eulérienne (ALE) [119, 257] qui opèrent un mouvement du maillage pour suivre une interface non diffuse. Des modèles d'interface diffuse sur un maillage fixe peuvent recourir à une fonction *level set* (LS) [58, 81, 82, 197, 259], la méthode du champ de phase (PF) [97, 296, 297], ou encore la méthode des volumes de fluide (VoF) [45, 121, 162, 211].

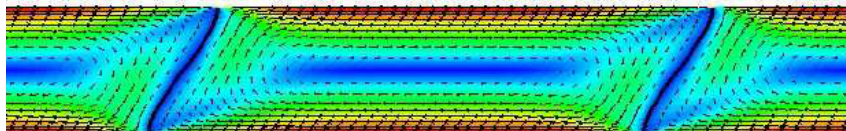


Figure IV.22 – Exemple de simulation du mouillage par CFD [119].

Bien que les méthodes décrites jusqu'ici permettent la modélisation d'un écoulement diphasique et des forces capillaires, le mouillage requiert une condition aux limites spécifique sur une frontière solide-fluide. Cette condition doit d'une part décrire correctement l'évolution

de l'angle de contact, mais également traiter le paradoxe de la ligne triple. De nombreuses approches sont présentes dans la littérature, et dépendent notamment de la méthode choisie pour décrire l'interface.

Sprittles a implémenté le modèle de formation d'interfaces dans une description ALE et obtenu des résultats prometteurs [254, 255, 257]. Pour des interfaces diffuses ou non diffuses, l'angle de contact peut également être imposé de façon explicite. Cette approche revient cependant à reproduire un modèle théorique; or nous avons pu voir que la validité des modèles existants reste encore discutée.

Une approche courante consiste à modéliser un glissement du fluide à l'interface. Ce glissement est imposé par le biais du champ de vitesse, qui peut être prescrit de façon explicite, ou via un modèle particulier. Ren et E [227] donnent quelques exemples de modèles de glissement :

- Le modèle de glissement libre, imposant $\partial_n u = 0$.
- Le modèle de Blake, où la vitesse sur la ligne triple est déduite de la MKT.
- La condition de Navier (NBC), pour lequel la vitesse est proportionnelle à la contrainte exercée par le fluide.
- La condition de Navier généralisée (GNBC), similaire au modèle de Navier, où la contrainte est décomposée en contraintes visqueuses et contraintes capillaires.

Ces modèles introduisent tous une longueur caractéristique appelée *longueur de glissement* β . Celle-ci peut être interprétée comme la distance extrapolée à l'intérieur du solide pour laquelle le profil de vitesse s'annule (figure IV.23). Elle est parfois liée aux modèles HD théoriques, en l'identifiant à la longueur microscopique du terme Γ .

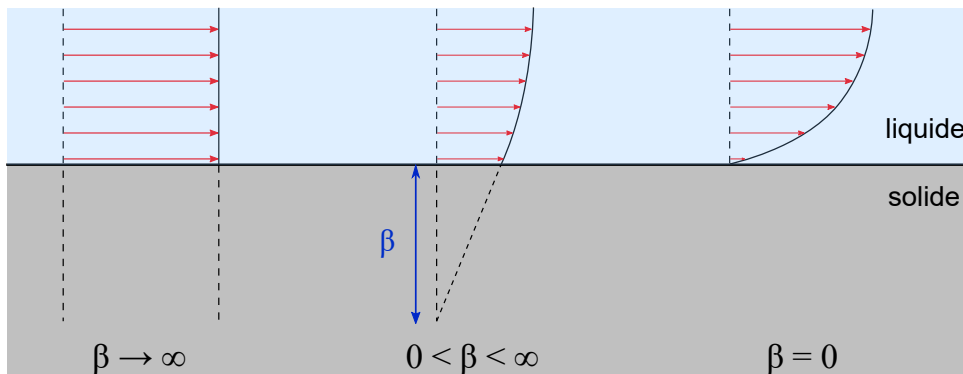


Figure IV.23 – Illustration de la longueur de glissement β .

La dynamique de l'angle de contact est souvent ignorée par les auteurs, qui se contentent d'imposer la valeur d'équilibre de l'angle de contact. Selon la situation considérée, cette variation peut revêtir une certaine importance, et ne devrait donc pas être négligée. Les modèles étudiant la dynamique de l'angle de contact se contentent souvent de constater sa dépendance à la vitesse de la ligne de contact, voire de comparer ses valeurs à des modèles théoriques pour justifier l'adéquation du modèle. Une validation par comparaison à des données expérimentales semble donc nécessaire; or celle-ci est rarement entreprise, et inclut une sélection arbitraire des paramètres du modèle [140].

2.5.2 Modèles de dynamique moléculaire

La dynamique du mouillage peut également être simulée en faisant appel à des mécanismes microscopiques. Les modèles de dynamique moléculaire (MD) se basent sur les interactions entre les molécules constituant chaque phase, modélisées par des potentiels de type Lennard-Jones. Ils requièrent alors de représenter individuellement chaque molécule constituant le système étudié, et sont donc fortement limités par les échelles de temps et de longueurs explorables. Ils peuvent simuler l'évolution de quelques millions de particules sur des temps de l'ordre de la microseconde [7], soit des échelles bien moins importantes que les modèles en milieux continus présentés précédemment.

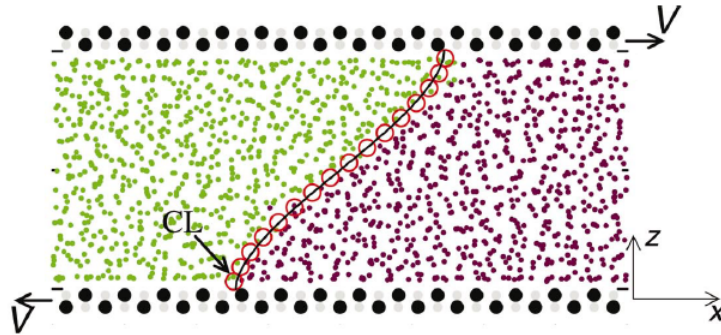


Figure IV.24 – Exemple de configuration d'une simulation de dynamique moléculaire [222].

Leur recours à des mécanismes plus fondamentaux les rend cependant particulièrement attractifs, puisqu'ils ne nécessitent pas d'hypothèse sur les conditions aux limites entre les trois phases. Comme cette échelle n'est pas observable par des techniques expérimentales conventionnelles, les simulations MD peuvent fournir des informations et un moyen d'exploration des mécanismes à l'échelle microscopique (au sens de l'angle de contact microscopique). Ces observations sont cependant tributaires de la validité des interactions intermoléculaires imposées.

Une description des résultats par l'extraction de grandeurs thermodynamiques permet alors une remontée d'échelle, et fournit un lien avec les modèles continus. Des simulations ont conclu à la validité de la MKT aux échelles microscopiques [89], ou montré qu'un échange de matière au niveau de la ligne triple permettait une régularisation des modèles de glissement [168]. L'impossibilité constatée de résoudre l'écoulement aux grandes échelles a fait conclure Wang et al. [284] quant à la nécessité de recourir à des descriptions combinées. Ces approches sont déjà présentes dans des modèles numériques [299] et théoriques (section 2.3).

Un travail de remontée d'échelle particulièrement intéressant a notamment été opéré par Qian, Wang et Sheng [221, 222]. Ceux-ci ont montré que le comportement de l'angle de contact, tel que simulé par MD, pouvait être correctement décrit et restitué par le condition de Navier généralisée dans un modèle de CFD. Rappelons également que ce modèle de glissement est l'un des points clé du modèle théorique proposé par Shikhmurzaev (équation IV.46).

Cela participe à motiver le choix de la GNBC comme condition limite pour modéliser l'évolution d'angles de contact dynamiques. Ce modèle manque cependant de confrontations avec des données expérimentales, et il apparaît plus particulièrement que la détermination de la longueur de glissement soit requise pour fermer le problème. Nous nous y intéresserons en fin de chapitre, après avoir acquis des données qui nous serviront de base pour l'étude.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DYNAMIQUE DU MOUILLAGE PAR DES MATÉRIAUX MODÈLES

Nous avons pu voir que la dynamique du mouillage reste mal comprise à ce jour : les mécanismes impliqués faisant toujours débat, la sélection d'un modèle adapté reste problématique. Les modèles existant traitent de plus des systèmes fortement idéalisés (substrats homogènes, lisses, liquides simples). De ce fait, la prise en compte de la dynamique des angles de contact en vue d'une description des procédés d'infiltration présente de nombreux obstacles. En effet, un rapprochement des conditions de mise en œuvre implique un nombre important de paramètres non traités par ces modèles et potentiellement influents, comme l'humidité ambiante, la masse molaire des polymères liquides utilisés ou la température de mise en œuvre.

Dans cette partie, nous mesurerons expérimentalement l'influence de la masse molaire M_n d'un polymère thermoplastique sur la dynamique du mouillage. Plus tard, le protocole utilisé dans cette étude expérimentale devra également permettre d'explorer l'effet des autres paramètres et variabilités liés au procédé, pour adapter les modèles en conséquence. Nous utiliserons les données ainsi acquises pour sélectionner un modèle adapté au matériaux utilisés.

L'exploration de ces paramètres nécessite de sélectionner des matériaux adaptés, au comportement modèle et correctement caractérisé. Nous commencerons donc par discuter des choix opérés, et par étudier les matériaux choisis.

3.1 CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX MODÈLES

3.1.1 *Choix de substrats modèles*

Le choix d'un substrat a été opéré selon plusieurs critères. Il doit d'une part se rapprocher des fibres de lin en termes de caractéristiques physico-chimiques. Il doit également présenter une géométrie et une morphologie régulières, et permettre des mesures reproductibles. Le choix s'est donc porté sur l'utilisation de films de cellulose, qui est le constituant principal des fibres de lin. Ces films, dénommés NatureFlex NP 23 μ , sont fournis par Innovia Films. Les données du fournisseur font état d'une épaisseur de 22.6 μm , d'un module d'Young supérieur à 1.5 GPa et d'une masse surfacique de 32.5 g/m² à 23 °C et 50 % d'humidité ambiante.

Les films utilisés dans ce mémoire de thèse ont déjà fait l'objet d'une étude expérimentale dans un travail mené au sein du laboratoire. Pucci et al. [218] ont ainsi pu observer que ces films présentent une rugosité très faible ($R_a = 3.4 \text{ nm}$, $R_q = 2.7 \text{ nm}$), rendant de fait son influence négligeable au sens des modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter. La composition chimique des substrats a également été caractérisée, leur hétérogénéité pouvant au final être considérée comme négligeable. On note aussi la présence d'une texture observable à l'œil nu. Celle-ci est attribuée à l'orientation de la cellulose, et se retrouve par diffractométrie X comme une atténuation du pic lié à l'orientation cristalline (110). Avant toute utilisation, les films sont baignés dans de l'éthanol pendant 1 h afin d'en retirer le plastifiant utilisé pour leur fabrication.

3.1.2 Choix de liquides modèles

La masse molaire d'un polymère constitue un paramètre important, et son influence sur le mouillage n'a été exploré que par peu d'auteurs. Elle permet d'ores et déjà d'orienter le choix des liquides, qui s'est porté sur des polyéthylène glycols (PEG) pour leur disponibilité, leur innocuité, leur propreté et leur comportement modèle (nous verrons par la suite qu'ils sont généralement newtoniens). Ils sont commercialement disponibles dans une gamme de masses molaires relativement étendue, et présentent de basses températures de fusion (de 40 à 70 °C pour des masses molaires intermédiaires). Nous utiliserons plus particulièrement des PEG de masses molaires distribuées autour de la masse critique d'enchevêtrement M_c située entre 3500 et 6000 g · mol⁻¹ [108, 273]. M_c correspond à la masse molaire à partir de laquelle les chaînes enchevêtrées forment un réseau continu, réduisant leur mobilité. On considère généralement que les chaînes sont enchevêtrées lorsqu'elles présentent un nombre moyen d'enchevêtrements compris au moins entre 2 et 3. Cet enchevêtrement se traduit notamment par une dépendance de la viscosité à $M_n^{3,4}$ [205].

Suite à l'étude de Pucci et al. [218] menée au sein du laboratoire, un travail complémentaire a motivé le choix des polymères. Des PEG de masses molaires $M_n = 1450, 3350, 6000, 10\,000$ et $20\,000$ g/mol ont été sélectionnés dans un premier temps, et caractérisés de manière attentive en température. D'autres PEG de $M_n = 2000, 4000, 8000$ et $12\,000$ g/mol ont également été caractérisés par la suite sans toutefois évaluer l'influence de la température, puisque leur comportement en mouillage n'a été étudié que pour $T = 75$ °C. Les données en température ne seront donc présentées que pour la première série de polymères. Ces données sont actuellement l'objet de la rédaction d'un article.

3.1.3 Viscosité des liquides

La viscosité η des PEG a été mesurée en fonction du taux de cisaillement et de la température par des rhéomètres plan-plan et cône-plan. L'étude de l'influence de ces deux paramètres a été réalisée séparément.

3.1.3.1 Viscosité et taux de cisaillement

La rhéologie des liquides a tout d'abord été caractérisée avec un rhéomètre TA-Instruments AR1000 plan-plan, en imposant un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ croissant de 1 à 1000 s⁻¹, et pour des températures fixes.

Les PEG se sont révélés être légèrement non-newtoniens à forts taux de cisaillement, avec une rhéo-fluidification plus rapidement atteinte pour les PEGs de hautes masses molaires. Le modèle de Carreau-Yasuda a permis d'ajuster les données expérimentales :

$$\eta(\dot{\gamma}, 80\text{ °C}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) [1 + (\lambda_{CY}\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (\text{IV.56})$$

Ici η_0 et η_∞ représentent la viscosité respectivement pour un taux de cisaillement nul et infini, λ_{CY} est un temps de relaxation, a caractérise la transition entre le plateau newtonien et le comportement en loi de puissance, et n est l'exposant de la loi de puissance (loi d'Ostwald).

Bien que le taux de cisaillement dans un ménisque ne soit pas connu à proximité de la ligne triple, on estime ici qu'il ne doit pas dépasser les 100 s⁻¹ pour les vitesses mises en jeu dans les mesures d'angles de contact dynamiques. Nous verrons plus tard que cette valeur est également raisonnable si l'on s'en tient aux résultats numériques. Pour ces taux de cisaillement suffisamment faibles, on peut finalement considérer que les liquides sont

newtoniens (figure IV.25), ce qui permettra d'utiliser les modèles de mouillage dynamique exposés en début de chapitre.

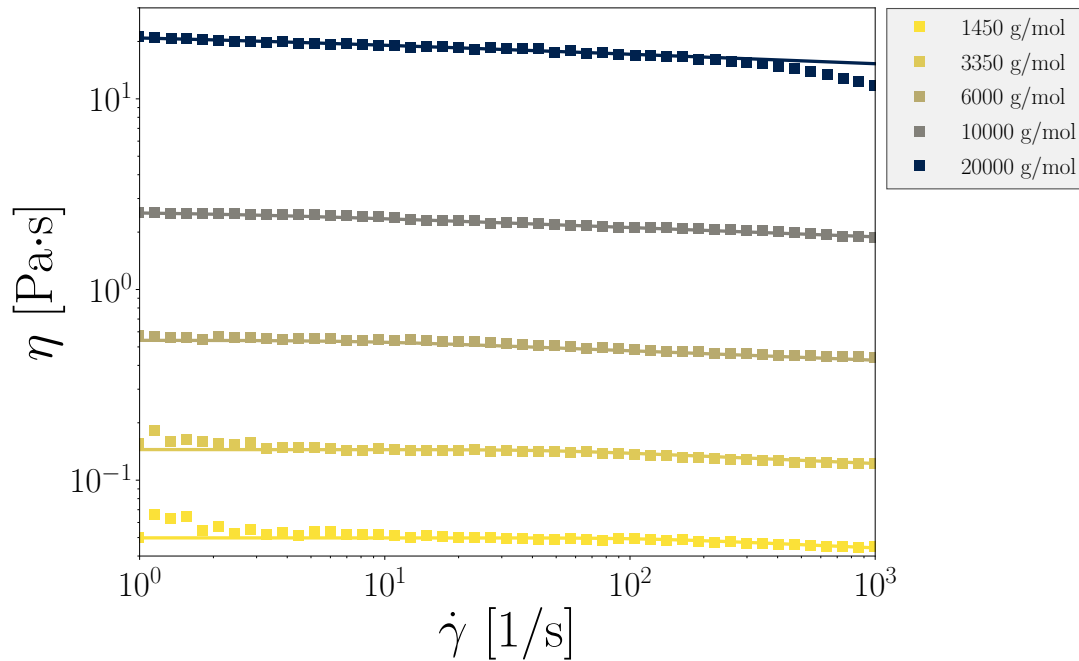


Figure IV.25 – Données rhéologiques pour les PEG à 80 °C, ajustées par le modèle de Carreau-Yasuda.

Les mesures de viscosité présentent une transition autour de la masse critique d'enchevêtrement M_c (figure IV.26). En ajustant l'évolution de η en fonction de M_n par des lois de puissance, on trouve $M_c \approx 4150$ g/mol, soit dans la gamme prévue par la littérature. Cette tendance laisse entrevoir une influence de l'enchevêtrement des chaînes sur les propriétés physiques du liquide.

3.1.3.2 Viscosité et température

La dépendance de la viscosité à la température a été mesurée de 60 à 200 °C avec un rhéomètre Malvern Kinexus Pro en géométrie cône-plan. La température a été contrôlée en l'accroissant puis en la diminuant à un taux de $1\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$, pour un taux de cisaillement fixé à 100 s^{-1} . Les valeurs mesurées en montée et en descente se sont révélées être similaires. La dépendance de la viscosité à la température a pu être modélisée par une loi d'Arrhenius (figure IV.27) :

$$\eta(100\text{ s}^{-1}, T) = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right) \quad (\text{IV.57})$$

Ici $R = 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, A est une viscosité et B est une énergie d'activation.

3.1.4 Masse volumique des liquides

La masse volumique ρ a été mesurée par le biais de la poussée d'Archimède, à l'aide d'une microbalance Dataphysics DCAT 25. Le liquide est placé dans une coupelle, insérée sur le plateau mobile de la microbalance. Il est chauffé en continu, et sa température est mesurée au centre du récipient avec un thermocouple.

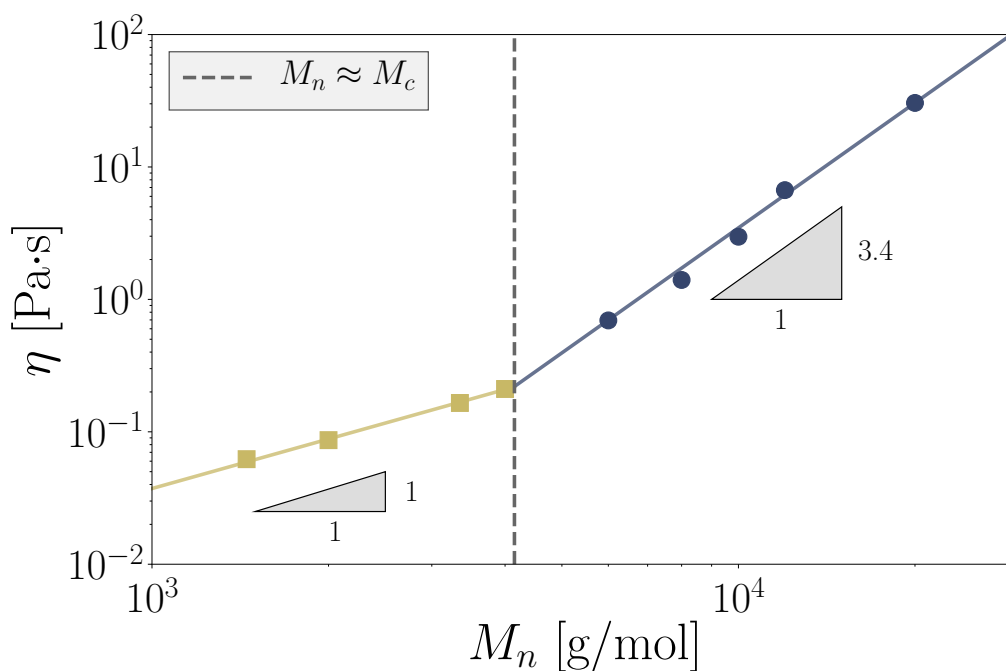


Figure IV.26 – Viscosité des PEG pour $T = 75^\circ\text{C}$ et $\eta = 100\text{ s}^{-1}$ en fonction de leur masse molaire. Des ajustements par des lois de puissance se croisent à $M_n = M_c = 4150\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Au-delà de M_c , On retrouve la dépendance $\eta \propto M_n^{3.4}$ prévue par les modèles [205].

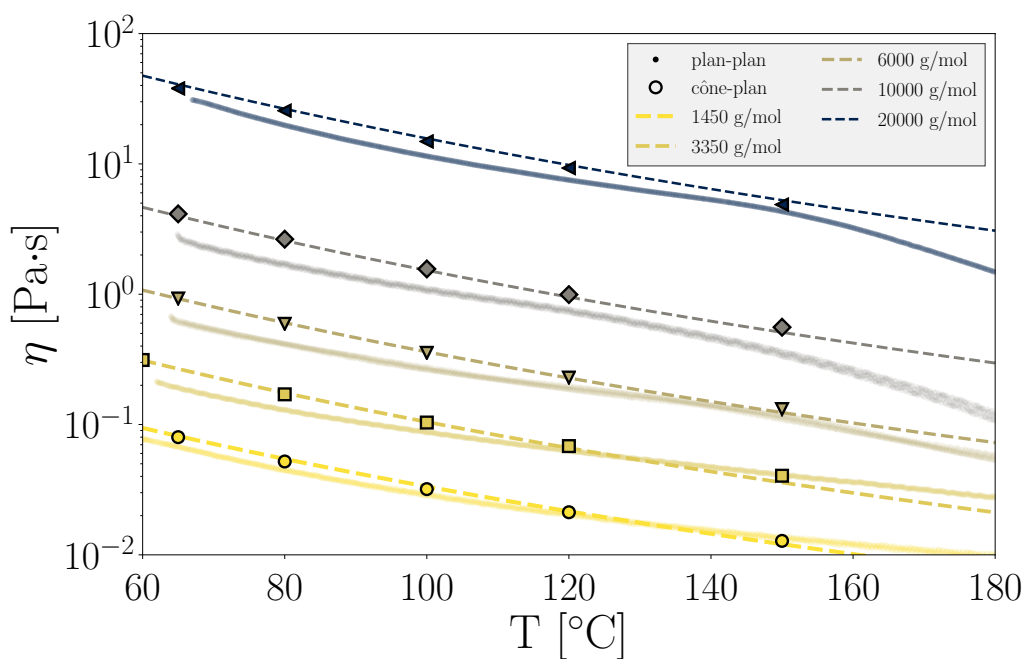


Figure IV.27 – Evolution de la viscosité des PEG en fonction de la température. Les données obtenues avec une géométrie cône-plan se sont avérées plus fiables que pour une géométrie plan-plan. Les premiers ont été ajustés par une loi d'Arrhénius (en tirets).

On immerge une sonde en silicone calibrée de volume $\mathcal{V}_s = 1.34307 \text{ cm}^3$, accrochée à la microbalance par un porte-échantillon. La masse de l'ensemble est mesurée en continu pendant une dizaine de minutes, ou jusqu'à ce que la variation de la masse m soit faible (figure IV.28). La contribution m_0 du porte-échantillon est préalablement évaluée en l'immergeant à vide.

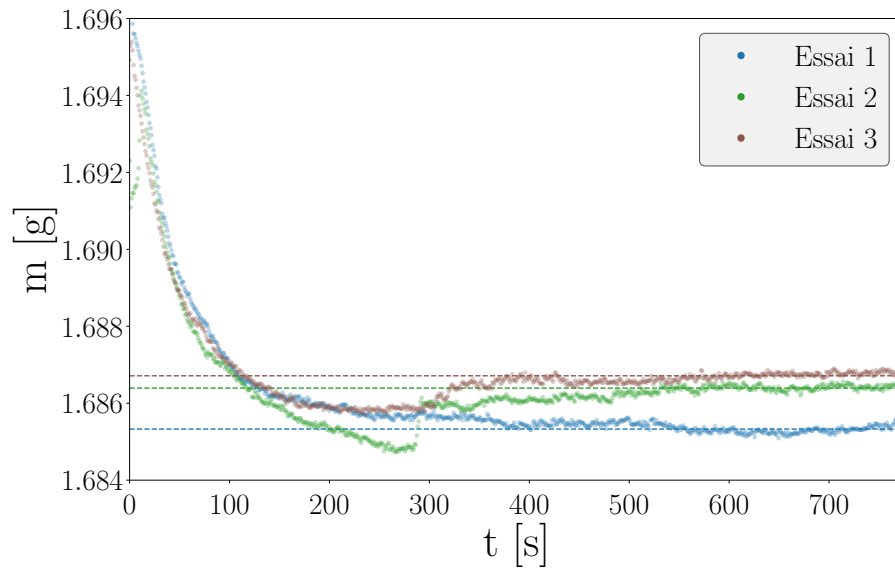


Figure IV.28 – Mesures de masse sur le PEG 3350 à 79 °C.

La masse moyenne est ensuite mesurée sur les derniers instants. L'essai est répété au moins trois fois pour chaque température considérée, et la moyenne de ces essais permet de déduire la densité du liquide via :

$$m - m_0 = \rho \mathcal{V}_s g \tag{IV.58}$$

On remarque que l'évolution de la densité en fonction de la température semble linéaire dans la gamme étudiée (figure IV.29 (a)). On ajuste donc les données par une droite, afin de pouvoir interpoler la densité et pouvoir ensuite adapter la valeur aux conditions expérimentales. L'évolution de la densité peut également être tracée à notre température de référence de 75 °C en fonction de la masse molaire (figure IV.29 (b)).

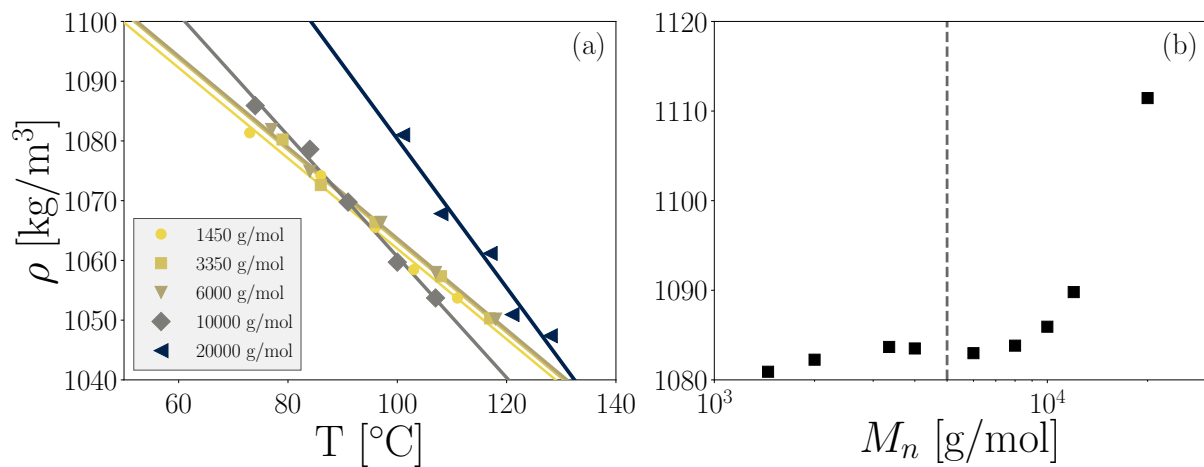


Figure IV.29 – Mesures expérimentales de la densité des PEG :
 (a) en fonction de la température pour différentes masses molaires.
 (b) en fonction de la masse molaire pour une température de 75 °C. On remarque un changement de tendance autour de $M_n \approx M_c$.

3.1.5 Tension de surface liquide-air

La tension de surface γ de l'interface liquide-air des PEG a été mesurée par la méthode de la goutte pendante. Un tensiomètre Krüss DSA 100 a permis d'effectuer les mesures sur une gamme de températures suffisamment large. Le PEG, versé dans une seringue chauffée à la température voulue, s'écoule pour former une goutte stable à la sortie de celle-ci. Le bout de la seringue est situé dans une chambre thermo-régulée, si bien que la goutte doit rester à la température voulue. On capture alors une image de cette goutte, dont le profil est reconnu et ajusté par le logiciel de l'appareil (figure IV.30). On veille à ce que les gouttes utilisées ne contiennent pas de bulles, qui pourraient fausser la mesure.

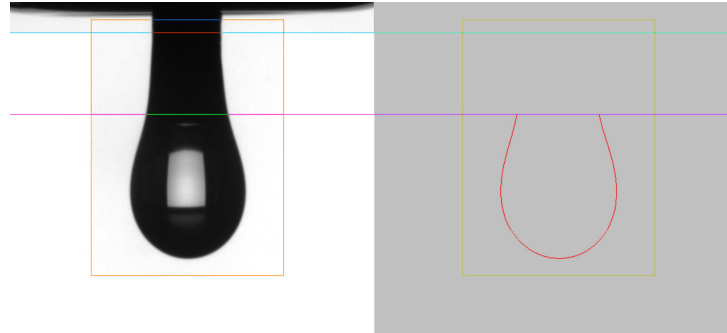


Figure IV.30 – Ajustement du profil d'une goutte de PEG 2000.

A partir de l'ajustement réalisé et de la densité du liquide maintenant connue, la tension de surface peut être évaluée [68]. Cette procédure a été répétée pour chaque liquide par paliers de 10 °C entre 80 et 120 °C, à raison d'une quinzaine de mesures par température. De façon similaire à ce que l'on a pu observer pour la viscosité et la densité, la relation entre γ et M_n change avant et après la masse critique d'enchevêtrement (figure IV.31 (b)).

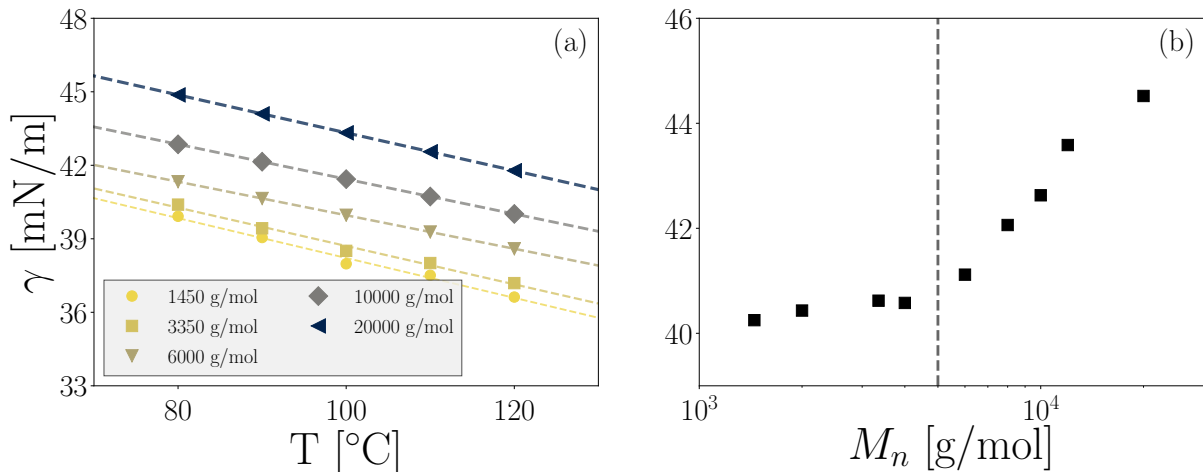


Figure IV.31 – Mesures expérimentales de la tension de surface des PEG :
 (a) en fonction de la température pour différentes masses molaires.
 (b) en fonction de la masse molaire pour une température de 75 °C. On remarque encore un changement de comportement autour de $M_n \approx M_c$.

Pour un liquide donné, on retrouve une évolution linéaire en température comme prédit par la règle d'Eötvös (figure IV.31 (a)). A l'instar de ce qui avait été constaté par Cazaux [68] pour des PA 6,6, la dépendance à la masse molaire du liquide est bien modélisée par la relation de Le Grand et Gaines. Dans le cas de cette étude cependant, il faut considérer séparément

les polymères enchevêtrés ou non, puisqu'on voit apparaître deux comportements différents (figure IV.32).

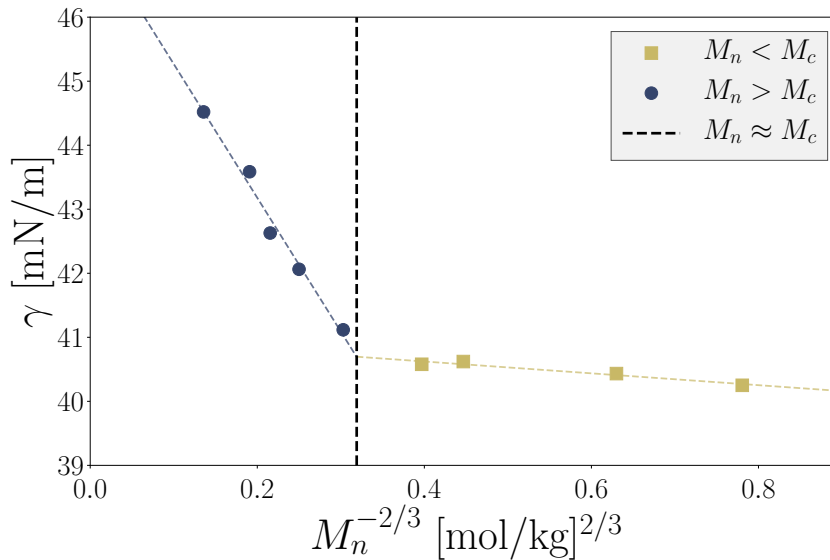


Figure IV.32 – En suivant la loi de Le Grand et Gaines, on retrouve deux comportements distincts autour de M_c (ici pour une température de 75 °C). Celle-ci peut être évaluée à $M_n \approx 5632 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour les polymères non enchevêtrés, on trouve $K_e = 9.24 \times 10^{-4} \text{ N/m}(\text{kg/mol})^{2/3}$ et $\gamma_\infty = 41.0 \text{ mN/m}$. Pour les polymères enchevêtrés, on a $\gamma_\infty = 47.4 \text{ mN/m}$ et $K_e = 2.09 \times 10^{-2} \text{ N/m}(\text{kg/mol})^{2/3}$. Le croisement de ces ajustements du modèle s'opère pour $M_n = 5632 \text{ g/mol}$, qui correspond donc a priori à la valeur de M_c au sens de la tension de surface.

3.1.6 Influence de la masse critique d'enchevêtrement

Toutes les propriétés physiques mesurées ici sont sensibles à la masse critique d'enchevêtrement M_c , qui constitue systématiquement une valeur de transition entre deux comportements modèles. La valeur de M_c déduite des mesures dépend des grandeurs mesurées. Si des lois semi-empiriques tirées de la littérature ont été utilisées pour la tension de surface, d'autres grandeurs ont été ajustées de façon empirique. Les modèles utilisés peuvent donc fortement biaiser les valeurs déduites pour M_c . Il faut aussi noter que les masses molaires des PEG n'ont pas été mesurées dans cette étude. Nous ne connaissons ainsi pas leur distribution exacte, et la valeur de M_n est simplement celle donnée par le fournisseur.

Ces changements de comportements indiquent vraisemblablement une dépendance à la morphologie des molécules qui composent le liquide. Lorsque les chaînes polymères ne sont pas enchevêtrées, elles peuvent se mouvoir quasi-individuellement au sein du liquide. Dès que le nombre d'enchevêtrements par macromolécule dépasse 2, elles forment un réseau, et le déplacement d'une molécule entraîne l'extension et le déplacement de ses voisines. On peut alors également s'attendre à ce que la mouillabilité dynamique des PEG montre une transition autour de la masse critique d'enchevêtrement. C'est ce que nous tâcherons de vérifier dans la partie suivante.

Les résultats des mesures des propriétés physiques des liquides sont résumés dans l'annexe B. Le [tableau B.1](#) présente le comportement des PEG en fonction de la température, et le

tableau B.2 donne les résultats des mesures à 75 °C, température pour laquelle les mesures de mouillage dynamique seront effectuées.

3.2 MESURE DES ANGLES DE CONTACT DYNAMIQUES

3.2.1 Protocole expérimental

Pour mesurer les angles de contact dynamiques sur le substrat de cellulose, le choix s'est porté sur la méthode de Wilhelmy. Celle-ci présente certains avantages par rapport aux méthodes optiques, comme une plus grande facilité à mesurer des angles de contact supérieurs à 90°. La mesure d'angles de contact nécessite des précautions lors de la manipulation du substrat. La surface peut en effet facilement être modifiée, que cela soit par contamination chimique ou par une modification de la topologie.

La mesure par la méthode de Wilhelmy est effectuée sur une microbalance Dataphysics DCAT25, d'une précision de 10^{-5} g, et permettant un contrôle de l'humidité de l'air et de la température jusqu'à 250 °C (figure IV.33). Cet appareil, acquis au cours de ces travaux de thèse, diffère du Krüss K100 SF utilisé par Pucci et al. [218] qui malgré sa précision supérieure ne permettait pas un contrôle de l'humidité, ni de la température au-delà de 80 °C. Le DCAT25 devrait à terme permettre d'évaluer l'influence de nouveaux paramètres, comme l'effet d'un traitement sur les substrats ou de l'humidité.

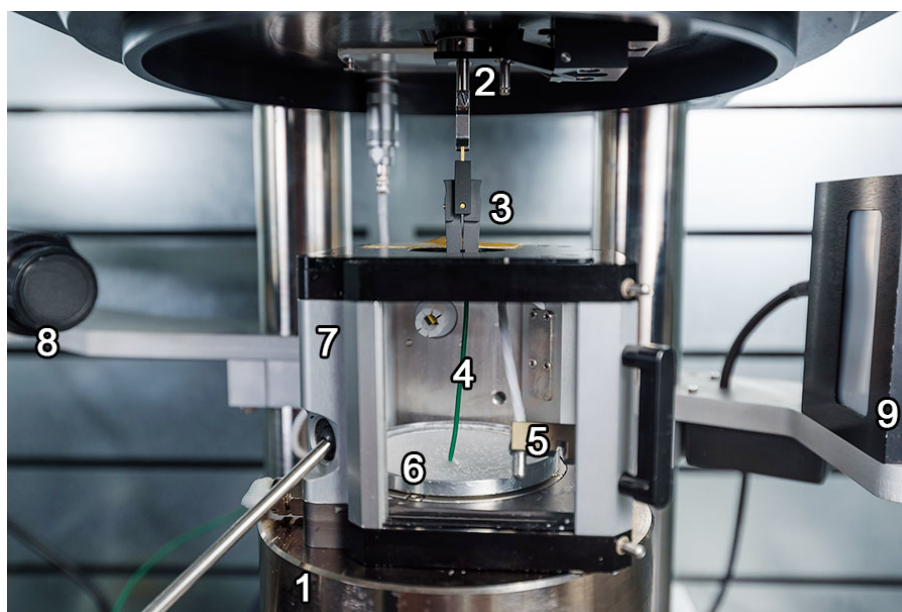


Figure IV.33 – Microbalance DCAT 25 utilisée pour les mesures.

1 plateau mobile chauffé; 2 cellule de force; 3 pince porte-échantillons;
4 thermocouple, retiré pendant la mesure; 5 sonde de température; 6 coupelle
contenant le liquide; 7 chambre thermorégulée; 8 caméra; 9 lampe et diffuseur.

Le liquide (ou les paillettes de thermoplastique) est versé dans une coupelle disposée sur le plateau mobile de la microbalance. Il est ensuite porté à la température voulue, mesurée avec un thermocouple. Les films de cellulose sont plongés dans un bain d'éthanol pendant une heure afin d'enlever le plastifiant (du glycérol) présent à la surface, puis séchés à l'air libre. Ils sont découpés en bandes d'environ 1 cm de côté et 2 cm de hauteur (le long des rainures observables par transparence), et un substrat est fixé au porte-échantillon du tensiomètre.

Le bain de liquide est ensuite rapproché de la cellulose jusqu'à ce qu'elle touche presque sa surface, puis la masse du substrat est tarée et un cycle d'immersion est lancé.

Pendant un cycle, le substrat est immergé à vitesse V contrôlée jusqu'à une profondeur de 7 mm, suivi d'un maintien statique de 2 min, puis d'un retrait à la même vitesse que lors de l'immersion. L'immersion est contrôlée par le déplacement du plateau recevant le liquide, alors que le substrat reste immobile. L'appareil enregistre la masse du système durant le cycle, à une fréquence choisie afin d'obtenir suffisamment de données. Une fois le cycle terminé, la largeur du film est mesurée au microscope à faible grossissement afin d'en déduire le périmètre mouillé p .

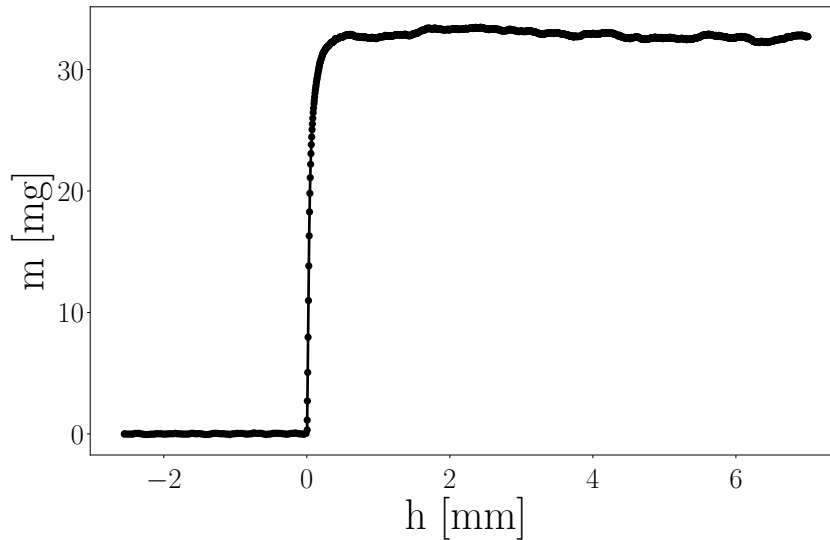


Figure IV.34 – Courbe masse – déplacement d'un PEG 3350 à 0.1 mm/s et 75 °C mesurée à l'avancée.

Pour chaque liquide, l'expérience a été répétée trois fois pour chacune des 8 valeurs de la vitesse, sélectionnées entre $V_{min} = 1 \mu\text{m/s}$ (0.1 $\mu\text{m/s}$ pour le PEG 20000) et $V_{max} = 5 \text{mm/s}$. Différentes mesures ont permis de montrer que la mouillabilité des substrats n'était pas affectée après qu'ils aient été stockés quelques jours en sortie du bain d'éthanol. La méthode de découpe (aux ciseaux ou au scalpel) ne semble pas non plus affecter les mesures. Des mesures complémentaires effectuées sur la microbalance Krüss K100 SF utilisée par Pucci et al. [218] ont également permis d'écartier tout biais lié à l'appareil de mesure.

Afin de déduire les angles de contact, les courbes masse – déplacement ainsi obtenues (figure IV.34) doivent être analysées et traitées.

3.2.2 Traitement des données tensiométriques

Dans cette configuration, l'équilibre des forces dans la direction verticale fait intervenir une force capillaire F_γ , le poids du substrat \mathcal{P} , la poussée d'Archimède Π_A , et la force visqueuse F_v . Il s'écrit :

$$F = mg = F_\gamma + \Pi_A + \mathcal{P} + F_v \quad (\text{IV.59})$$

Ici m est la masse mesurée par la microbalance. Étant donné l'épaisseur des substrats et les masses volumiques des liquides étudiés, on peut négliger la poussée d'Archimède. Le poids du substrat est automatiquement soustrait par l'appareil lors du tarage. On a alors :

$$F = mg = F_\gamma + F_v = \gamma p \cos \theta + F_v \quad (\text{IV.60})$$

Pour des liquides de faible viscosité et à faible vitesse, la force visqueuse peut également être négligée. Un tensiomètre donne donc l'évolution de la masse du ménisque m , et l'angle de contact dynamique est calculé par :

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{mg}{\gamma p} \right) \quad (\text{IV.61})$$

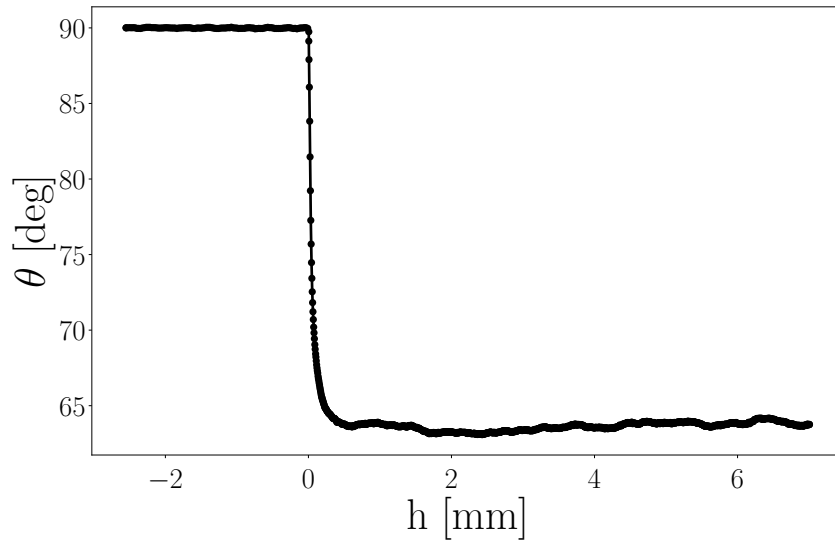


Figure IV.35 – Evolution de l'angle de contact dynamique d'un PEG 3350 à 0.1 mm/s, déduite des données (figure IV.34) et de l'équation IV.61.

3.2.2.1 Force visqueuse exercée sur un substrat

Lorsque la viscosité ou la vitesse devient importante, on ne peut plus négliger la contrainte visqueuse sur le substrat. Il faut alors pouvoir modéliser l'évolution de la force visqueuse en cours d'immersion.

Un certain nombre de modèles de force visqueuse pour la méthode de Wilhelmy sont présents dans la littérature. A partir du cisaillement produit le long d'un substrat immergé à une profondeur L , la force déduite dépend des sources de dissipation prises en compte par les modèles. Wang et al. [285] modélisent un taux de cisaillement sur deux cylindres concentriques de longueurs infinies, et de rayons R_{int} et R_{ext} . Alireza et Kavehpour [5] considèrent que la force visqueuse est dominée par la contrainte au niveau de la ligne de contact. Ramé [224] prend en compte les singularités liées à la ligne triple et au bord inférieur du substrat (figure IV.37). Zhang et Mohseni [300] développent un modèle suivant des considérations similaires, en tenant également compte des dimensions de l'écoulement et de l'angle de contact. Ces modèles sont résumés dans la figure IV.36 et le tableau IV.3.

Comme ils incluent des divergences de contraintes au niveau de la ligne triple ou de l'extrémité du substrat, ces trois derniers modèles font appel à une longueur microscopique ℓ_μ , dont l'interprétation est la même que ce que l'on peut trouver dans le facteur Γ des modèles HD de mouillage dynamique. Cette longueur joue alors un rôle important dans l'estimation de la force visqueuse, avec une dépendance logarithmique à la longueur immergée du substrat.

En inspectant l'évolution de la force mesurée par la microbalance pour de hautes vitesses et des viscosités fortes, on remarque que celle-ci évolue linéairement avec la profondeur d'immersion lorsque le substrat est en équilibre quasi-statique (figure IV.38). Le modèle de

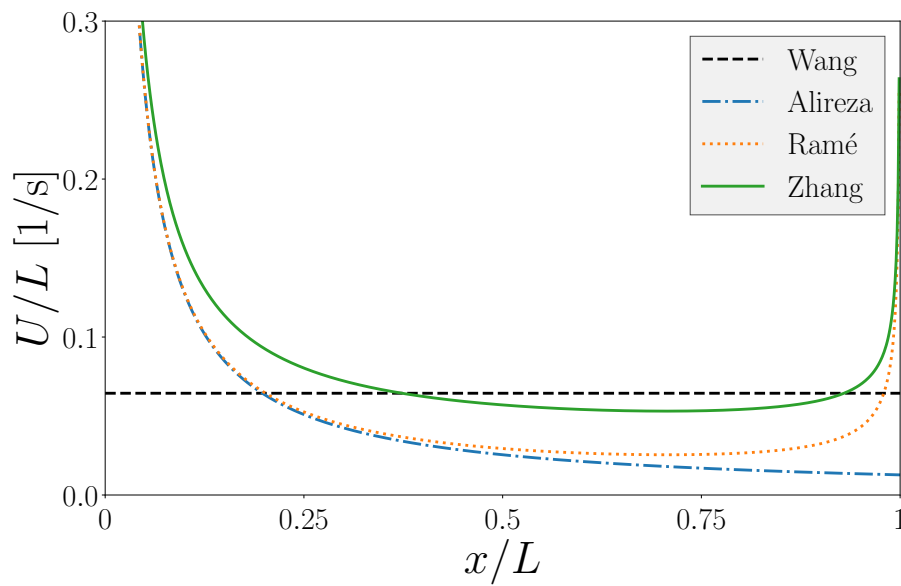


Figure IV.36 – Taux de cisaillement adimensionné U/L en fonction de la distance à la ligne triple x sur un substrat immergé d’une longueur L et à une vitesse $U = L/100$, selon les modèles de Wang, Alireza, Ramé et de Zhang [5, 224, 285, 300]. Pour le modèle de Wang et al., on prend $R_{int} = L$ et $R_{ext} = 2L$. Pour le modèle de Zhang et Mohseni, des valeurs arbitraires de $w = 2L$, $h = 1.5L$ et $D_a = 2/\pi$ (angle de contact de 90°) ont été sélectionnées.

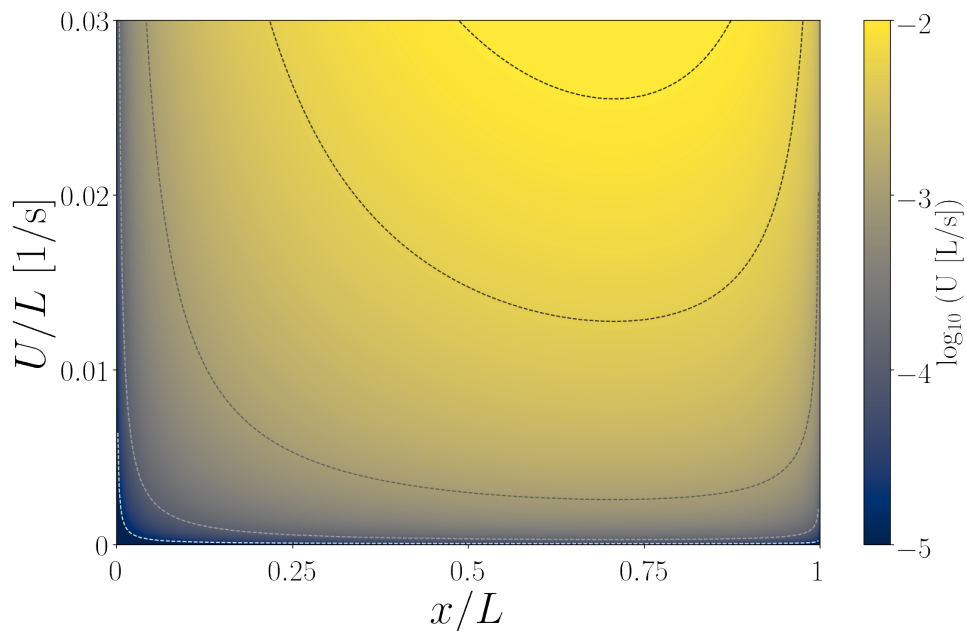


Figure IV.37 – Taux de cisaillement U/L sur un substrat immergé sur une longueur L , selon le modèle de Ramé [224]. Les lignes en tirets représentent des vitesses de 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 5×10^{-3} et 10^{-2} L/s . Les contraintes divergent sur la ligne triple ($x = 0$) et sur l’extrémité du substrat ($x = L$).

Auteurs	Force visqueuse F_v
Wang et al.	$C_v \eta V L$
Alireza et Kavehpour	$\frac{4\eta V p}{\pi} \ln\left(\frac{L}{\ell_\mu}\right)$
Ramé	$\frac{4\eta V p}{\pi} \ln\left(\frac{L + \sqrt{L^2 - \ell_\mu^2}}{\ell_\mu}\right)$
Zhang et Mohseni	$2\eta V p \left[D_a \ln\left(\frac{L}{\ell_\mu}\right) + 2\frac{L - \ell_\mu}{w} + \sqrt{\frac{L - \ell_\mu}{h}} \right]$

Tableau IV.3 – Modèles de force visqueuse exercée sur un substrat pour la méthode de Wilhelmy. Ici C_v est un coefficient de traînée, w et h sont respectivement les distances entre le substrat et le bord ou le fond de la cuve, et D_a est un coefficient dépendant de l'angle de contact apparent.

Wang et al. semble donc être le plus adapté pour modéliser les expériences. A partir de ce constat, un traitement simple des données peut être réalisé.

La force visqueuse sur le substrat dépend de la contrainte exercée par le liquide sur la surface immergée. Par une régression linéaire, on peut alors retrouver la force équivalente subie par le substrat pour une profondeur d'immersion nulle, éliminant de fait l'influence de la viscosité (figure IV.38). Cette méthode permet également de compenser l'influence de la poussée d'Archimède, puisque celle-ci dépend du volume immergé.

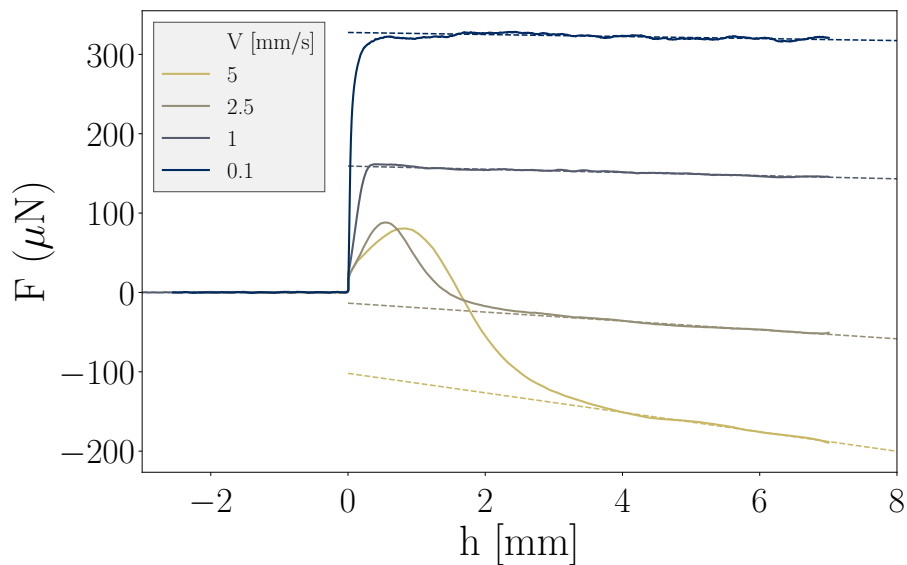


Figure IV.38 – Ajustements sur les données masse – déplacement pour un PEG 3350 à différentes vitesses.

3.2.3 Angles de contact dynamiques

En suivant le protocole établi dans la sous-section 3.2.1, et le traitement des données présenté en sous-section 3.2.2, on obtient l'évolution des angles de contact dynamiques des PEG. Leur dépendance au nombre capillaire est présentée figure IV.39.

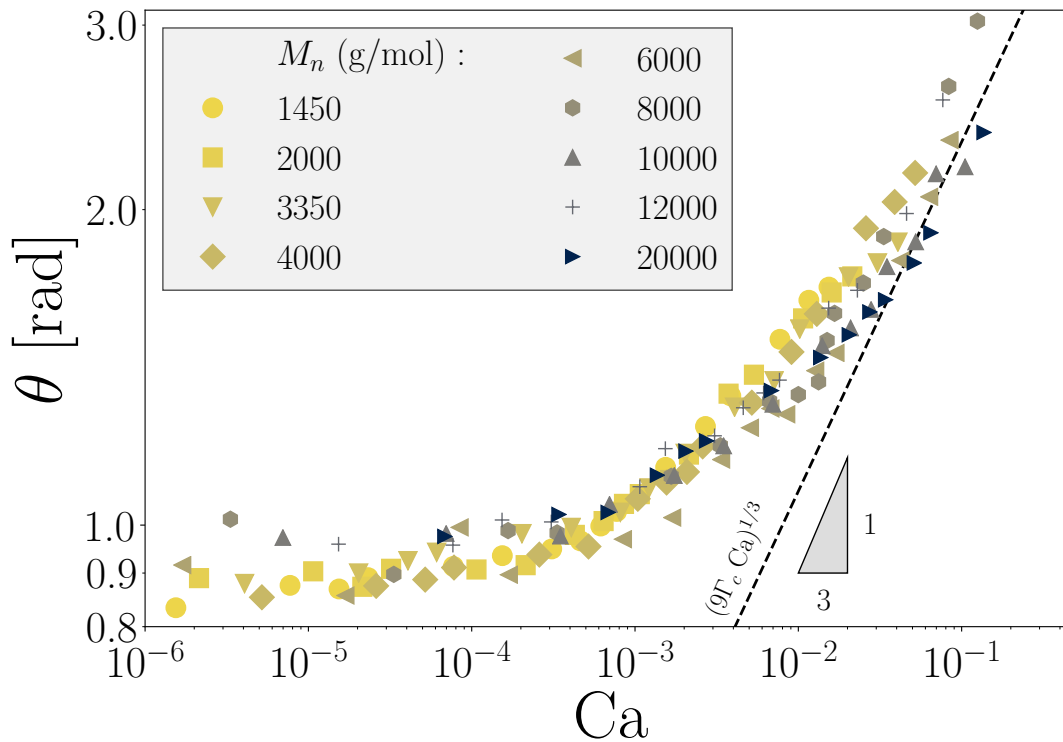


Figure IV.39 – Angles de contact dynamiques des PEG en fonction du nombre capillaire Ca . On retrouve la pente prévue par le modèle de Cox-Voinov pour des Ca élevés, avec un paramètre $\Gamma_c = 13.9$ correspondant aux propriétés du PEG pour $M_n \approx M_c$.

On constate que l'ensemble des données semble suivre un courbe maîtresse. Cette observation conforte l'idée d'une dynamique uniquement pilotée par une compétition entre viscosité et capillarité, révélée par la dépendance au nombre capillaire Ca . Pour des nombres capillaires élevés, on retrouve une relation de la forme $\theta \propto Ca^{1/3}$, signe de la pertinence du modèle de Cox-Voinov dans ce domaine. On ne peut en revanche pas lier les faibles Ca à un régime de type $\theta \propto Ca^{1/2}$ caractéristique de la force d'Young non compensée, puisqu'un tel régime dépend de l'approximation des petits angles – qui est acceptable pour des configurations totalement mouillantes, mais n'est pas valide ici.

Les expériences correspondant à de grandes valeurs de Ca ont été systématiquement ignorées. Elles sont généralement accompagnées d'un entraînement d'air au niveau de la ligne triple, et donnent donc des angles de contact non mesurables par la méthode de Wilhelmy. Pour les liquides les plus visqueux (en particulier le PEG 20000), les données recueillies à hautes vitesses s'accompagnent d'incertitudes élevées. La forte viscosité implique un temps de relaxation des ménisques important, et une configuration quasi-statique n'est pas nécessairement atteinte durant l'expérience. La régression effectuée sur les courbes force – profondeur d'immersion est alors potentiellement erronée à cause d'une fausse impression de linéarité. La faible profondeur des coupelles contenant le liquide empêche toute mesure précise dans ces conditions spécifiques : la vitesse étant fixée, le substrat atteint le fond du récipient avant que la configuration quasi-statique soit atteinte.

Une incertitude supplémentaire demeure sur les régressions, liée à la découpe des substrats. Si les bords latéraux ne sont pas parfaitement parallèles, la longueur de la ligne de contact évolue au fil de l’immersion et modifie la pente estimée par les ajustements force – profondeur. Les angles de contact déduits des mesures dépendent fortement de p , si bien qu’un erreur de quelques dizaines de micromètres peut modifier les mesures de manière notable, en particulier pour des angles éloignés de 90° . Une correction nécessiterait de mesurer l’évolution de la largeur du substrat en fonction de la profondeur d’immersion, alors que nous avons simplement estimé une largeur moyenne dans cette étude.

On remarque également une légère différence de tendance entre les angles de contact dynamiques de PEG enchevêtrés ou non (figure IV.40). Alors que les PEG non enchevêtrés se regroupent presque parfaitement autour de la même courbe maîtresse, les PEG enchevêtrés présentent une plus grande dispersion, en particulier aux hautes et basses vitesses. La tendance relevée aux hautes vitesses pourrait découler des incertitudes liées à la mesure, mais on observe cependant un biais tendant à donner des angles de contact inférieurs aux valeurs correspondantes sur la courbe maîtresse. La tendance relevée aux basses vitesses pourrait être éprouvée par la mesure des angles de contact statiques.

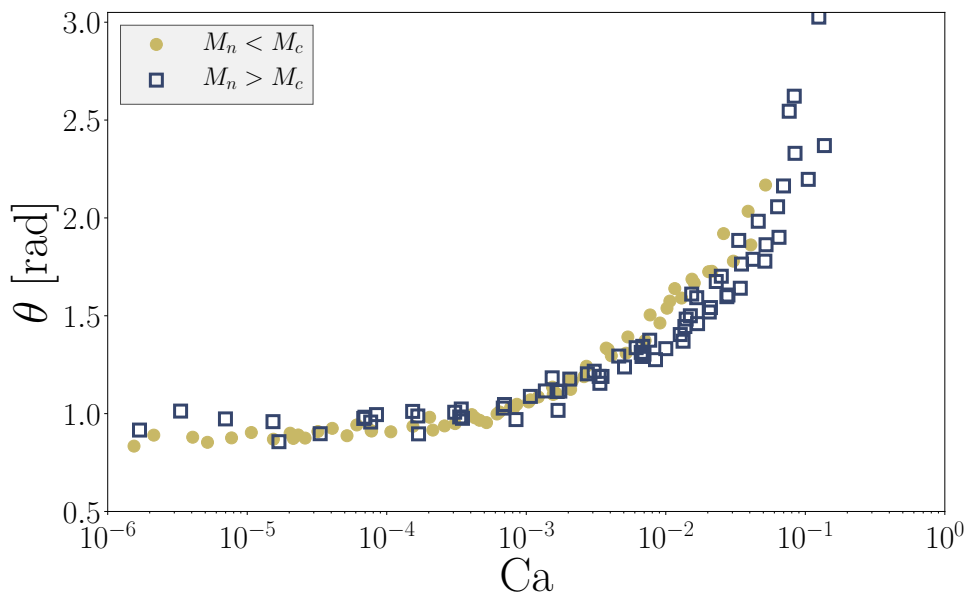


Figure IV.40 – Angles de contact dynamiques en fonction du nombre capillaire et de l’enchevêtrement des chaînes de polymères.

3.2.4 Angles de contact statiques

Les modèles de mouillage dynamique expriment un angle dynamique en tenant compte d’un angle de contact d’équilibre statique θ_e . Dans les faits, on mesurera plutôt un écart à l’angle statique d’avancée θ_a lorsque le liquide avance, et à l’angle statique de reculée θ_r lorsqu’il recule. L’hystérèse joue donc un rôle dans la dynamique du mouillage, puisqu’elle peut modifier l’écart à l’équilibre statique de la ligne triple.

Comme nous nous intéressons ici seulement à l’avancée du liquide, nous mesurerons des angles statiques d’avancée θ_a . Puisqu’ils constituent l’état d’équilibre le plus proche pour une ligne triple qui avance, nous utiliserons de façon interchangeable les notations θ_a et θ_e . La valeur de θ_e devra être connue et donc mesurée afin d’analyser les angles de contact dynamiques.

La mesure de θ_e a été faite de deux façons. D'une part, les cycles de mesure d'angles de contact dynamiques comprennent une phase de 2 min durant laquelle le substrat est maintenu immobile après l'avancée de la ligne triple. Au fil du temps, le ménisque se relaxe et l'angle de contact se rapproche de θ_a . Les valeurs mesurées en fin de la phase statique pour de faibles vitesses d'avancées sont donc censées être une bonne estimation de θ_e (figure IV.41).

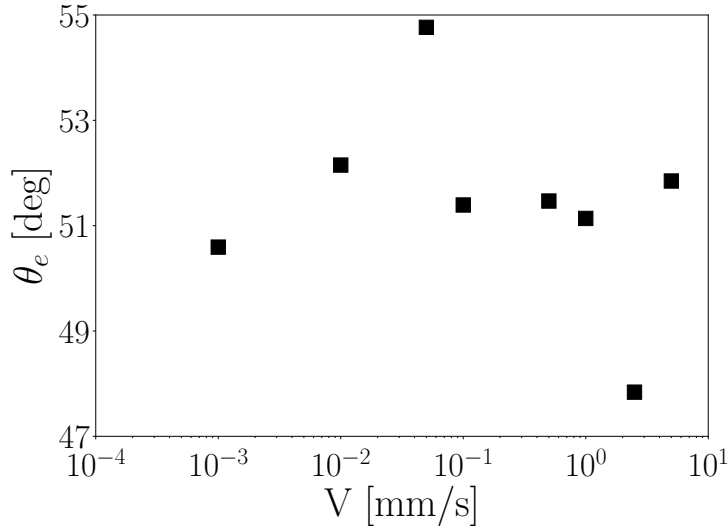


Figure IV.41 – Valeurs de θ_e pour le PEG 3350 à 75 °C, mesurées en fin de la phase statique lors de la mesure des angles dynamiques. Les vitesses d'avancée influencent faiblement les valeurs mesurées.

Les angles de contact statiques ont également été mesurés par des la méthode de Wilhelmy en configuration statique (figure IV.42). Pour mesurer θ_a , on suit une procédure similaire à celle utilisée pour la mesure d'angles de contact dynamiques. On immerge le substrat jusqu'à une profondeur de 7 mm, puis on l'immobilise pendant plusieurs heures en mesurant la masse. Lorsque l'étalement du liquide cesse, la masse mesurée donne θ_a à partir de l'équation IV.61. On suit un protocole similaire pour l'angle de contact statique de reculée θ_r , en immobilisant cette fois-ci le substrat après l'avoir quasiment retiré du liquide.

Les mesures ainsi réalisées donnent des valeurs proches (figure IV.43). On note que l'hystérèse est faible ($\theta_a - \theta_r < 3^\circ$ pour le PEG 3350 – figure IV.42). Ce constat conforte la faible hétérogénéité mesurée sur les substrats de cellulose. Lorsqu'on trace l'évolution de θ_e en fonction de la masse molaire des PEG, on remarque encore un changement de tendance aux alentours de la masse critique d'enchevêtrement M_c .

Le comportement dynamique en mouillage des PEG sur des substrats de cellulose a été caractérisé expérimentalement. Une influence de la conformation des chaînes de polymère sur les caractéristiques physiques des liquides a été relevée, se manifestant systématiquement par une transition autour de la masse critique d'enchevêtrement. Nous allons maintenant pouvoir utiliser les modèles de mouillage dynamique exposés en début de chapitre pour décrire les mesures. Nous étudierons notamment l'effet de la masse molaire des polymères sur la dynamique du mouillage.

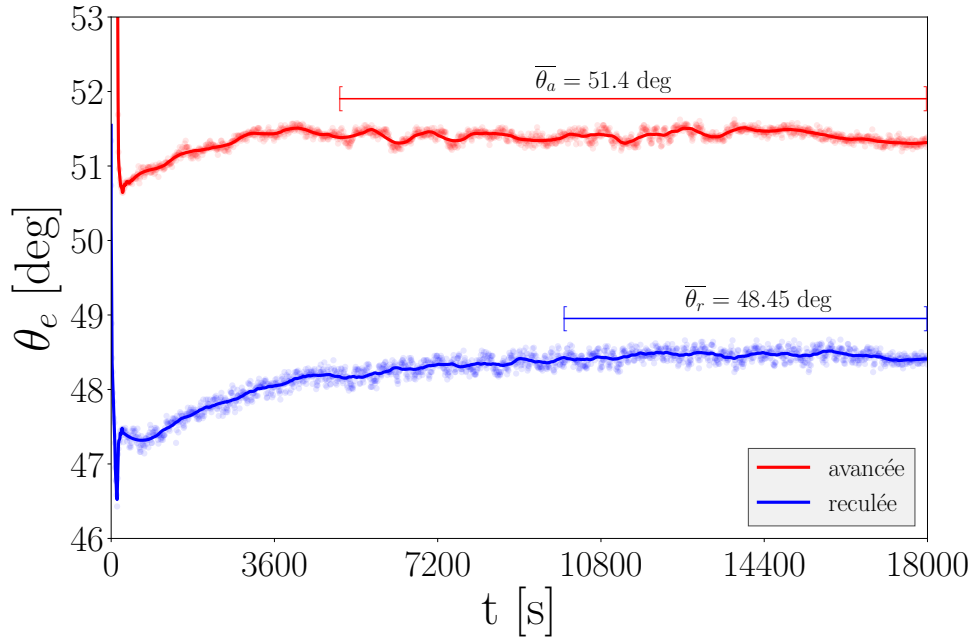


Figure IV.42 – Mesures de θ_a et θ_r pour le PEG 3350 à 75 °C par la seconde méthode.

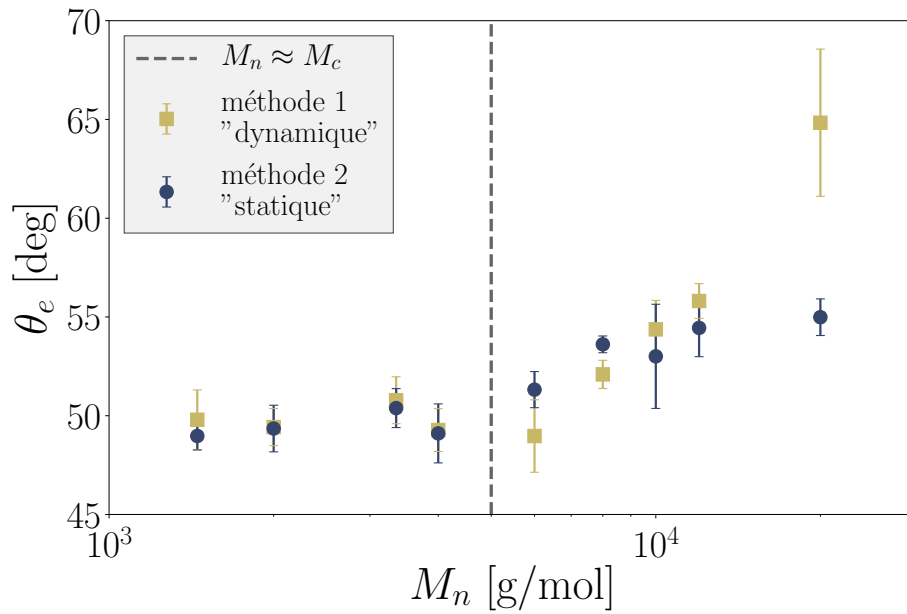


Figure IV.43 – Angles de contact statiques d'avancée des PEG à 75 °C. La masse critique d'enchevêtrement semble ici aussi marquer une transition.

Les données recueillies ont pu être confrontées aux modèles de mouillage dynamique présentés dans la partie 2. Pour cela, nous avons eu recours à des logiciels et bibliothèques implémentant diverses techniques d'optimisation, qui nous ont permis d'évaluer des paramètres ajustant au mieux les modèles aux données.

4.1 PROCÉDURE D'AJUSTEMENT

4.1.1 Modèles sélectionnés

Les modèles considérés dans cette étude sont les suivants :

- **HD** : modèle HD de Cox-Voinov (équation IV.23).
- **MKT (V)** : modèle MKT avec prise en compte de la viscosité (équation IV.29b)
- **MKT (VL)** : modèle MKT avec prise en compte de la viscosité, linéarisé (équation IV.30)
- **MKT (A)** : modèle MKT avec prise en compte de l'adhésion (équation IV.31b)
- **Petrov** : modèle de Petrov, incluant MKT (V) (équation IV.39)
- **Petrov (VL)** : modèle de Petrov et Petrov, incluant MKT (VL)
- **Petrov (Γ)** : modèle de Petrov et Petrov, incluant MKT (V) en fixant Γ dans l'expression de Cox-Voinov
- **IFM** : modèle de formation d'interfaces (équation IV.55)

Nous pourrions ainsi estimer les adéquations respectives de plusieurs familles de modèles avec les données expérimentales, en suivant une procédure similaire à celle utilisée par Seveno et al. [239]. La grande variété de modèles de cinétique moléculaire engendre notamment de multiples variantes possibles du modèle de Petrov et Petrov.

Nous commencerons par sélectionner un modèle de chaque famille afin de comprendre ce qu'implique la prise en compte de différentes échelles (tableau IV.2). Nous tâcherons par la suite de raffiner les résultats obtenus en comparant certains modèles de cinétique moléculaire.

4.1.2 Estimation d'erreur

Comme les modèles sont pour la plupart non-linéaires, l'estimation des ajustements ne peut pas simplement être réalisée par le biais d'un coefficient de détermination r^2 . En partant des hypothèses que les mesures θ_i sont indépendantes et réparties de manière normale autour d'une valeur attendue pour chaque condition expérimentale considérée, on utilisera la statistique du χ^2 réduit [237]. Celle-ci permet d'estimer l'erreur entre les données θ_i et le modèle ajusté θ_{Mi} :

$$\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{\nu} = \frac{1}{\nu} \sum_i \frac{(\theta_i - \theta_{Mi})^2}{\theta_{Mi}^2} \quad (\text{IV.62})$$

ν est le nombre de degrés de liberté, soit la différence entre le nombre de points expérimentaux et le nombre de paramètres du modèle. Minimiser χ^2 revient finalement à ajuster au mieux le modèle aux données. On peut également évaluer la crédence de l'ajustement à partir de la loi de probabilité du χ_v^2 .

On remarque que la forme utilisée pour l'IFM empêche toute comparaison avec les autres modèles : l'ajustement de l'IFM est réalisé en minimisant l'estimation d'erreur sur le nombre capillaire correspondant à un angle de contact dynamique mesuré, à l'inverse des autres ajustements. Cela se traduira par d'importantes différences dans les erreurs estimées.

4.1.3 Méthodes

La première méthode consiste à écrire une routine en python, en tirant parti de la bibliothèque `scipy`. Cette dernière contient des routines de minimisation, pouvant faire appel à une grande variété d'algorithmes d'optimisation. Bien qu'elle offre une grande liberté de traitement des données, elle s'avère relativement contraignante pour la manipulation de données provenant de sources diverses (qui peuvent nécessiter des algorithmes différents) et son utilisation est prôné aux erreurs d'implémentation.

La deuxième méthode consiste à utiliser la fonction `fit` du logiciel Gnuplot. Celle-ci permet d'ajuster les données aux modèles par la méthode des moindres carrés, en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg. Elle fournit de plus la valeur de χ^2 associée à l'ajustement réalisé.

Pour chaque ensemble de données, on ajuste tour à tour chacun des modèles en cherchant un vecteur de paramètres libres optimaux. Ceux-ci dépendent du modèle utilisé, et on essaiera également les mêmes ajustements en considérant θ_e comme un paramètre libre.

4.1.4 Ajustement de données expérimentales

Les modèles ont tout d'abord été confrontés aux données issues de l'étude expérimentale de Pucci et al. [218], qui a porté sur une partie des mêmes PEG étudiés dans cette thèse. Cette étude a également été menée sur une paraffine, totalement mouillante sur les substrats de cellulose. Ces premiers ajustements, réalisés avec la première méthode, ont permis de donner de premières indications sur les modèles considérés.

D'autres ajustements ont par la suite été réalisés sur les données présentées dans ce chapitre, et sur celles issues de diverses sources de la littérature, présentant chacune des expériences de mouillage dynamique réalisés par un étalement du liquide en régime forcé. Cinq de ces études ont été réalisées par la méthode de Wilhelmy [4, 27, 128, 183, 233]. Quatre autres viennent de mesures optiques, dont deux ont été réalisées par défilement d'une bande sur un banc [41, 104], une par un écoulement forcé dans un tube capillaire [134] et une dernière sur un dispositif similaire à celui utilisé dans la méthode de Wilhelmy [258].

Chacune des études tirées de la littérature fournit les caractéristiques des liquides utilisés (masse volumique, viscosité, angle de contact statique et tension de surface). On notera que certaines de ces valeurs fournies apparaissent discutables. En particulier, Ellison et Tejada [104] estiment que la plupart de leurs essais faits sur des systèmes totalement mouillants ($\theta_e = 0$), alors que le comportement asymptotique de leurs données pour $Ca \rightarrow 0$ semble souvent indiquer le contraire. Les masses molaires des liquides n'étant pas nécessairement précisées, celles des liquides simples ont été déduites de bases de données extérieures.

4.2 AJUSTEMENTS SUR LES PEG

4.2.1 Données de Pucci et collab.

Les modèles ont tout d'abord été confrontés aux données issues de l'étude expérimentale de Pucci et al. [218], qui a porté sur une partie des mêmes PEG étudiés dans ce mémoire de thèse.

Cette étude a également été menée sur une paraffine, totalement mouillante sur les substrats de cellulose. Ces ajustements, réalisés suivant la première méthode, ont permis d'obtenir des indications sur les modèles considérés (tableau IV.4).

Matériau		θ_e fixé			θ_e libre		
		HD	MKT	Combiné	HD	MKT	Combiné
TOTALEMENT MOUILLANT	25	95.6	99.9	99.4	88.5	99.4	1.3
	50	9.5	96.6	87.6	3.3	61.3	72.2
	75	1.1	86.3	14.6	0.2	0.0	0.0
	MOYENNES	35.4	94.3	67.2	30.7	53.6	24.5
PARTIELLEMENT MOUILLANT	75	93.7	99.2	100	92.4	99.5	100
	75	0.0	35.3	99.9	99.7	99.7	99.7
	75	92.8	100	100	86.9	100	100
	MOYENNES	62.2	78.2	100.0	93.0	99.7	99.9

Tableau IV.4 – Crédence des ajustements (en %) sur les données de Pucci et al. [218].

Plusieurs remarques peuvent déjà être tirées de ces ajustements sur les modèles :

HD

Ajuste généralement mal les données en mouillage total. Il convient bien au mouillage partiel, avec un ajustement qui semble avoir échoué pour le PEG 3350 lorsque l'angle de contact statique est imposé.

MKT (v)

Ajuste bien la plupart des données, en mouillage total ou partiel. On remarque un problème similaire au modèle HD pour le PEG 3350.

PETROV

Semble parfaitement adapté au mouillage partiel. Il est également assez performant pour le mouillage total.

Le cas du PEG 3350 montre l'importance de la détermination de l'angle de contact statique vis-à-vis de la conclusion qui peut être tirée d'un ajustement. Lorsque des données sont principalement situées dans les faibles vitesses, un angle de contact statique inadéquat peut sembler invalider totalement un modèle, pourtant potentiellement adapté. Cela prouve la nécessité de mesurer les angles de contact à l'équilibre de manière rigoureuse si l'on souhaite prédire l'évolution des angles de contact dynamiques.

Il convient cependant de garder à l'esprit que ces ajustements, réalisés sur une quantité limitée de données, ne permettent pas de conclure définitivement quant à l'utilité des modèles. On remarque ainsi que certains paramètres prennent des valeurs peu réalistes malgré un bon ajustement (tableau IV.5). Les valeurs très élevées de Γ invalident l'utilisation du modèle de Cox-Voinov seul, en particulier pour les PEG. Le modèle de cinétique moléculaire permet d'identifier des valeurs généralement plus raisonnables, mais reste limité à la modélisation d'une seule échelle.

Le modèle de Petrov ajuste bien les données et implique deux échelles, mais il surestime également la contribution visqueuse. Une hypothèse sur les longueurs microscopique et macroscopique mises en jeu permettrait de fixer le terme Γ , et il resterait donc à évaluer la cohérence des paramètres κ et λ obtenus par de tels ajustements. Dans les prochaines analyses, nous essaierons de suivre cette piste (dénommée **Petrov** (Γ)) dans la sous-section 4.1.1 en fixant la longueur capillaire comme échelle de longueur macroscopique. La longueur microscopique sera définie à partir du volume moléculaire $v_m = M_n / (\rho N_A)$ comme :

$$\ell_\mu = \left(\frac{M_n}{\rho N_A} \right)^{1/3} \quad (\text{IV.63})$$

LIQUIDES		MODÈLES					
Nature	T (°C)	HD	MKT (V)		Petrov		
		Γ	λ (nm)	κ (MHz)	Γ	λ (nm)	κ (MHz)
Paraffine	25	19.0	0.80	0.6	6×10^{-7}	0.8	0.7
	50	18.3	0.84	1.9	6×10^{-7}	0.8	2.3
	75	18.7	0.05	25900	7×10^{-7}	0.9	3.9
PEG 1450	75	42.4	0.88	0.6	23.5	1.3	0.2
PEG 3350	75	33.1	0.74	0.6	27.8	1.9	0.3
PEG 10000	75	26.3	0.79	0.2	3.9	0.8	0.2

Tableau IV.5 – Paramètres identifiés pour les modèles HD, MKT (V) et Petrov sur les données de Pucci et al. [218].

La longueur microscopique peut également être définie de différentes manières selon le type de molécules considéré. On pourrait par exemple songer à utiliser le rayon de giration R_g des polymères, ou une expression mixte tenant compte d'une transition entre ces modèles liée à l'enchevêtrement des chaînes.

4.2.2 Données de cette étude

Les PEG caractérisés en début de chapitre ont été utilisés pour l'ajustement par la seconde méthode (Gnuplot). Les statistiques χ^2 des ajustements de chaque modèle sont comparées dans la [figure IV.44](#). On remarque globalement que les modèles de MKT avec prise en compte de l'adhésion ou viscosité linéarisée ajustent relativement mal les données. La prise en compte de la MKT linéarisée dans le modèle de Petrov permet d'améliorer sensiblement l'ajustement, mais celui-ci reste moins performant que les modèles de Cox-Voinov, de MKT, ou les autres modèles de Petrov. Ces derniers ajustent au mieux les données.

En règle générale, les ajustements faits sur le PEG 20000 semblent présenter des valeurs aberrantes. Cette observation peut être expliquée de plusieurs manières. On pourrait remettre en cause les données expérimentales, puisque la grande viscosité du PEG 20000 induit des temps caractéristiques longs. Aux Ca élevés, il n'est donc pas certain que le système ait atteint une configuration quasi-statique lors de la mesure. On peut également remettre en cause les modèles utilisés pour ajuster les données, puisque le caractère non-newtonien du liquide est susceptible d'apparaître pour les taux de cisaillement mis en jeu avec ce liquide.

Les valeurs du paramètre Γ pour les ajustements par le modèle de Cox-Voinov sont similaires à celles déduites des données de Pucci et al. La tendance laisse penser que celui-ci dépend du logarithme de la masse molaire du liquide ([figure IV.45](#)). Ce constat doit malgré tout être relativisé au vu des valeurs de Γ relevées, qui sont largement supérieures à celles théoriques pour $M_n < M_c$. Cela implique une longueur microscopique qui n'a pas de signification physique (très petite). Le modèle compense en fait l'absence de prise en compte de la dissipation microscopique par une augmentation déraisonnable de la dissipation visqueuse. On en conclut que la description de la dynamique du mouillage par les PEG nécessite également de modéliser l'échelle microscopique.

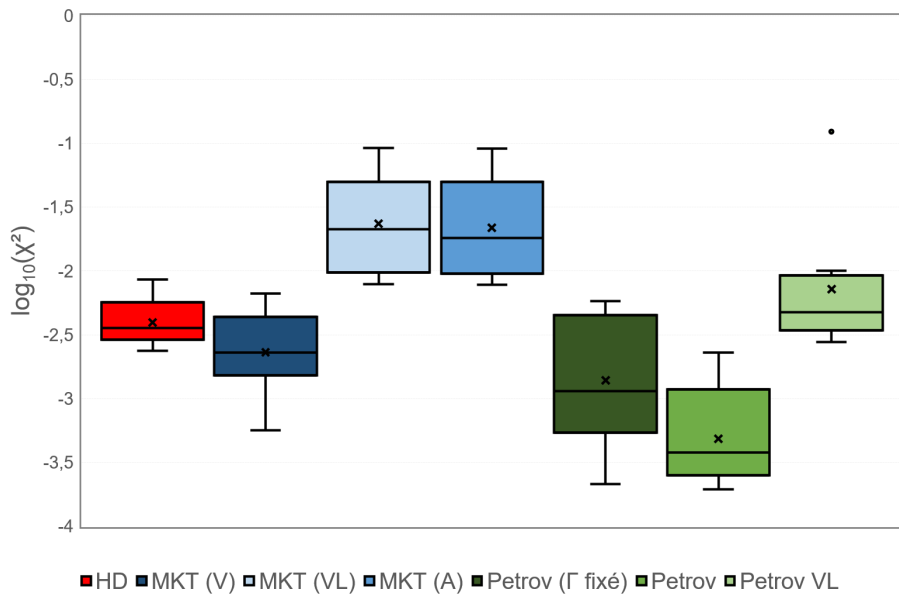


Figure IV.44 – Diagramme des estimations d’erreur pour les ajustements sur les PEG, selon les modèles considérés. Les « moustaches » indiquent les maxima et minima, les croix indiquent les moyennes, les points montrent les valeurs aberrantes et les boîtes représentent le premier et troisième quartile.

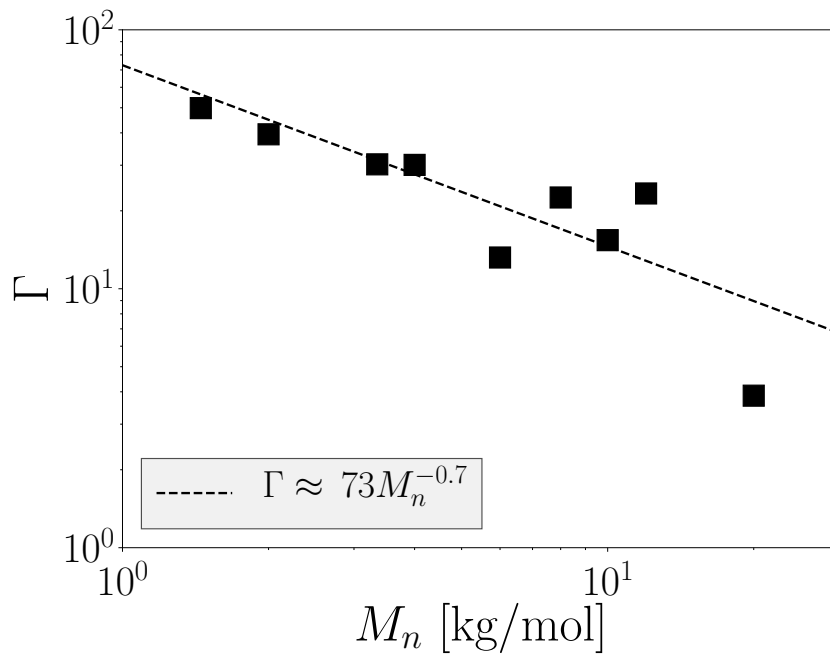


Figure IV.45 – Valeurs de Γ obtenues pour l’ajustement des données par le modèle de Cox-Voinov.

Les paramètres obtenus par les ajustements du modèle MKT (V) restent acceptables quant à leur interprétation physique (figure IV.53). Les valeurs de λ varient peu (aux alentours de 1 nm) et sont sujets à une erreur faible. Le paramètre κ semble cependant sujet à un changement de tendance aux alentours de la masse critique d'enchevêtrement, et ne dépasse pas les 10 THz lorsque $M_n > M_c$. Rappelons également que le modèle de MKT ne décrit vraisemblablement que l'évolution d'un angle de contact microscopique. Or, nous avons pu constater en observant les courbes tensiométriques que les forces visqueuses modifiaient l'angle de contact macroscopique à haute vitesse (figure IV.38).

Le modèle de Petrov semble donc tout indiqué pour modéliser la dynamique du mouillage par des PEG. On retrouve des valeurs surestimées de dissipation visqueuse lorsque Γ est considéré comme un paramètre libre ($\Gamma > 15$). Fixer Γ par le biais de la relation IV.63 permet cependant d'obtenir des ajustements avec des erreurs très faibles (figure IV.46) et prenant en compte deux mécanismes, tout en identifiant des paramètres aux sens physiques acceptables.

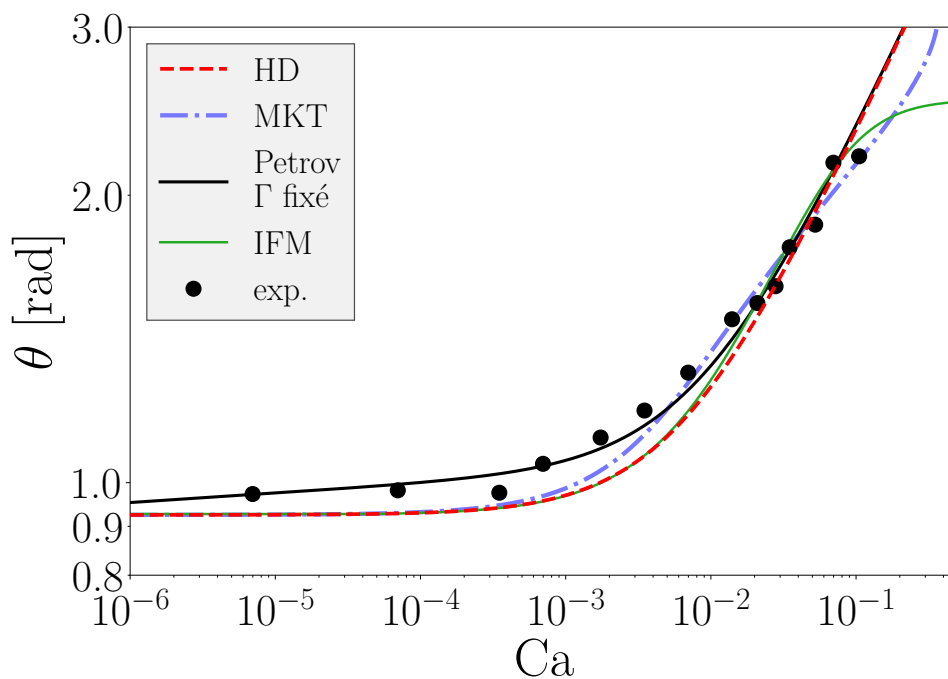


Figure IV.46 – Comparaison de l'ajustement de plusieurs modèles pour le PEG 10000.

Une discussion plus approfondie des résultats liés à cette approche sera présentée dans la section 4.4, où nous verrons que des informations plus fines peuvent être déduites du modèle. Nous allons tout d'abord commencer par confronter l'ensemble des modèles aux données issues de la littérature évoquées dans la sous-section 4.1.4, afin de mieux appréhender les limites du modèle de Petrov et de l'approche développée ici.

4.3 AJUSTEMENTS SUR D'AUTRES SYSTÈMES

L'ensemble des données de mouillage dynamique recueillies dans ce travail [4, 27, 41, 104, 128, 134, 183, 233, 258] ont été analysées suivant la même méthodologie. La qualité des ajustements est présentée figure IV.47.

Par rapport aux ajustements réalisés sur les PEG et paraffines, on retrouve des tendances similaires avec une bonne performance des modèles MKT (V), Petrov et de Petrov modifié. Cette fois-ci, les ajustements par le modèle de Petrov modifié sont moins adéquats en moyenne

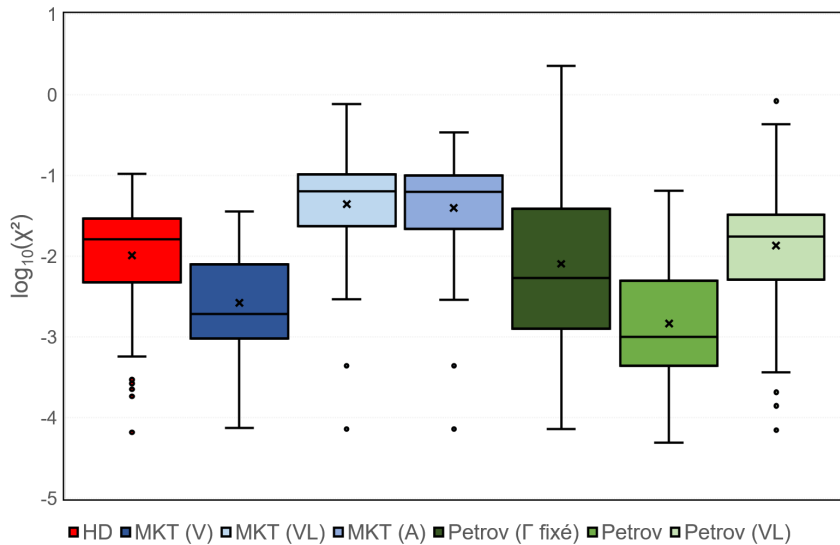


Figure IV.47 – Diagramme des estimations d’erreur pour les ajustements sur l’ensemble des données, selon les modèles considérés.

ou médiane que ceux réalisés par le modèle MKT (V). Ils présentent également une dispersion importante, signe probable que le modèle est partiellement utilisé au-delà de ses limites.

Cela se vérifie en observant comment χ^2 évolue avec les masses molaires des liquides (figure IV.48a). Les meilleurs ajustements au sens du χ^2 sont trouvés pour des masses molaires intermédiaires, dans les deux à trois décades aux alentours de 1000 g/mol. Celles-ci correspondent également aux masses molaires pour lesquelles les ajustements par le modèle de Cox-Voinov donnent une valeur de Γ très élevée, et surestiment donc la dissipation visqueuse (figure IV.48b).

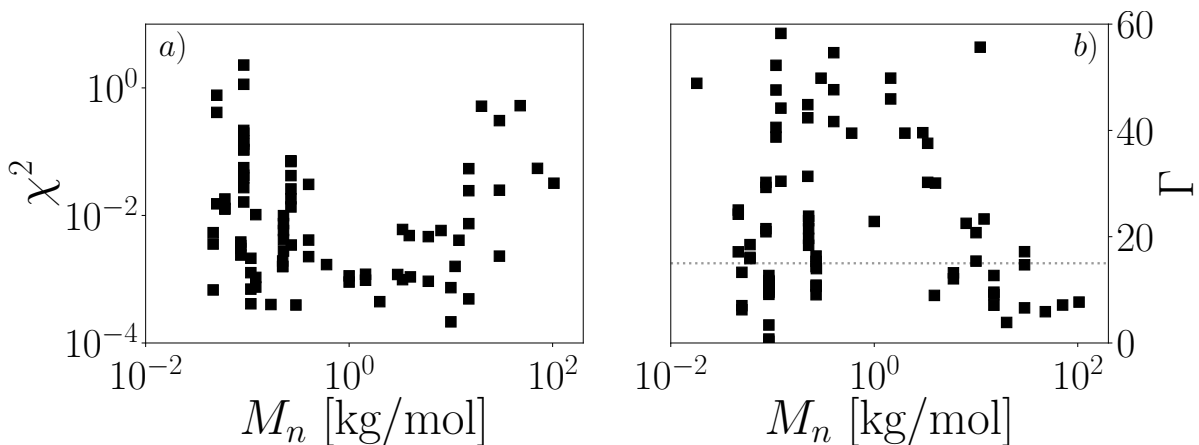


Figure IV.48 – a) χ^2 correspondant aux ajustements du modèle de Petrov (Γ fixé) en fonction des masses molaires.
 b) Γ estimés par les ajustements du modèle de Cox-Voinov en fonction des masses molaires. La ligne pointillée correspond à $\Gamma = 15$.

Il semblerait donc qu’il n’y ait pas lieu de fixer la dissipation visqueuse pour les liquides de masses molaires faibles (liquides simples) ou élevées (polymères enchevêtrés). Pour ajuster correctement l’ensemble des masses molaires, le terme visqueux du modèle de Petrov peut être sélectionné comme $\Gamma = \min(\Gamma_{HD}, \ln(\ell_c/\ell_\mu))$, où Γ_{HD} est déterminé par un ajustement du modèle de Cox-Voinov.

PARAMÈTRES MICROSCOPIQUES

Une corrélation entre les paramètres κ et λ a été remarquée dans des études précédentes [216, 225, 239]. Les ajustements réalisés dans ce mémoire donnent un résultat similaire pour le modèle MKT (V), avec tout de même quelques exceptions associées au mouillage par des PDMS et glycérols modélisées par l'approche de Petrov (figure IV.49). Celles-ci sont vraisemblablement causées par une surestimation de la contribution visqueuse dans la dissipation du système.

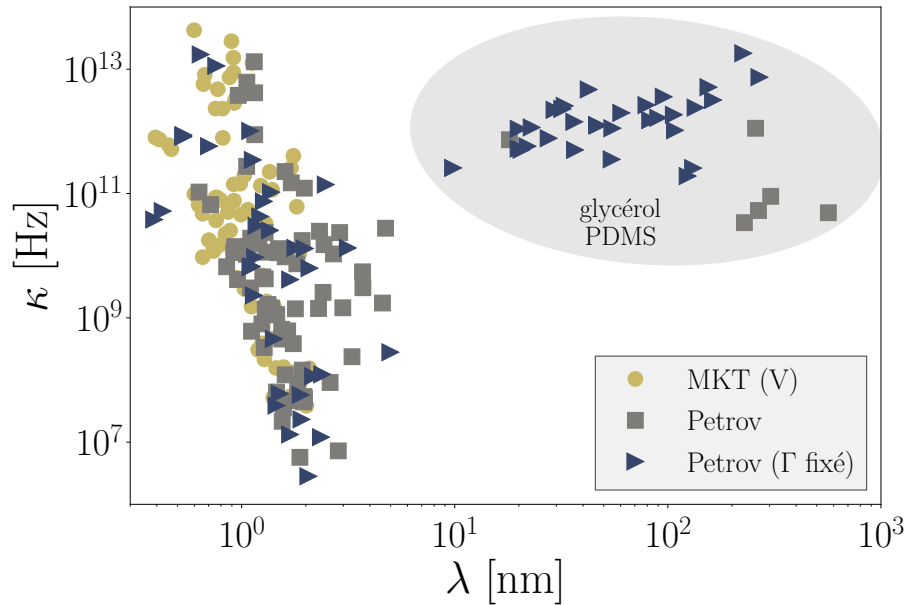


Figure IV.49 – Corrélation entre les paramètres microscopiques identifiés. Quelques points, correspondant à des glycérols et PDMS, semblent échapper à cette tendance.

L'évolution de κ semble être corrélée à la masse molaire du liquide pour les molécules les plus massives (figure IV.50). Cette tendance est moins évidente pour les liquides simples. Si la dépendance de λ à la masse molaire n'est pas évidente à première vue, rappelons que ce paramètre est fortement corrélé à κ , et qu'une telle dépendance n'est donc pas à exclure.

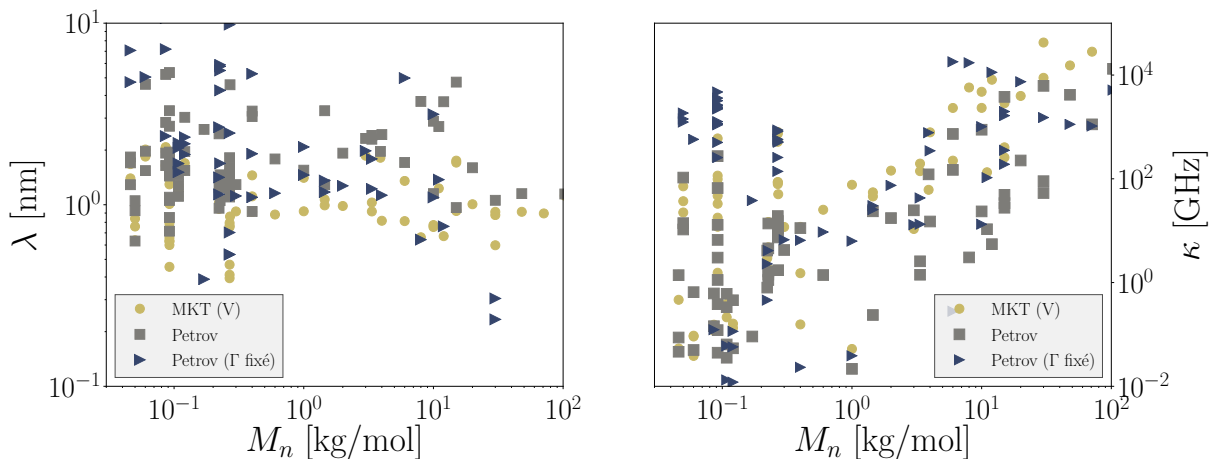


Figure IV.50 – Evolution des paramètres microscopiques en fonction de la masse molaire des liquides.

Une relation entre la masse molaire et les paramètres microscopiques se retrouve dans le modèle MKT avec prise en compte de l'adhésion. Les valeurs de λ tirées de ces ajustements

sont plus faibles d'environ une décade par rapport aux autres modèles de MKT, mais restent physiquement acceptables. Duvivier, Blake et De Coninck [103] relient λ à la distance entre sites d'adsorption sur le solide. Nous observons une forte corrélation entre λ et le volume moléculaire du liquide $v_m = M_n / (\rho N_A)$ (figure IV.51). Un rapprochement similaire avait notamment été suggéré par Li, Sedev et Ralston [159], avec une égalité entre λ et le diamètre moléculaire $d = \sqrt[3]{v_m}$. Les données des ajustements donnent plutôt $\lambda \propto d^{3/5}$.

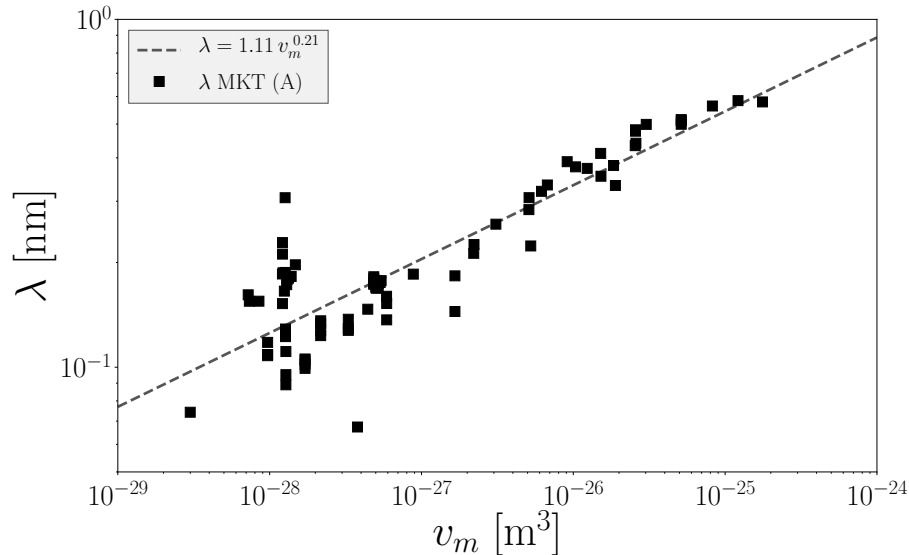


Figure IV.51 – Dépendance au volume moléculaire du paramètre λ pour les ajustements du modèle MKT (A). La corrélation des paramètres peut être modélisée par une loi de puissance (en pointillés).

Cette analyse laisse envisager une prédiction des valeurs de λ , et donc de la dynamique de θ_μ , à partir des caractéristiques des molécules de liquide. Rappelons toutefois que nos ajustements pour le modèle MKT (A) n'ont été que peu concluants, puisqu'ils ajustent relativement mal les données en général (figure IV.47). Cela pourrait indiquer une inadéquation du modèle liée à l'absence de prise en compte de mécanismes supplémentaires.

MODÈLE DE FORMATION D'INTERFACES

Des ajustements sur le modèle de formation d'interfaces (IFM, équation IV.55) ont été réalisés par la suite. La performance de l'IFM n'a pas été comparée aux autres modèles, puisqu'il a été évalué par la statistique χ^2 en ajustant $Ca = f(\theta)$, alors que les ajustements précédents procédaient à la démarche inverse. Une comparaison directe ne serait donc pas pertinente.

Le paramètre Sc relie la vitesse adimensionnée de la ligne de contact V au nombre capillaire avec $V = Sc Ca$. Le paramètre γ_{SV} , lorsqu'il est non nul, mesure « l'imperfection de l'interface liquide-vapeur » [247] ainsi que l'erreur liée à l'hypothèse d'une interface plane. Il influence surtout l'évolution de l'angle de contact aux vitesses élevées, pour lesquelles peu de points de données sont disponibles. Il peut alors être fixé à $\gamma_{SV} = 0$ lors des ajustements. Le paramètre ρ_G caractérise la raréfaction du liquide dans l'interface. Il semble influencer la transition entre les régimes de dissipation dominés par les mécanismes microscopiques et macroscopiques.

Dans un premier temps, on évalue l'influence du facteur d'échelle Sc en imposant $\rho_G = 0.6$ et $\gamma_{SV} = 0$. Ces valeurs ont été choisies en se référant à certaines études présentes dans la littérature [41, 239]. Les valeurs de Sc identifiées suivent une évolution en fonction de la masse molaire rappelant fortement le paramètre Γ du modèle de Cox-Voinov (figure IV.52a), et les valeurs identifiées sont similaires. Ce rapprochement avec une dépendance de l'angle de contact

décrite par une approche hydrodynamique laisse penser que Sc reflète la dissipation visqueuse dans le système.

Les ajustements sont ensuite effectués en identifiant l'ensemble des paramètres afin de caractériser la contribution microscopique. Ils présentent une forte dépendance au choix de conditions initiales, et l'incertitude associée aux valeurs identifiées est élevée. On relève donc une corrélation assez approximative entre γ_{SV} et ρ_G (figure IV.52b). Cette corrélation prend cependant une forme qui n'est pas sans rappeler celle observée entre λ et v_m avec le modèle MKT (A).

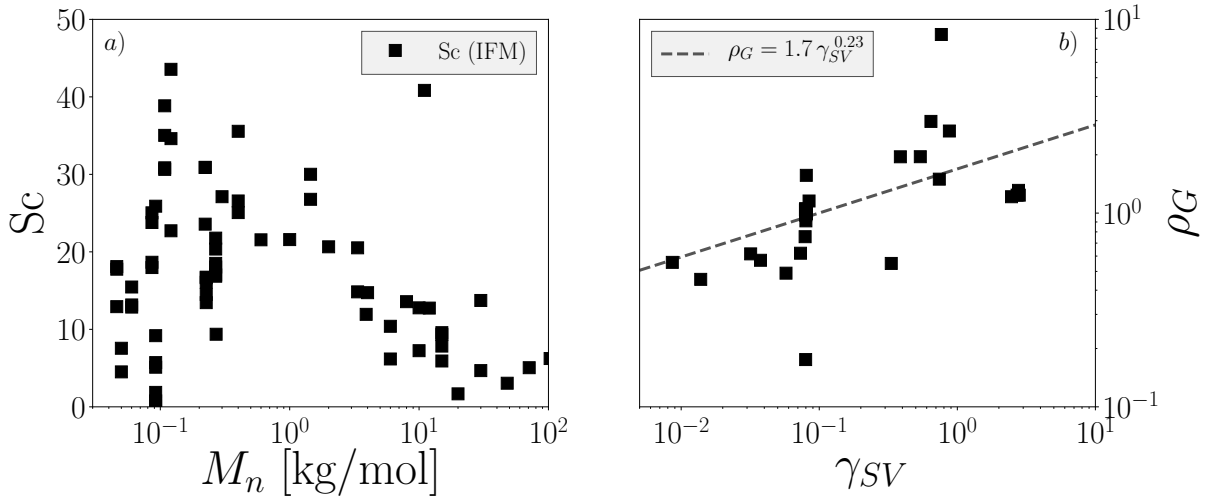


Figure IV.52 – Ajustements de l'IFM sur les données.

- a) Paramètre Sc en fonction de M_n pour $\rho_G = 0.63$ et $\gamma_{SV} = 0.08$. On retrouve une tendance rappelant le paramètre Γ du modèle de Cox-Voinov (figure IV.48b).
 b) Paramètre ρ_G en fonction de γ_{SV} .

Ces résultats semblent rapprocher le modèle IFM d'un modèle combiné, partant d'hypothèses différentes quant à la nature des mécanismes microscopiques mis en jeu. Ils ne sont pas surprenants, dans la mesure où les deux approches emploient une démarche similaire pour l'estimation d'un angle de contact dynamique : l'écoulement est résolu à trois échelles différentes, dont les solutions sont ensuite raccordées.

Une analyse plus poussée de telles comparaisons semble constituer une suite intéressante à cette étude. Elle nécessiterait une approche robuste vis-à-vis de la procédure d'identification, avec si possible une résolution du modèle complet. Il serait de plus intéressant de traduire les grandeurs identifiées en grandeurs physiques propres au système. Une démarche similaire avait été brièvement adoptée par Blake et Shikhmurzaev [41]. Ils avaient notamment calculé un temps caractéristique τ pour une épaisseur h nanométrique de l'interface :

$$\tau = \frac{5Sc^2h\eta}{\gamma(1 - \rho_G)} \quad (\text{IV.64})$$

Des valeurs de τ similaires aux fréquences moléculaires κ estimées à partir de la première formulation de la MKT avaient été relevées. Ce résultat est encourageant vis-à-vis de la description thermodynamique des phénomènes microscopiques proposée par Shikhmurzaev.

4.4 DISCUSSION SUR LE MODÈLE DE PETROV

Les paramètres liés à la contribution microscopique identifiés pour les PEG avec le modèle de Petrov peuvent être comparés à ceux obtenus par la MKT (figure IV.53). Pour les modèles de

MKT et de Petrov (Γ fixé), λ et κ suivent des tendances mettant en évidence la transition liée à l'enchevêtrement des chaînes de polymères. Les valeurs identifiées par ces deux modèles sont généralement similaires, avec toutefois des écarts notables pour trois masses molaires (3350, 6000 et 10 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Comme on dispose de relativement peu de points de données pour des vitesses faibles, il est en fait possible que l'identification de la contribution microscopique soit faussée par les incertitudes des mesures sur θ . Le modèle de Petrov original (pour lequel Γ est un paramètre libre) donne des valeurs de λ et de κ nettement différentes de celles estimées par la MKT, et pour lesquelles il est plus difficile de dégager toute tendance liée à la masse molaire.

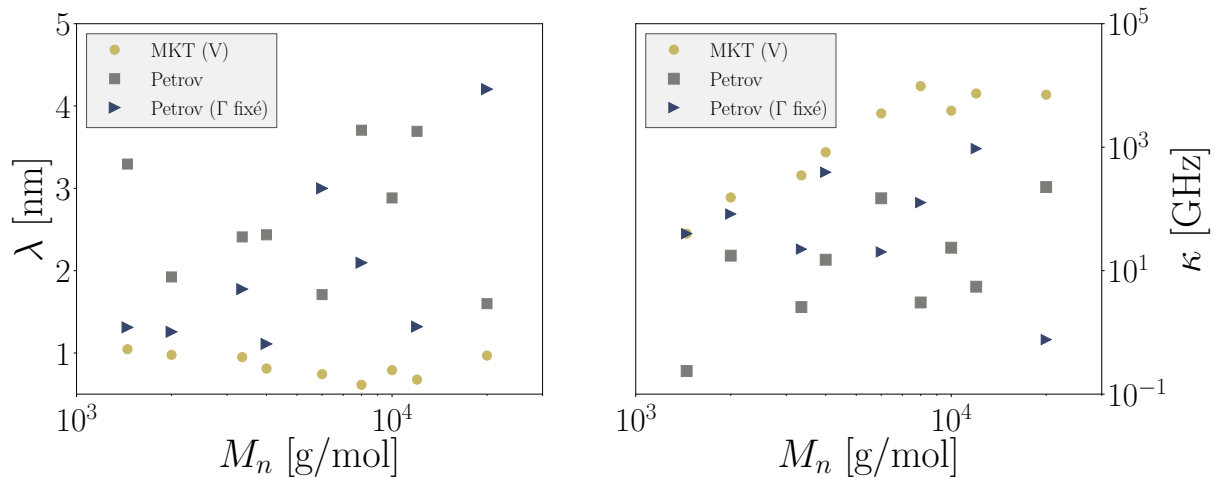


Figure IV.53 – Paramètres microscopiques pour des ajustements avec les modèles de MKT, de Petrov, et de Petrov avec Γ fixé.

Nous avons pu voir qu'une hypothèse sur la longueur de coupure microscopique permet de régulariser la dissipation visqueuse dans le modèle de Petrov pour des masses molaires intermédiaires. Les masses molaires des PEG étudiés correspondent à cette gamme de valeurs, et le modèle utilisé prend en compte deux modes de dissipation. Il permet de plus de retrouver une dépendance des paramètres microscopiques similaire au modèle MKT (V). Nous retiendrons donc cette approche pour ajuster les données, et nous verrons que certaines caractéristiques notables peuvent en être déduites.

4.4.1 Dynamique des angles de contact microscopiques

La prise en compte de deux sources de dissipation complémentaires est retranscrite de manière globale par le modèle de Petrov lors de l'ajustement des données. L'angle de contact macroscopique θ est en effet influencé simultanément par l'ensemble de ces mécanismes. L'importance de leurs contributions relatives reste cependant sujette à débat. L'expérience a plusieurs fois montré qu'elle dépend de la vitesse de la ligne triple, avec une transition pour des nombres capillaires voisins de 10^{-3} [208, 218, 219]. Le mouillage passe alors d'un régime activé thermiquement (dissipation microscopique) à un régime hydrodynamique (dissipation visqueuse). De nombreux auteurs continuent cependant à utiliser les modèles MKT et HD sans en tenir compte.

La formulation du modèle de Petrov comme une somme des contributions microscopique (MKT) et macroscopique (HD) permet en fait de détailler l'évolution de leurs influences respectives. L'angle de contact microscopique θ_μ est supposé être seulement influencé par les déplacements moléculaires au niveau de la ligne triple. Son évolution est alors déterminée

par la MKT en utilisant les paramètres κ et λ identifiés par le modèle de Petrov. La déviation progressive de l'angle de contact macroscopique avec l'angle microscopique, liée à la viscosité, peut quant à elle être déduite via la quantité $\theta - \theta_\mu$. Cette analyse de la dépendance des contributions microscopique et macroscopique à la vitesse de la ligne triple est exposée dans la [figure IV.54](#) pour des masses molaires de 3350 et 6000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

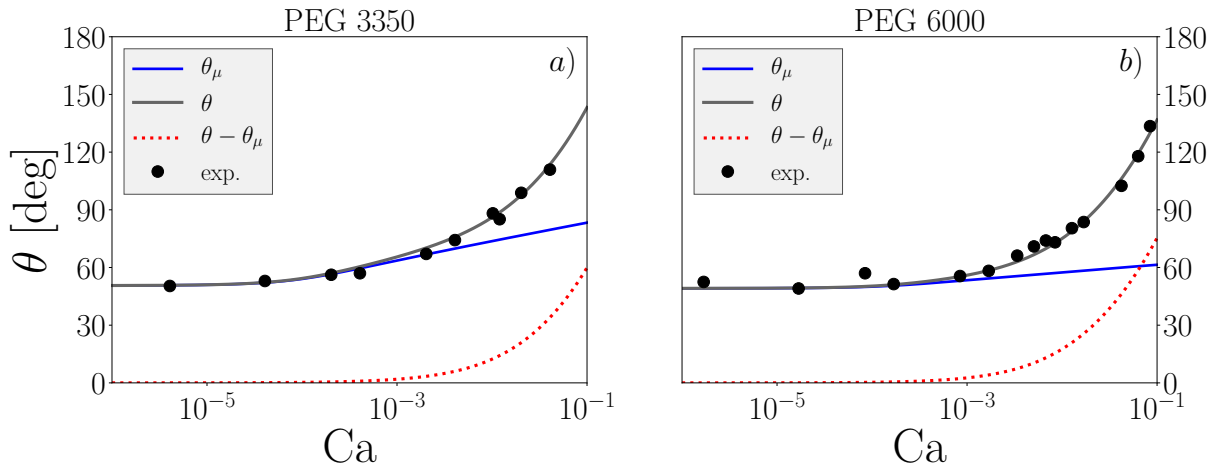


Figure IV.54 – Identification des contributions microscopique et macroscopique par le modèle de Petrov (Γ fixé). La différence entre θ et θ_μ permet de mettre en évidence l'apparition progressive d'une contribution visqueuse au-delà de $Ca \approx 10^{-3}$, tel que relevé par de nombreux auteurs.

Plusieurs observations peuvent être tirées de cette méthode. D'une part, la transition située à $Ca \approx 10^{-3}$ est bien retranscrite par l'approche choisie, et se manifeste comme une divergence progressive entre θ et θ_μ . D'autre part, l'influence exacte de la vitesse sur l'angle de contact microscopique pour les PEG ([figure IV.55](#)) reste relativement incertaine. L'aspect des courbes $\theta_\mu(Ca)$ dépend fortement de l'hypothèse réalisée sur la dissipation visqueuse (estimation de Γ), bien que l'évolution de $\theta - \theta_\mu$ soit relativement similaire entre les PEG. On pourrait imaginer une évaluation des paramètres microscopiques seuls par identification sur des données à faible Ca , pour en déduire la dissipation visqueuse. On constate en effet que des ajustements du modèle MKT (V) sur la gamme $Ca < 5 \times 10^{-3}$ donne des paramètres microscopiques généralement proches de ceux obtenus en fixant Γ .

On remarque globalement que θ_μ présente une augmentation logarithmique en Ca au-delà de la transition visqueuse. Il semble également être moins influencé par la variation de Ca lorsque la masse molaire augmente. La sensibilité de $\theta_\mu(Ca)$ au nombre de données pour certains liquides ($M_n = 3350, 8000$ et $10\,000$ g/mol) peut mener à penser que les comportements de θ_μ forment deux groupes distincts selon l'enchevêtrement, avec une évolution plus abrupte pour les polymères non enchevêtrés. Un nombre plus important de mesures serait probablement nécessaire avant de conclure avec certitude.

4.4.2 Dynamique selon l'enchevêtrement

Nous avons vu qu'en représentant les mesures de l'ensemble des PEG sur un même graphe, celles-ci semblent se regrouper sur une courbe maîtresse ([figure IV.39](#)). Il est alors tentant d'ajuster les différents modèles à l'ensemble des données. Cette entreprise doit toutefois être réalisée en étant conscient d'une limitation importante : les propriétés physiques des liquides dépendent de la masse molaire, si bien que les paramètres liés aux modèles utilisés

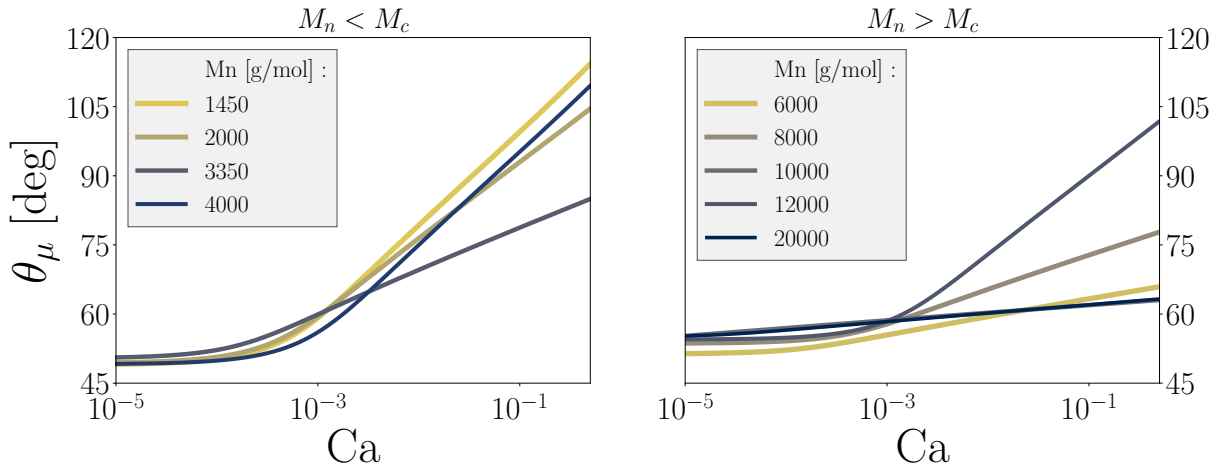


Figure IV.55 – Evolution des angles de contact microscopiques estimés par les ajustements du modèle de Petrov modifié, avec ou sans enchevêtrement des chaînes de polymère.

précédemment doivent être revus. Nous nous intéresserons ici seulement aux modèles de Cox-Voinov, de MKT incluant la viscosité, et de Petrov avec MKT (V).

L'angle de contact à l'équilibre θ_e , qui apparaît dans l'ensemble des modèles considérés ici, a été arbitrairement choisi à $\theta_e = 0.86$ rad, valeur la plus basse parmi les différents PEG. Afin de pouvoir utiliser le modèle MKT, il est nécessaire de recourir à sa forme générale (équation IV.33), qui ne fait pas intervenir de grandeur liée au liquide en dehors de Λ et C_B qui sont des paramètres libres.

Les ajustements sur l'ensemble des données sont exposés figure IV.56. Ils présentent des caractéristiques similaires à ceux effectués individuellement sur chacun des PEG (transition microscopique-macroscopique pour $Ca \approx 10^{-3}$, évolution de θ_μ). Pour le modèle de Petrov, on obtient $C_B = 3.3 \times 10^{-5}$ et $\Lambda = 3.6 \times 10^{-2}$. On peut effectuer la même analyse en faisant la distinction entre les comportements pour les masses molaires plus faibles ou plus grandes que la masse critique d'enchevêtrement M_c (figure IV.57). Dans ce cas, la valeur de Γ est arbitrairement choisie pour correspondre à celles de $M_n = 4000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ avant enchevêtrement, et $M_n = 6000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les PEG enchevêtrés.

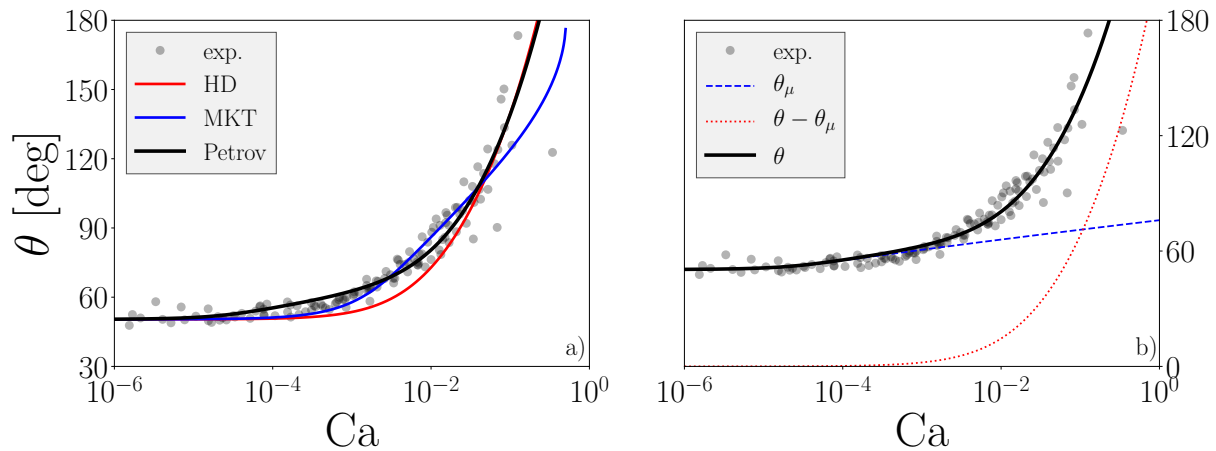


Figure IV.56 – Ajustements des modèles à l'ensemble des données (a) et analyse des contributions microscopique et macroscopique au modèle de Petrov (b). Pour le modèle de Petrov, on trouve $\Lambda = 3.6 \times 10^{-2}$ et $C_B = 3.3 \times 10^{-5}$.

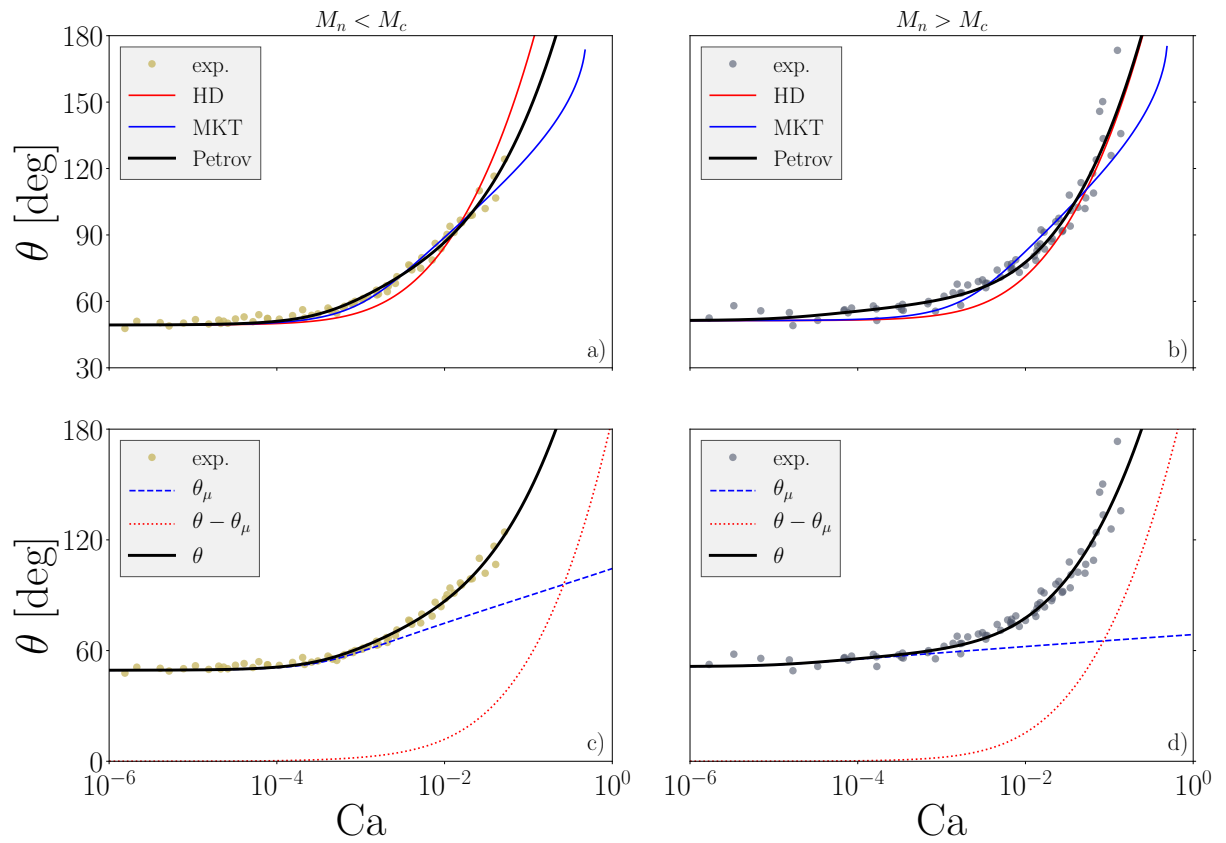


Figure IV.57 – Ajustement des modèles sur les PEG enchevêtrés (b) ou non (a), et analyse du modèle de Petrov (c,d). Les paramètres identifiés pour la MKT sont :
c) $\Gamma = 13.8$, $\Lambda = 1.1 \times 10^{-1}$ et $C_B = 6.1 \times 10^{-4}$.
d) $\Gamma = 13.5$, $\Lambda = 2.1 \times 10^{-2}$ et $C_B = 1.2 \times 10^{-5}$.

Données	Γ	λ	κ
	-	nm	GHz
Toutes	13.8	2.6	6.7
$M_n < M_c$	13.8	1.4	39
$M_n > M_c$	13.5	3.3	4.0

Tableau IV.6 – Paramètres identifiés sur le modèle de Petrov, ajusté sur un ensemble de PEG de différentes masses molaires.

Il est possible de retrouver des valeurs correspondantes de λ et κ par le biais de quelques hypothèses, en s’aidant du [tableau IV.1](#). Par définition, on a :

$$\lambda = \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma \Lambda}} \quad (\text{IV.65})$$

En faisant l’hypothèse $v_m \approx \lambda^3$ [103] on peut également poser pour le modèle MKT avec viscosité :

$$\kappa = C_B \frac{\gamma v_m}{2h\lambda} \approx \frac{C_B k_B T}{\Lambda h} \quad (\text{IV.66})$$

La tension de surface est alors le seul paramètre matériau requis. En choisissant arbitrairement $\gamma = 42 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, on trouve des valeurs cohérentes de λ et κ ([tableau IV.6](#)). Suivant cette analyse, à l’échelle microscopique, l’enchevêtrement des chaînes de polymère s’accompagnerait donc d’une augmentation de la distance moyenne de leurs déplacements, mais d’une forte réduction de la fréquence de ces derniers. Une analyse plus poussée pourrait peut-être permettre de relier ces deux régimes au modèle de Rouse et à la théorie de la reptation.

4.4.3 Limites liées à l’approche choisie

En l’état, une incertitude demeure quant aux contributions microscopiques, qu’elles soient identifiées avec le modèle MKT ou Petrov ([figure IV.53](#)) :

- L’identification par la MKT prend en compte des points de données qui contiennent vraisemblablement une contribution visqueuse non prévue par le modèle. La contribution visqueuse à l’énergie libre n’influence que la proximité immédiate de la ligne de contact, or une influence de la déformation visqueuse sur l’angle de contact macroscopique est connue des expérimentateurs.
- L’identification par le modèle de Petrov modifié est biaisée par la répartition des points de données. Les données des PEG à M_n élevées sont généralement acquises pour des Ca plus importants. On retrouve ainsi une dérive du comportement estimé de θ_μ correspondant à ce décalage progressif vers les Ca élevés.

L’approche adoptée dépend également de la méthode choisie pour évaluer la contribution visqueuse ; soit dans notre cas les valeurs de $\ell_M = \ell_c$ et de $\ell_\mu = M_n / (\rho N_A)$. Une mesure de la force visqueuse au sein de la ligne de contact pourrait répondre à ce problème, mais semble inaccessible à l’expérience. Des taux de cisaillement vraisemblablement fantaisistes, allant jusqu’à 10^{11} s^{-1} , peuvent ainsi être relevés par des simulations de dynamique moléculaire [43]. Les mesures par PIV sont trop limitées en résolution vis-à-vis de l’échelle à étudier, et sont susceptibles d’influencer la rhéologie du liquide.

4.4.4 Liens avec une autre étude

Une estimation de θ_μ ainsi que son évolution en fonction de Ca a récemment été proposée par Lhermerout [157]. La démarche utilisée est similaire, puisqu'elle consiste à mesurer des angles de contact dynamiques macroscopiques, et à en déduire les angles de contact microscopiques correspondants par une hypothèse sur la dissipation visqueuse (figure IV.58). L'auteur a eu recours à un dispositif de mesure original, censé permettre des mesures d'une extrême précision, et donc discriminer de très faibles variations d'angles de contact. L'estimation de θ_μ est réalisée par intégration numérique des équations de lubrification étendue, liée à la sélection d'une longueur microscopique. Celle-ci est déterminée de façon similaire à l'approche choisie ici.

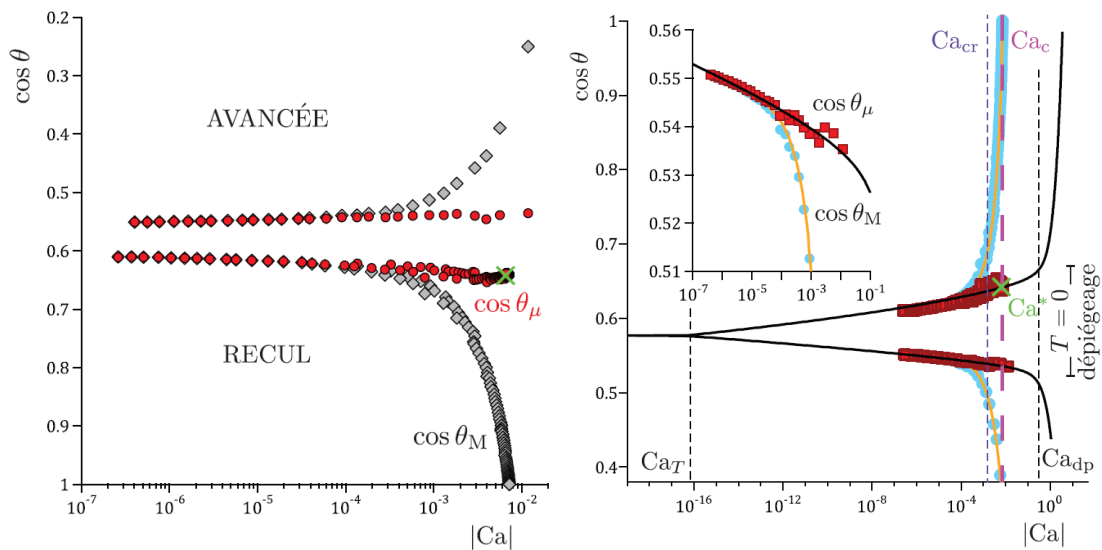


Figure IV.58 – Angles de contact macroscopique et microscopique mesurés et déduits par Lhermerout [157] pour un PDMS V100 s'étalant sur un solide recouvert d'une couche sub-micrométrique de FC725.

Les données obtenues sont semblables à celles de notre étude. On retrouve $\theta \geq \theta_\mu$, et une séparation progressive des deux échelles s'intensifiant autour de $Ca \geq 10^{-3}$. La déduction d'angles de contact microscopiques par le modèle de Petrov semble donc être une approche consistante, a priori plus simple à mettre en œuvre puisqu'elle ne requiert qu'un ajustement des angles macroscopiques. Elle semble cependant accompagnée d'une incertitude plus importante, liée à la répartition en Ca des données considérées. Les différents régimes de l'angle de contact microscopique considérés par Lhermerout figure IV.59 sont également difficiles à discriminer, puisque la variation des angles de contact à faible Ca est plus faible que l'incertitude de la mesure par tensiométrie. Il serait intéressant de croiser ces deux approches avec les mêmes données afin de vérifier leur équivalence, ou bien les limites de chacune.

4.5 VERS UNE PRISE EN COMPTE D'AUTRES MÉCANISMES

4.5.1 Dynamique du mouillage par des liquides non-newtoniens

Le comportement des PEG a été décrit comme newtonien, ce qui nous a permis de nous baser sur les modèles de mouillage dynamique les plus répandus. Cette hypothèse d'un comportement newtonien peut cependant être remise en cause lorsque les chaînes polymères sont enchevêtrées. On observe en effet un début de rhéo-fluidification pour les masses molaires

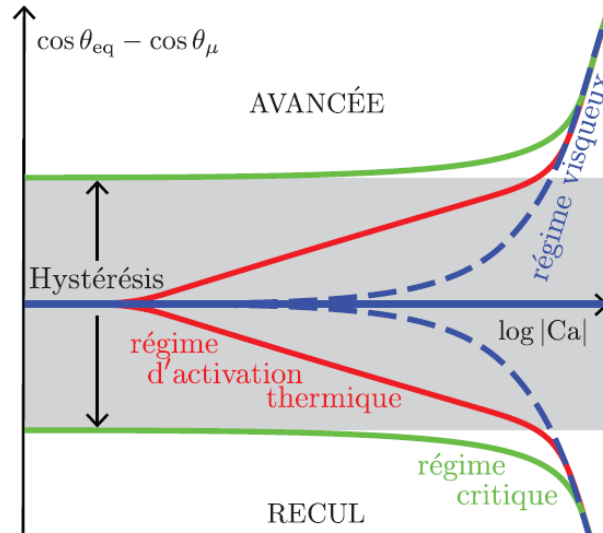


Figure IV.59 – Schéma des régimes influençant la dynamique de l’angle de contact microscopique selon le nombre capillaire d’après Lhermerout [157].

élevées lorsque le taux de cisaillement atteint environ 500 s^{-1} (figure IV.25). Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ n’a pas été mesuré lors des expériences réalisées dans cette étude. L’étude de Zhang et Mohseni [300] présente des mesures de $\dot{\gamma}$ par PIV sur un liquide d’une viscosité de $1.3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ pour une vitesse de 7.5 mm/s , soit des valeurs comparables à celles de l’étude présente. Ils mesurent un taux de cisaillement maximal sur le substrat d’environ 6 s^{-1} , correspondant à une divergence de contraintes au niveau de l’interface liquide-air. Leurs mesures semblent cependant insuffisamment résolues spatialement pour obtenir une valeur fiable de $\dot{\gamma}$ au sein même de l’interface. Il n’est donc pas totalement exclu qu’une rhéo-fluidification vienne modifier le comportement du liquide dans la proximité immédiate de la ligne de contact.

Des modèles de dynamique du mouillage par des fluides non-newtoniens peuvent être trouvés dans la littérature [165], mais ils restent pour la plupart limités à des comportements rhéologiques spécifiques (liquides en loi de puissance de forme $\tau = k\dot{\gamma}^{n-1}$), et sont dédiés à la description de l’étalement d’une goutte de volume \mathcal{V} . Ces modèles peuvent être écrits sous la forme :

$$\theta^{(2n+1)/3} (\cos \theta_e - \cos \theta) = c \text{Ca}_{n,\mathcal{V}} \tag{IV.67}$$

où c est un coefficient « dépendant des caractéristiques de mouillabilité », $\text{Ca}_{n,\mathcal{V}}$ est un nombre capillaire modifié dépendant du volume \mathcal{V} et de l’exposant n de la loi de puissance :

$$\text{Ca}_{n,\mathcal{V}} = \frac{kV^n}{\gamma} \mathcal{V}^{(1-n)/3} \tag{IV.68}$$

D’après Lu, Wang et Duan [165], parmi les modèles présentés, seul celui de Liang et al. [160] permet une description de liquides totalement ou partiellement mouillants, en plus de pouvoir être newtoniens ($n = 1$). Il s’agit en fait d’une forme générale donnée par l’équation IV.67, dont les autres modèles présentés par Lu, Wang et Duan sont des cas particuliers. Ce modèle a été ajusté aux données recueillies sur les PEG, en considérant que le volume \mathcal{V} est celui du ménisque formé par le liquide ($\theta < \pi/2$) ou le gaz ($\theta > \pi/2$), calculé comme :

$$\mathcal{V} = \frac{\gamma p |\cos \theta|}{\rho g} \tag{IV.69}$$

Les ajustements ont tout d’abord été réalisés pour l’identification du paramètre c , en utilisant les valeurs de n identifiées par le modèle de Carreau-Yasuda. On note une nette tendance sur

les valeurs de c , qui décroissent de manière logarithmique en fonction de M_n . Il est toutefois difficile de conclure quant à une transition liée à M_c , compte tenu du faible nombre de points et de leur dispersion. Négliger la valeur liée au PEG 20000, vraisemblablement biaisée comme nous en avons discuté auparavant, laisse tout de même penser à une stabilisation de c autour de 37 lorsque $M_n > M_c$ (figure IV.60).

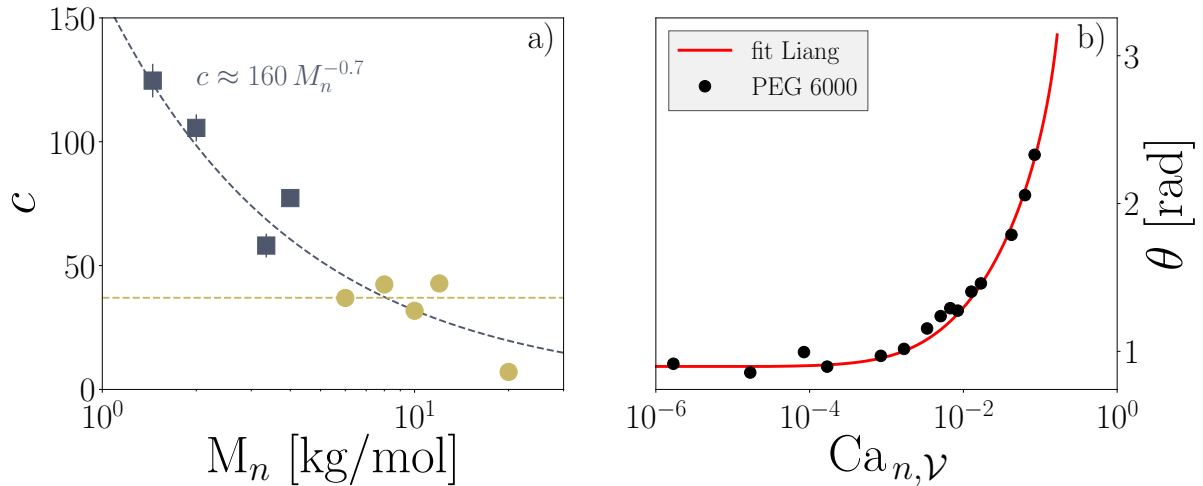


Figure IV.60 – Ajustements du modèle de Liang avec un paramètre c libre.

a) Evolution du paramètre c en fonction de M_n .

b) Exemple d'ajustement pour le PEG 6000.

Compte tenu du caractère non-newtonien très faiblement marqué sur les PEG analysés, on peut également s'intéresser à des ajustements identifiant également l'exposant n de la loi de puissance (figure IV.61). Ce type d'ajustements donne lieu à une tendance pour c très similaire aux ajustements gardant n fixé (figure IV.60). Les valeurs identifiées pour n sont cependant très différentes de celles mesurées expérimentalement. Elles suggèrent en fait que les PEG seraient rhéo-épaississants, contrairement à ce que l'on a pu observer. Cela indique vraisemblablement que le caractère non-newtonien des PEG n'a pas été sollicité au cours des mesures, et il est donc préférable de fixer la valeur de n dans le modèle de Liang.

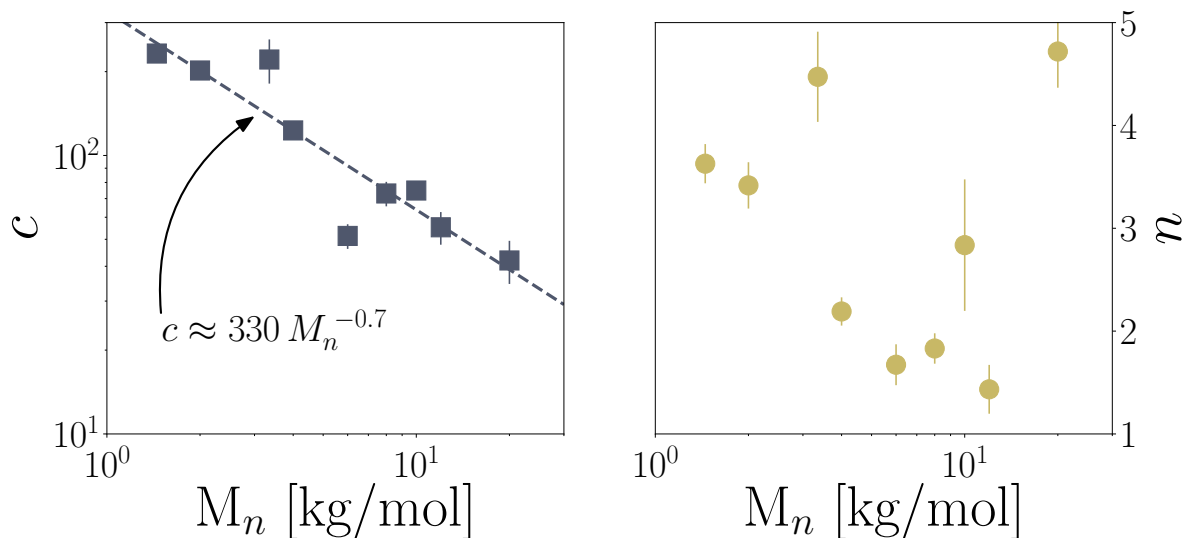


Figure IV.61 – Evolution des paramètres c et n du modèle de Liang ajusté aux données des PEG.

On peut remarquer qu'en ajustant l'évolution de c par une loi de puissance, on retrouve une pente similaire à celle estimée avec le modèle de Cox-Voinov sur le paramètre Γ (figure IV.45). Cette tendance est vraisemblablement une conséquence du caractère newtonien des PEG dans les conditions expérimentales des mesures de θ . En effet, si l'on pose $n = 1$ dans l'équation IV.67, on retrouve la loi de Tanner-de Gennes (équation IV.18) avec $c = 3\Gamma$.

Bien qu'il ne semble pas nécessaire pour les PEG, un modèle tenant compte du caractère non-newtonien du liquide pourrait s'avérer crucial pour décrire le mouillage par les polymères utilisés pour la mise en œuvre de composites. L'utilisation d'un nombre capillaire modifié dans le modèle de Liang pose également la question des effets non-newtoniens sur la formation de vides. Il a été montré que leur création devient minimale pour une valeur de Ca précise, dénotée Ca_c . Il est alors possible qu'un liquide non-newtonien occasionne un décalage de Ca_c .

4.5.2 Influence de la phase gazeuse

La phase gazeuse est généralement négligée et on se contente la plupart du temps de réaliser les expériences avec l'air ambiant. La loi d'Young établit toutefois une relation entre l'angle de contact et les tensions et énergies de surface entre les trois phases. Le recours à un gaz neutre, comme l'azote, est susceptible de modifier les valeurs de γ et γ_{sv} , et pourrait favoriser ou entraver l'étalement d'un liquide sur le substrat. Pour des angles de contact dynamiques élevés, le gaz est confiné dans une zone restreinte par le ménisque de liquide. Son influence n'est alors plus négligeable, et modifie la dynamique du mouillage aux nombres capillaires élevés, comme le montre la relation de Cox (figure IV.11). Le rapport entre les viscosités des fluides k est de plus sensible à la température, qui est réputée influencer de manière inverse la viscosité des gaz et celle des liquides.

Certains auteurs ont également remarqué l'importance de la rhéologie du gaz et de la pression ambiante sur la transition d'entraînement d'air [173, 174, 256]. Lorsque la vitesse atteint un certain seuil, un film de gaz continu se forme entre le liquide et le solide, puis s'affaisse en générant des bulles [247]. La formation de vides au voisinage de l'interface semblant être reliée à ce mécanisme, il n'est pas exclu que l'élaboration de composites par voie liquide bénéficie d'une maîtrise du gaz ambiant.

4.5.3 Autres sources de variabilité

D'autres sources de variabilité présentes lors de l'élaboration d'un composite par voie liquide sont susceptibles d'influencer la dynamique du mouillage, et donc la qualité des pièces. C'est particulièrement vrai pour les composites à fibres végétales qui, comme évoqué dans le chapitre I, sont très hygrophiles et donc sensibles aux variations d'humidité ambiante. Nous avons d'ailleurs vu que dans le cas du lin, plusieurs mécanismes de sorption entrent en jeu selon le taux d'humidité. Pour de faibles niveaux d'humidité, les molécules d'eau sont adsorbées en surface des fibres (sorption de Langmuir). Il est fort probable que cette évolution de la chimie de surface modifie γ_{sv} et γ_{sl} , et influence donc le mouillage.

L'influence du substrat peut également être étudiée par le biais de traitements chimiques, communément retrouvés sur les renforts fibreux sous la forme d'ensimage. On s'attend ainsi à ce que de tels traitements modifient les affinités entre les phases. Ceux-ci devraient alors se répercuter sous la forme d'une modification des paramètres microscopiques (λ, κ) dans le modèle de Petrov, sans nécessairement affecter la dissipation visqueuse (Γ). Cette dernière affirmation reste cependant soumise à caution, puisque la rhéologie des polymères est généralement affectée par la présence d'un glissement important à l'interface solide-liquide.

Une étude comparative de substrats traités ou non devrait permettre de répondre à de telles questions.

La température représente une autre source de variabilité pour le mouillage. Nous avons noté son influence sur la viscosité des liquides dans la [sous-section 4.5.2](#). Une augmentation de la température de mise en œuvre est aussi susceptible de générer des gradients au sein de l'écoulement. Ces gradients de température aux interfaces modifient localement la tension de surface, et génèrent des écoulements par effet Marangoni. Nous avons pu voir que le modèle de formation d'interfaces associe ces mécanismes à une variation de l'angle de contact dynamique. Il pourrait donc constituer une approche pour modéliser l'influence de la température sur la dynamique du mouillage.

4.6 BILAN SUR L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET PERSPECTIVES

Dans cette étude, nous avons caractérisé le mouillage dynamique forcé d'un substrat de cellulose par un polymère thermoplastique. L'effet de la masse molaire du polymère a été mesuré sur ses différentes propriétés physiques. Nous avons ensuite évalué l'adéquation de plusieurs modèles de dynamique du mouillage avec les données recueillies. Cela nous a permis d'identifier les mécanismes mis en jeu au cours de ce processus. Il s'est révélé faire intervenir une dissipation liée à la friction des molécules au sein de la ligne de contact, et donc à l'échelle microscopique, bien décrite par la théorie de la cinétique moléculaire pour de faibles nombres capillaires. Aux valeurs élevées du nombre capillaire, la prédominance de la dissipation visqueuse, vue comme un mécanisme macroscopique, a pu être retranscrite par le modèle de Cox-Voinov. Le modèle de Petrov et Petrov nous a permis de concilier ces deux mécanismes sur une large gamme de nombres capillaires. Par le biais d'une hypothèse sur la dissipation visqueuse, la dynamique de l'angle de contact à l'échelle microscopique a pu être évaluée. Des pistes vers des modèles plus exhaustifs ont ainsi pu être dégagées.

Puisque les polymères utilisés pour l'élaboration de composites à matrice organique peuvent être non-newtoniens, la prise en compte des effets capillaires lorsqu'ils imprègnent les renforts nécessite un modèle de mouillage dynamique adapté. La formulation d'un modèle de dynamique du mouillage par un liquide non-newtonien, sans hypothèse sur la géométrie de l'écoulement, et prenant plusieurs échelles en compte, constituerait alors un progrès important. Une nouvelle dérivation du modèle de Cox [87] incluant le comportement non-newtonien du liquide pourrait par exemple servir d'approche du problème. Le comportement de l'angle de contact microscopique est également susceptible d'en dépendre, et une prise en compte de la viscosité d'un liquide non-newtonien comme source d'énergie libre dans la MKT constitue un sujet à approfondir.

Connaissant l'importante complexité de tels systèmes, le recours à des simulations numériques pourrait présenter une piste intéressante. Un modèle numérique robuste et validé sur des liquides newtoniens, tenant compte de tous les mécanismes influençant la dynamique de la ligne triple, pourrait être modifié afin d'inclure un comportement non-newtonien. Il pourrait ainsi constituer une base de comparaison aux données expérimentales afin de vérifier des hypothèses, et aider à la formulation d'un modèle théorique de mouillage dynamique par un liquide non-newtonien. Nous allons donc confronter les expériences et analyses réalisées à un modèle numérique tenant compte des deux échelles de dissipation au sein du système.

Les expériences réalisées précédemment ont par la suite été modélisées numériquement. Dans la [section 2.5](#), nous avons d'ores et déjà exposé les méthodes principalement employées pour cela. Dans le cas présent, la nécessité de simuler l'évolution d'un ménisque à l'échelle de plusieurs longueurs capillaires nous empêche d'utiliser un modèle de dynamique moléculaire, coûteux en ressources. Bien que des modèles hybrides existent [299], nous avons choisi de faire appel au code commercial de Comsol Multiphysics® pour la résolution d'un problème hydrodynamique par la méthode des éléments finis. Cette étude a valu la publication d'un **article** dans la revue *Journal of Colloid and Interface Science* qui, après une traduction de son résumé, est reproduit en anglais.

5.1 RÉSUMÉ DE L'ARTICLE

Hypothèse : les simulations numériques du mouillage dynamique sont souvent réalisées par le biais d'un modèle de glissement sur la paroi. La condition de glissement de Navier généralisée (GNBC) a montré des résultats prometteurs dans des études précédentes. Elle est en effet susceptible de permettre des simulations aux échelles hydrodynamiques tenant compte des processus moléculaires, mais manque cependant de comparaisons avec des données expérimentales. Nous cherchons à estimer la relation entre la vitesse de la ligne de contact et la longueur de glissement dans la condition de Navier généralisée, en confrontant les simulations numériques à des données expérimentales.

Expériences : les propriétés physiques d'un polymère fondu (polyéthylène glycol) ont été mesurées de manière attentive. L'angle de contact dynamique qu'il forme sur un substrat de cellulose a été mesuré par la méthode de Wilhelmy. L'expérience a été reproduite dans un modèle numérique comprenant une GNBC, résolu par la méthode des éléments finis. Elle a été répétée pour des nombres capillaires compris entre 10^{-6} et 10^{-1} , et des longueurs de glissement allant de $1\ \mu\text{m}$ à $1\ \text{mm}$.

Résultats : une longueur de glissement réaliste a été sélectionnée en comparant les angles de contact dynamiques obtenus par le modèle et l'expérience. Le comportement de la longueur de glissement en fonction de la vitesse de la ligne de contact marque une transition nette. Le modèle a également permis de reproduire une transition dans la dynamique du mouillage entre des régimes de dissipation visqueuse et par friction, qui semble être liée à une dissociation croissante entre les angles de contact microscopique et macroscopique lorsque la vitesse augmente.

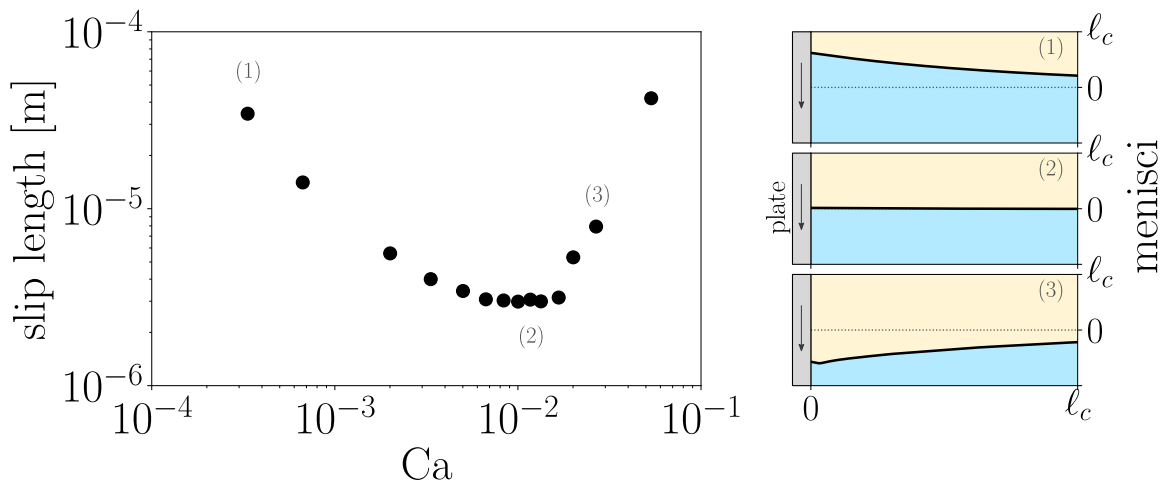
Slip transition in dynamic wetting for a generalized Navier boundary condition

Valentin Rougier^{a,b,*}, Julien Cellier^a, Moussa Gomina^a, Joël Bréard^{b,c,*}

^aCRISMAT, UMR 6508 CNRS, ENSICAEN, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4, France

^bLOMC, UMR 6294 Université du Havre, 53 rue de Prony, 76058 Le Havre, France

^cABTE, Université de Caen, Bd Maréchal Juin, 14032 Caen, France



1. Introduction

The modeling of multiphase flow is still an active research problem. In particular, wetting dynamics, which deals with time evolution of moving contact lines on solid surfaces, also plays a role in a variety of natural phenomena, from groundwater flows to the famous example of water striders. It is also present in a number of industrial applications such as oil recovery, polymer processing, paint coating, composites manufacturing and many more.

The current study was developed in the context of liquid composite molding (LCM) processes for composites manufacturing. This family of processes involves phenomena occurring at different scales, and in particular capillary phenomena represent the smallest scale that is usually considered by studies. The void content, which should be minimized to improve the mechanical properties of a part, is influenced by the interplay between capillarity and viscosity. The evolution of voids is also heavily dependent on the velocity of liquid-gas interfaces [1, 66]. The role of capillarity was nevertheless ignored for a long time, and is still being neglected in many applications where production rate is preferred, engendering defective parts. In this context dynamic wetting is also of particular interest, since the quality of fiber-matrix adhesion is known to depend on fiber wettability [17].

*Corresponding author

Email addresses: valentin.rougier@ensicaen.fr (Valentin Rougier), joel.breard@unicaen.fr (Joël Bréard)

Considering those facts, we will focus on a liquid displacing a gas on a solid surface, idealized as a smooth and rigid phase. This case, while simplified by the absence of defects when compared to real surfaces [3, 4], still encompasses multiple challenges. First, we will briefly present some theoretical models tackling this situation, as well as numerical approaches developed to simulate a moving contact line. Next, we will use numerical simulations to model the problem, the results of which will be compared with experimental data. It turns out that this procedure reveals various transitions and mechanisms, some of which may be linked to the numerical model, and others presumably to more fundamental mechanisms.

2. Modeling multiphase flow

Even though the first pioneer models in wetting dynamics were formulated more than 50 years ago, the variety of phenomena involved makes the establishment of a complete theory a formidable task. The extreme care needed in experimental characterization of dynamic wetting and the difficulty to reproduce ideal systems makes this even more difficult. This might explain why, to this date, even a model dealing with the ideal case of a smooth solid, a simple Newtonian liquid and an inviscid gas, is yet to be established and accepted by the scientific community. The already existing models can generally be grouped by families, according to the framework in which they were established [13, 22, 36, 59]. They usually give a relationship between the macroscopic dynamic contact angle θ , which is the angle obtained by direct experimental measurements, and the contact-line velocity V . The latter is generally represented by the dimensionless capillary number $\text{Ca} = \eta V / \sigma$, where σ is the liquid-gas surface tension and η is the dynamic viscosity of the liquid.

2.1. Theoretical models

Some of the earlier models involve statistical physics and deal with molecular displacements at the contact line. The molecular kinetic theory (MKT), initially proposed by Blake and Haynes in 1969 [10], was revisited and refined later to include different sources of free energy (viscosity [5] and adhesion [8]). These models generally express the contact angle as:

$$\cos \theta = \cos \theta_e - \Lambda \sinh^{-1} \left(\frac{\text{Ca}}{C_B} \right) \quad (1)$$

where θ_e is the equilibrium contact angle as defined by Young's law, $\Lambda = 2k_B T / (\sigma \lambda^2)$ is a dimensionless thermocapillary ratio, λ is the average distance between reaction sites on the substrate for the adsorption of liquid molecules, T the temperature and k_B the Boltzmann constant. C_B was nicknamed the "Blake constant" by Petrov et al. [45], and depends on the flavor of MKT that is being used. In its second development, which takes the fluid viscosity into account, $C_B = 2h\kappa_s\lambda / (\sigma v_m)$ where κ_s is the frequency of molecular displacements, v_m is the molecular flow volume and h the Planck constant.

Another family of models describes the problem using continuum mechanics. The so-called hydrodynamic theories (HD) deal with a macroscopic flow, and usually split the flow domain into multiple scales, matching each solution to obtain a global picture and extract a relationship between the macroscopic contact angle θ and the contact-line velocity V . This process also requires to deal with a contact line paradox: the viscous stresses diverge when approaching the contact line with the usual no-slip boundary condition [31]. Some of the most known models in this family were formulated by Voinov [64] and Cox [20], often approximated as the Cox-Voinov law:

$$\theta^3 = \theta_\mu^3 + 9\Gamma\text{Ca} \quad (2)$$

Here $\Gamma = \ln(x_{\max}/x_{\min})$ is used to close the contact line paradox, where x_{\max} and x_{\min} are macroscopic and microscopic cut-off lengths. They are usually considered to be the lengths between which capillarity is significant, and taken as $x_{\max} = \ell_c$ where $\ell_c = \sqrt{\sigma/(\rho g)}$ is the capillary length, and $x_{\min} = a$ is the size of the liquid molecules, at which hydrodynamic laws are no longer valid. θ_μ is a microscopic contact angle, viewed as a boundary condition for the interface shape. Many authors tend to use the equilibrium contact angle θ_e instead, which is not necessarily correct, but often stems from a lack of experimental or theoretical data on the microscopic contact angle. In his original paper, Cox [20] postulates that θ_μ should also depend on contact-line velocity, but keeps it constant in his approach.

Other models combine the two previous views, and consider the roles of friction and viscous dissipation occurring simultaneously. In particular, Petrov and Petrov's model [45, 46] uses the Cox-Voinov law, in which they replace the constant microscopic contact angle θ_μ by a dynamic contact angle computed with the MKT:

$$\theta^3 = \left[\cos^{-1} \left(\cos \theta_e - \Lambda \sinh^{-1} \left(\frac{\text{Ca}}{\text{C}_B} \right) \right) \right]^3 + 9\Gamma\text{Ca} \quad (3)$$

This model thus takes into account not only two dissipation channels, but also two scales of the wetting process. It has proven to be quite successful to fit different kinds of experimental data, but can yield a poor agreement between the values of parameters involved and their physical meaning.

Another promising theory, sometimes called the interface formation model (IFM), was established by Y. Shikhmurzaev over more than a decade of various publications [11, 35, 38, 54–57, 61]. This model, formulated in the frame of hydrodynamics and non-equilibrium thermodynamics, states that wetting a solid with a moving liquid causes the creation and destruction of interfaces. In this context, an elementary volume of fluid moves between a liquid-solid and a liquid-fluid interface in a finite amount of time. This leads to the apparition of a surface tension gradient around the contact line as the surface tension varies continuously, because of a local change in density. A generalized Navier boundary condition (GNBC) is used to describe the fluid-solid boundary. The GNBC provides a regularization to the contact-line paradox by taking into account the added stress caused by a surface tension gradient around the triple line. When moving further away from the interface, it reduces to the classical Navier boundary condition. The IFM does not enforce the contact angle, which rather arises as a response to the overall flow from the model. Although some authors questioned its physical meaning [25] or practicality [58] (the model involves a large number of parameters), it was also implemented in numerical simulations [42, 60, 61] with promising results.

2.2. Numerical models

As a powerful predictive tool for testing models and predicting the behavior of complex systems, numerical simulation has been used extensively to describe a moving contact line. A variety of boundary conditions were tested in the literature, with different numerical methods and domains of validity.

Continuum CFD models, solving the Navier-Stokes equation in the fluid phases, represent a common way of treating interfaces. Allowing the description of a wide variety of scales in the flow, they are still by nature unable to reproduce microscopic phenomena, and need to

include them as phenomenological constants or boundary conditions. They decompose the fluid domain as a grid, made of elementary cells or elements of variable sizes, over which the fields and variables are discretized and evaluated. An additional method is then used to discriminate the immiscible fluids in the computational domain.

Popular frameworks in CFD include the Volume of Fluid (VoF) approach, using the PLIC method to reconstruct the interface [70]. It can also handle interfaces [47] and contact lines [30] using penalty terms in the boundary conditions.

The Finite Elements Method (FEM), which is probably the most used in scientific computing, is a good candidate for multiphysics problems. This potential for coupling makes it an interesting framework to simulate moving contact lines, since they are often influenced by other phenomena such as heat transfer or substrate deformation. Interface tracking can be achieved by additional layers such as the level set method. It is an originally non-conservative approach, deducing the interface from a signed distance function, then advected by the velocity field. A conservative form was formulated afterwards [43, 44], improving the method's accuracy for the description of multiphase flow.

A boundary condition on the solid surface is then required for wetting. The simplest approach of imposing the contact angle to be its equilibrium value θ_e as a boundary condition works for static contact lines, but is nonphysical when they move [68]. Some different approaches include setting the dynamic contact angle from a theoretical model [27], using a Navier slip model, or imposing an exhaustive mechanical equilibrium that includes capillary effects [16, 19]. This last approach can be linked to the use of a generalized Navier boundary condition [51, 68, 69], which other studies found to adequately model dynamic wetting, but also introduces new parameters which, to the best of our knowledge, haven't been studied so far.

Sharp interface models are also commonly used for free-surface flows. In this case, an arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) formulation in which the computational domain follows the deformations of the free surface is often preferred. While this method provides a more precise description of interfaces, it prevents topological changes, which could have been an interesting feature to investigate different mechanisms such as the apparition of bubbles. The GNBC [26] and the interface formation model [42, 61] were also implemented successfully in this framework.

Simulations at the microscopic scale are generally tackled with molecular dynamics (MD). Using classical interatomic potentials (usually Lennard-Jones potentials), simple systems such as droplets are left to evolve, and may then be described at a macroscopic scale with thermodynamic quantities by averaging procedures. While these models are supposed to yield significant results due to the use of relatively fundamental mechanisms, they are limited by the computing power that is required to run a simulation. The systems typically involve up to a million of particles, and evolve for a short amount of time (nanoseconds to microseconds) [2]. Multiphase flow can be modeled by MD simulations, for which each phase is given a possibly different potential. This allows to describe the evolution of a contact line, and thus study dynamic wetting. Authors often rely on MD to explore nanometric scales for which no experimental observation is available yet.

MD is also a powerful pathway for upscaling, by comparing behaviors at the molecular and continuum scales. It was recently used to demonstrate how the inclusion of mass exchange across a wall can help regularize slip models [37]. MD studies confirmed the validity of MKT at microscopic scales for simple liquids [21], with Wang et al. suggesting that the modeling of both microscopic and macroscopic scales is needed when larger systems are being described

ρ	η	σ	θ_e
kg/m ³	Pa · s	mN/m	rad
1088	0.16	41.1	0.88

Table 1: Relevant material properties of the PEG 3350 used in this study, for a temperature of 75 °C.

λ	κ_s	Γ	χ^2
nm	GHz		
1.8 ± 0.1	13 ± 7	13.9	0.0009

Table 2: Parameters for the best fit to experimental PEG 3350 data by Petrov and Petrov’s model. The molecular flow volume was computed as $v_m = M_n/(\rho N_A)$.

[65].

In 2003, Qian et al. modeled the dynamics of immiscible two-phase Couette and Poiseuille flows using molecular dynamics [50]. They showed that the whole solid-liquid boundary follows the GNBC, and that a continuum hydrodynamics formulation of the same system with a GNBC yields similar results. This important result motivates the use of this boundary condition to describe the time evolution of a contact line.

3. Experimental data

An experimental study of polyethylene glycol (PEG) with molecular weights $M_n = 1450$ to 20 000 g/mol spreading on a cellulosic substrate was carried out (for more information on the substrates, see the supplementary material). The substrates were attached to a tensiometer, plunged at different constant velocities in the melted polymer with a controlled temperature, while the advancing contact angle was being measured by the Wilhelmy method.

The relevant properties of PEGs were also measured in the 75 to 120 °C range. This allowed the definition of material properties for surface tension $\sigma(T)$, density $\rho(T)$, and viscosity $\eta(T)$ in those particular conditions. For $M_n = 3500$ g/mol, surface tension and density were found to be linear functions of temperature with $\sigma = 47.14 - 0.08T$ mN/m and $\rho = 1148.0 - 0.8T$ kg/m³, with T in Celsius. Viscosity followed an Arrhenius law $\eta = 1.14 \cdot 10^{-5} \exp(2.83 \cdot 10^4/(RT))$ Pa · s, where R is the gas constant and T is in Kelvin. The liquid was found to be Newtonian in the range of temperature and shear rates involved. The static contact angles $\theta_e(T)$ on a cellulosic substrate were also measured. In this paper, we will focus on modeling the behavior of a PEG with $M_n = 3350$ g/mol (Table 1).

The contact angle versus capillary number data was fitted with different models. Petrov and Petrov’s model was deemed the most accurate to interpolate the data, and the resulting parameters are given in Table 2 for the PEG 3350. They will be used later in this study to assess and check numerical simulations.

4. Numerical study setup

The numerical model aims at reproducing the experiments described in the previous section. The experimental data will then allow to assess, compare and correct the numerical results.

The experiment is modeled as a monolithic fluid flow and the problem is solved by the finite elements method with COMSOL Multiphysics[®]. A gas (air) and a liquid (PEG 3350)

are distinguished by using a level set function Φ which tracks the liquid-gas interface. It is defined as a scalar function of the signed distance from the interface, and varies between 0 (gas) and 1 (liquid) within the domain.

Its implementation in COMSOL is initialized as a function of the distance from the interface d_0 in the whole domain as:

$$\Phi = \frac{1}{1 + e^{\pm d_0/\varepsilon}} \quad (4)$$

where ε represents the characteristic interfacial width. Φ can be seen as a smeared Heaviside function, allowing the computation of a smooth gradient.

The fluid density ρ and dynamic viscosity η then depend on the value of Φ , giving the two phases their properties that vary smoothly at the interface:

$$\begin{cases} \rho = \rho_g + (\rho_l - \rho_g)\Phi \\ \eta = \eta_g + (\eta_l - \eta_g)\Phi \end{cases} \quad (5)$$

The subscripts l and g represent the liquid and gas phases respectively.

The level set function is advected by a velocity field $\mathbf{u} = ue_x + ve_y$ and its evolution is governed by a convection-diffusion equation:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \Phi = \gamma_{LS} \nabla \cdot \left[\varepsilon \nabla \Phi - \Phi(1 - \Phi) \frac{\nabla \Phi}{|\nabla \Phi|} \right] \quad (6)$$

Here γ_{LS} is a reinitialization parameter, controlling the amount of reinitialization of the level set function. Reinitialization steps are used to enforce the preservation of the signed distance function and to retain the regularity of Φ [18, 28, 40].

The fluid flow is governed by the Stokes equation for an incompressible liquid:

$$\begin{cases} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \right] + \rho \mathbf{g} + \mathbf{F}_{st} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{cases} \quad (7)$$

where p is the pressure, $\mathbf{g} = -ge_y$ is the acceleration of gravity, and \mathbf{F}_{st} is a surface tension force which stems from the pressure jump at the curved interface according to Laplace's law. This surface tension force is evaluated by using the continuum surface force (CSF) method [15] as:

$$\mathbf{F}_{st} = \sigma \delta \kappa \mathbf{n} + \delta \nabla_s \sigma \quad (8)$$

where $\mathbf{n} = \nabla \Phi / |\nabla \Phi|$ is the unit vector normal to the interface, $\nabla_s = (\mathbf{I} - \mathbf{n}\mathbf{n}^T)\nabla$ is the gradient operator along the free surface, $\kappa = -\nabla \cdot \mathbf{n}$ is the local interface curvature and $\delta = 6|\nabla \Phi| |\Phi(1 - \Phi)|$ is a smoothed Dirac function centered on the diffuse interface.

The second term in Equation 8 represents a Marangoni-induced force which may originate from a temperature gradient along the interface, or another source of surface tension gradient. One can also relate it to Shikhmurzaev's interface formation model, which assumes that the surface tension varies continuously from its liquid-gas to its liquid-solid equilibrium value across the triple line. In his model however, this variation is supposed to mainly stem from the global flow shearing the interface, which is not what happens in the present setup.

A consistent streamline and crosswind artificial diffusion scheme is used for stabilization. The level set and Stokes equations are solved on quadratic and P2/P1 elements respectively.

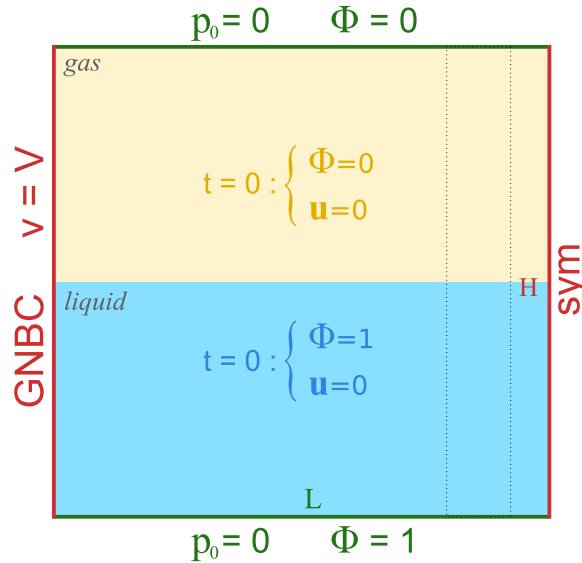


Figure 1: Geometry and boundary conditions of the Wilhelmy plate simulation at the initial state. The subdomain located between the dashed lines will be used later to compute a macroscopic contact angle.

4.1. Geometry and boundary conditions

4.1.1. Geometry

The flow on one side of the Wilhelmy plate is reproduced (Figure 1). The flow occurring between the bottom of the vessel and the plate is considered negligible, and one takes advantage of the configuration to consider only one side of the plate. Then, neglecting the influence of the plate borders allows to use a 2D model. The surface of the substrate is represented by the left-hand side boundary. At the initial state, each of the two fluids occupies one half of the domain (top or bottom), and the air-liquid interface is horizontal – forming a 90° angle with the solid. More details on the choices motivating the dimensions of the model are given in the supporting material.

4.1.2. Generalized Navier boundary condition (GNBC)

As shown by the literature [31], setting the classical no-slip boundary condition on a liquid-solid boundary is not physically acceptable, since it results in a stress singularity at the contact line and prevents its displacement. A boundary condition allowing the fluid to slip on the wall is thus necessary. This means that the velocity of the wall and the tangent velocity in the liquid near the wall may differ. The difference between these velocities, called slip velocity v_{slip} , depends on the slip model applied on the boundary.

Various slip models have been studied to relieve the singularity caused by a no-slip condition. Among them, the classical Navier boundary condition (NBC) allows the liquid to slip on the solid surface, at a magnitude that is proportional to the exerted viscous stress. However, this approach requires the addition of an extra condition on the contact angle to close the problem for multiphase flow, making it system-dependent [14, 53]. Considering the lack of a globally accepted contact angle model, the Navier boundary condition is not retained in this work.

A generalization of the Navier boundary condition has already been proposed and used by various authors for the modeling of a moving contact line [12, 39, 49, 51, 53, 54, 57, 60, 68]. The GNBC states that the amount of slip on the solid boundary is proportional to the total

stress level, including the viscous stress τ_{visc} like the NBC, but also the uncompensated (or unbalanced) Young's stress $\tau_Y = \sigma(\cos\theta - \cos\theta_e)$. This is necessary to correctly describe the presence of an interface because surface tension gives rise to this additional stress, and ultimately relieves the pressure singularity caused by viscous forces:

$$\frac{\eta}{\beta}v_{\text{slip}} = \tau_{\text{visc}} + \tau_Y \quad (9)$$

Here β represents a slip length, which may be interpreted as the extrapolated length inside the substrate for which the fluid velocity would vanish. The slip length controls the total amount of dissipation at the boundary, caused by solid-fluid friction. It is often expressed as a slip coefficient $\mathcal{B} = \eta/\beta$.

Shikhmurzaev's interface formation model uses a similar condition to describe an *apparent* slip in the interfacial region. Slippage reflects a velocity difference between the solid and liquid layers facing the interface, induced by a surface tension gradient. An important difference with the current model lies in the mechanism responsible for the fluid motion. The interface formation model implies that the unbalanced Young's force originates from a local variation of the surface tension around the triple line, which is primarily caused by the flow field. Applying Young's law, a dynamic value of the contact angle appears naturally. Here, the unbalanced Young's force stems from a deviation of the microscopic contact angle from its equilibrium value. The IFM could thus be seen as a more fundamental description of the sheared interfacial layer, with the present model only extracting the resulting apparent slip and uncompensated Young's stress as boundary conditions.

In the present model, the GNBC is applied on the solid boundary (Figure 2), and is expressed as:

$$\sigma\delta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_w - \cos\theta_e)\mathbf{n} + \tau_{\text{visc}} = -\frac{\eta}{\beta}(\mathbf{u} - \mathbf{U}) \quad (10)$$

Here \mathbf{U} is the prescribed wall velocity, and \mathbf{n}_w is a unit vector normal to the boundary. In this expression, the microscopic contact angle is evaluated as $\cos\theta_\mu = \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_w$, and allows the calculation of the unbalanced Young's stress represented by the first term. This stress component is localized around the interface via the δ function. Since the fluid is Newtonian, the viscous stress τ_{visc} is expressed as $2\eta\dot{\gamma}$, where $\dot{\gamma} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)$ is the shear rate.

A non-penetration condition $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_w = 0$ is also enforced. This condition sets the horizontal component of velocity v to zero, simplifying the expression for the shear rate $\dot{\gamma}$ since $\partial_y u = 0$ on the boundary.

4.1.3. Other boundary conditions and initial values

The level set function is set to $\Phi = 0$ and $\Phi = 1$ on the upper and lower boundaries respectively, forcing the presence of the gaseous and liquid phases. The pressure is imposed from a no tangential stress condition:

$$\mathbf{n}_w^T \left[-p\mathbf{I} + \eta \left(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T \right) \right] \mathbf{n}_w = p_{\text{atm}} + \rho_l g h \quad (11)$$

Here $p_{\text{atm}} = 1$ bar is a constant atmospheric pressure. The boundary also enforces a normal flow via $\mathbf{u} \cdot \mathbf{t} = 0$ (where \mathbf{t} is a tangential unit vector).

On the left-hand side boundary (representing the substrate), along with the GNBC, the

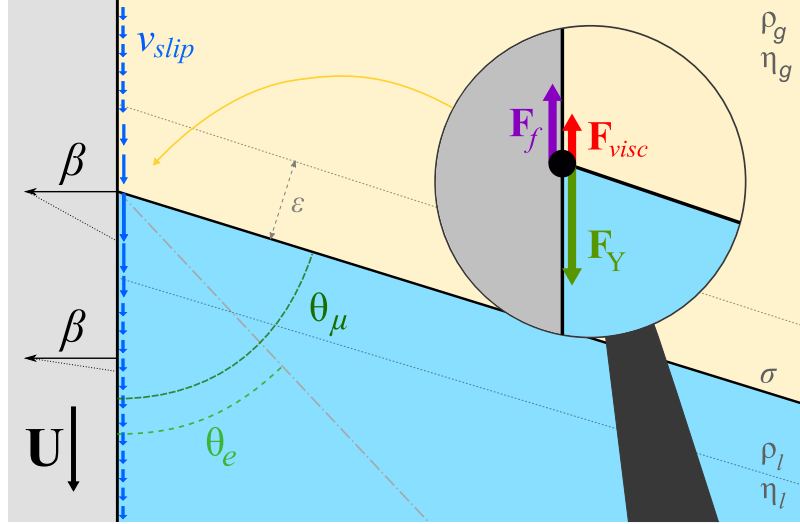


Figure 2: Diagram of the flow near a contact line according to the GNBC. An important slippage occurs on the solid boundary, and is reduced further away. The liquid-gas surface tension is constant, and the unbalanced Young force arises from a deviation of the microscopic contact angle. It is balanced by viscous drag and slippage-induced friction on the whole boundary.

boundary condition for the level set function is set to:

$$\begin{cases} \mathbf{n}_w \cdot \left[\varepsilon \nabla \Phi - \Phi(1 - \Phi) \frac{\nabla \Phi}{|\nabla \Phi|} \right] = 0 \\ \mathbf{n}_w \cdot \mathbf{u} = 0 \end{cases} \quad (12)$$

4.2. Mesh and parameters

The geometry is discretized with a rather coarse structured mesh first, with elements of size $h_0 = 160 \mu\text{m}$. A series of adaptive mesh refinements is then performed, in order to reach a final element size $h \leq 40 \mu\text{m}$ in the areas of interest (details and illustration in the supplementary material).

The liquid properties are given in Table 1. Since this numerical study involves comparisons with experiments performed at 75°C , this temperature will also be chosen for the current simulations. The air viscosity and density are set to $\eta = 0.021 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ and $\rho = 1.014 \text{ kg/m}^3$. It should be noted that the effect of temperature on dynamic wetting has only been explored by a few researchers as of today [6, 48]. Since the current model takes the temperature dependence of material properties into account, it could be used as a basis for those studies. Another interesting feature of this model, the Marangoni effect described by the last term of Equation 8, is also known to originate from temperature gradients along interfaces, and could be studied using this approach as well.

In a first approach, the slip length is set to be $\beta = h_0$. This parameter will be studied in more detail in section 5.

4.3. Dynamic contact angles

As the literature and our experiments point out, the measured value of a contact angle depends on the length scale at which it is evaluated. For a given situation, we will thus distinguish between a *macroscopic* contact angle θ and a *microscopic* contact angle θ_μ . The former can be measured directly by experiments, with length scales ranging from micrometers

to the capillary length (a few millimeters). The latter is the angle formed by the liquid in the close vicinity of the solid at the molecular scale, which is usually nanometric. The microscopic contact angle is used as a boundary condition in hydrodynamic theories, which is also the case in the present study. It cannot be observed experimentally with conventional techniques, and therefore has to be computed from macroscopic data following a model. This brings the question of how the macroscopic and microscopic dynamic contact angles are being evaluated by the numerical model.

4.3.1. Macroscopic contact angles

Since the experimental data is measured using a tensiometer, a similar approach is chosen here: the macroscopic contact angles are derived from the total weight of the meniscus. This is achieved by measuring the difference between the mass of the liquid in the whole domain, and the mass of an equivalent system at rest with:

$$m = \int_{\Omega} \rho(\Phi) d\Omega - \frac{L}{L_0} \int_{\Omega_0} \rho(\Phi) d\Omega_0 \quad (13)$$

Here Ω_0 is a portion of the whole domain Ω in which the interface curvature is low. This subdomain of width $L_0 = 2$ mm can be spotted in [Figure 1](#) (between the dashed lines) and in the mesh (see the supporting material). Since this is a 2D model, m has the dimension of a mass per unit length. The Wilhelmy equation is then used to compute the corresponding macroscopic contact angle:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{mg}{\sigma} \right) \quad (14)$$

4.3.2. Microscopic contact angles

A microscopic contact angle can also be evaluated numerically. The evaluation of this quantity is less straightforward, since in this model it is defined on the whole solid boundary ([Equation 10](#)), and may vary greatly away from the interface. It has no physical meaning outside of the contact line however, so its value will only be estimated near the center of the interface ($\Phi = 0.5$), by using the δ function. A weighted averaging across the whole boundary is then performed:

$$\cos \theta_{\mu} = \frac{\int_w (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_w) \delta}{\int_w \delta} \quad (15)$$

Here w denotes the left-hand boundary (the solid-fluid interface), on which the GNBC is applied. The microscopic contact angle also depends on the wall velocity, and is given by the model according to the GNBC. Close to equilibrium, the microscopic and macroscopic contact angles take similar values. We will show in [section 5](#) that for a specific set of conditions, this is no longer the case.

[Yamamoto et al.](#) suggested another approach that reduces the influence of the mesh resolution, which consists in computing the microscopic contact angle using the Cox-Voinov relation. This in turn would modify the evaluation of the Young's force, but still requires the definition of a microscopic length, the selection of which still appears unclear.

4.4. Preliminary results

The simulation consists of a first step in which the meniscus evolves towards its equilibrium position for 2 seconds, by setting $\mathbf{U} = \mathbf{0}$. In a second step, starting from the previous near-equilibrium configuration, the plate velocity is imposed at a constant value $\mathbf{U} = -V\mathbf{e}_y$.

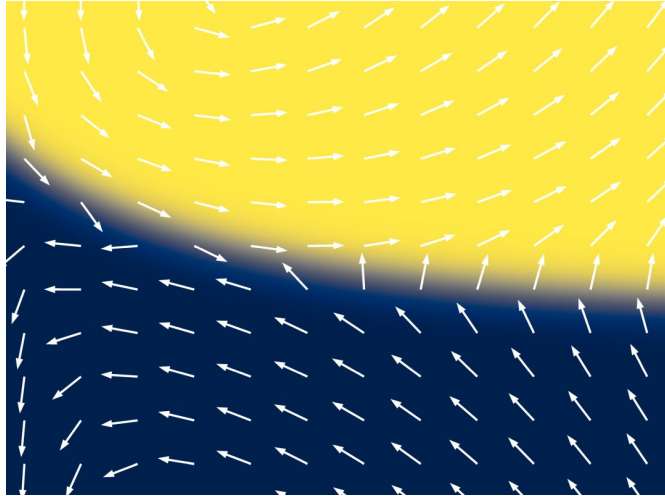


Figure 3: Zoomed-in view of the meniscus formed by PEG 3350 for a high wall velocity ($Ca = 4.6 \cdot 10^{-3}$, $V = 70$ mm/min). The area shown here is approximately 7 mm by 4 mm. The velocity field shown here is not proportional.

A first qualitative inspection yields satisfactory results. The meniscus height is dependent on the velocity at the boundary, and the dynamic contact angle varies monotonously from the equilibrium value. The flow in the liquid follows a rolling motion (Figure 3), which was observed experimentally by many authors [24, 52]. Similarly to previous studies [49, 51], it appears that the GNBC produces a large slip in the vicinity of the contact line, and retains the same characteristics as those found by previous studies.

A closer quantitative inspection is however needed in order to assess the physicality of these simulations. The resulting macroscopic contact angles can be compared to their experimental counterparts. While their velocity dependence are relatively similar, the values extracted from numerical simulations are smaller and the differences with experimental measurements increase when Ca is increased. We find indeed that modifying the slip length has a major influence on the contact angles. The wide range of values that can be displayed by the model for a given velocity is unphysical, since experiments yield a unique and repeatable value in each case. This cannot be ignored for further analyses: determining the slip length remains a topical issue. It is indeed the only parameter which may be tweaked easily, contrary to the interface width ε that would require refining the mesh.

5. Influence of the slip length

The slip length β expressed in the GNBC governs the amount of dissipation at the triple line. This friction mechanism, balancing the viscous and Young's stresses, provides a relation for the dynamic equilibrium of the contact line. The stresses depend on the overall flow profile, which influences the contact angle. This feature, which is well documented in the literature [7, 38, 67], is encouraging regarding the physicality of the GNBC. While the viscous stress is controlled by liquid properties, the Young's stress depends on surface parameters – usually lumped in the surface tension terms. The slip length is then the only parameter that can modify the force balance, influencing the flow and thus modifying the contact angle.

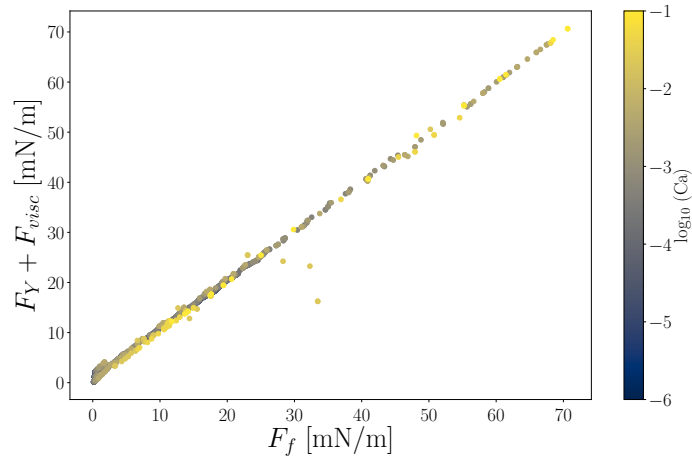


Figure 4: Sum of Young's and viscous forces plotted against the frictional force. Taking viscosity into account brings the high-velocity points back to the main curve compared to Figure 5b.

5.1. Parametric study

To evaluate a realistic value for β , a series of parametric studies were performed. For a given liquid, starting from a meniscus at rest, the velocity of the solid boundary is imposed. The simulation is then run for 13s, and β is varied as an exponentially decaying function of time from 10^{-3} to 10^{-6} m.

5.2. Force balance

Decreasing the slip length increases the macroscopic contact angle. The resulting increase in friction is balanced by the Young's and viscous stresses according to Equation 10 as shown in Figure 4b. The strong dependence between the microscopic contact angle and friction is shown in Figure 5b. For low velocities, the relation can be considered as linear. This indicates that in this regime, friction is mostly compensated by the deviation of the microscopic contact angle. At higher velocities, a different behavior appears, most probably caused by a large increase of viscous dissipation. This results in a transition discussed in subsection 5.3, where the two scales start to dissociate. Another consequence is that the velocity corresponding to the microscopic to viscous transition can be fine-tuned by the value of the slip length. A high amount of friction (corresponding to a small slip length) impedes the movement of the contact line.

This competition between frictional, viscous and Young's stresses is governed by the GNBC. It can be shown by the force balance in the y direction by integrating Equation 10 on the wall, in the vicinity of the liquid-gas interface:

$$\sigma \int_w \delta(\cos \theta_\mu - \cos \theta_e) dw + \eta \int_w \frac{\partial v}{\partial x} dw = -\frac{1}{\beta} \int_w \eta(v - V) dw \quad (16)$$

5.2.1. Uncompensated Young's force

Here, the uncompensated Young's force $F_Y = \sigma \int_w \delta(\cos \theta_\mu - \cos \theta_e) dw$ is viewed as a consequence of the microscopic dissipation. Consequently, the macroscopic contact angle is not a good indicator of the microscopic processes, and a discrepancy between F_Y and the force associated with $\cos \theta - \cos \theta_e$ starts to appear at higher velocities (Figure 5 a and c).

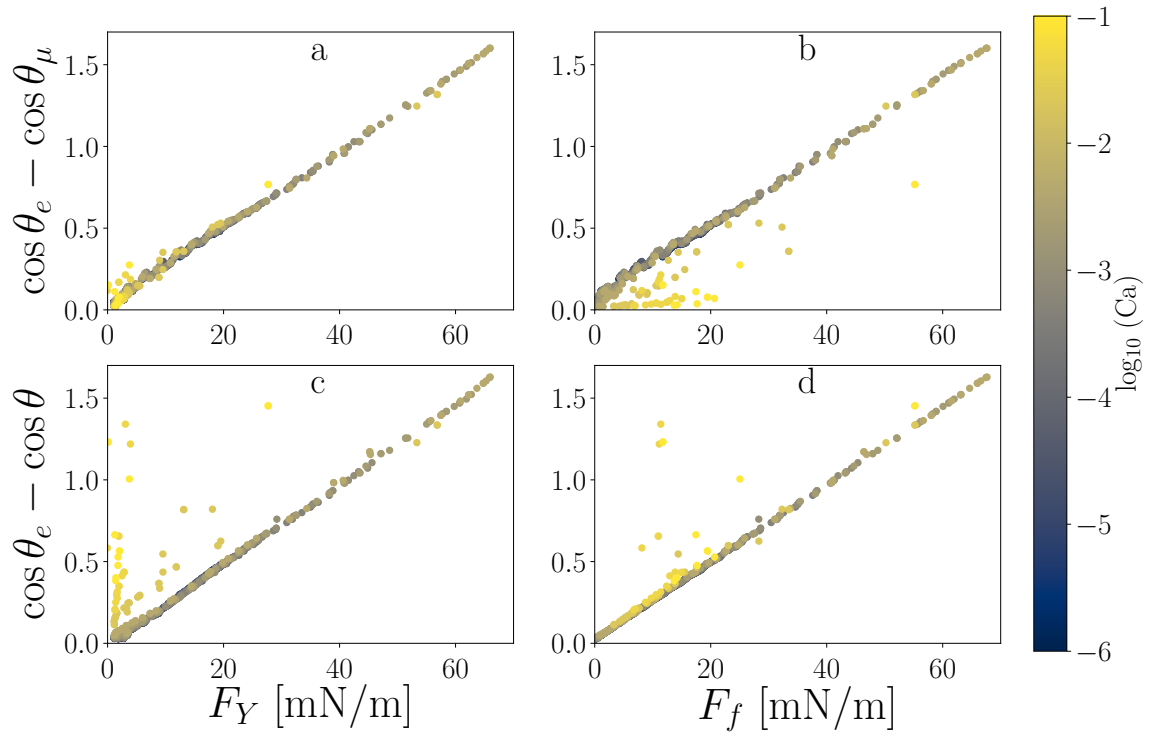


Figure 5: Deviation of the microscopic and macroscopic contact angle from the static value, plotted against friction and unbalanced Young's force. Each point corresponds to a different quasi-static situation controlled by the value of β . When comparing microscopic and macroscopic contributions, the microscopic origin of F_Y appears clearly, while the influence of viscous forces on the overall dissipation is also noticeable.

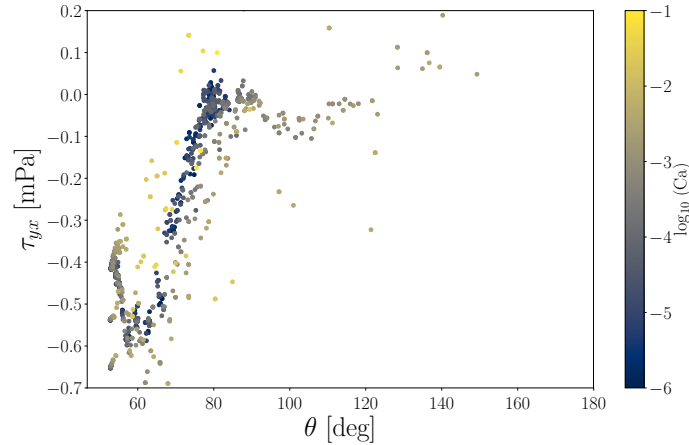


Figure 6: Dependence of the tangential component of the viscous stress on the macroscopic contact angle.

Since the GNBC takes the viscous forces into account unlike the Navier boundary condition, this difference is justified. It enables the evaluation of a velocity for which the microscopic dissipation no longer dominates, and for which viscous forces can no longer be neglected.

5.2.2. Viscous force

The viscous term is simplified by assuming that u vanishes on the boundary (no-penetration BC). This is verified in the simulation results. The viscous stress is however still difficult to predict because of its dependence on the velocity field, closely related to the contact angle itself. We can notice indeed that for values around $\theta = 90^\circ$, the tangential component of the viscous stress τ_{yx} becomes small (Figure 6).

Without a model for the viscous stress exerted on a wall by an interface, it is not possible to predict the macroscopic contact angle that will be yielded by the GNBC, especially for the highest contact line velocities. Shikhmurzaev suggests using the solution given by Moffatt [41] for a flow in a corner.

5.2.3. Frictional force

In most cases, the viscous component is negligible in the vicinity of the contact line (Figure 5), where the Young's stress dominates by an order of magnitude. Assuming the microscopic contact angle is constant in the whole contact line area, Equation 10 could be approximated by a simpler form, yielding an analytic expression for the microscopic contact angle such that $\cos \theta_\mu = \cos \theta_e - \frac{Ca}{\delta\beta}$. However, we face another issue in this case. The capillary number used here is derived from the wall velocity V , which is the only one that is known. Computing the actual force balance would involve using the slip velocity $v - V$ at the wall instead. This quantity is however *a priori* unknown and is part of the solution to the weak problem. Estimations in the numerical simulations indicate an important difference between the slip velocity and the wall velocity, which makes this approach unsuitable.

This is where theoretical models could probably provide some additional information, because they provide a more fundamental explanation on the origin of slippage. The IFM describes how the apparent slip constitutes the response of the interface to an external constraint, generally imposed by the flow (an intuitive and more detailed explanation can be found in [11]). The MKT links the slip velocity to molecular processes at the triple line, and can yield a relation between the slip length and the local shear rate [9].

5.3. Dynamic wetting regime transition

When dissipation increases (high velocities and small slip lengths), the microscopic and macroscopic contact angles diverge rapidly with a sharp transition point. Their difference remains small for low contact line velocities and large slip lengths.

The threshold of very rapid growth of $\theta - \theta_\mu$ seems to originate from the apparition of viscous bending. As presented in [subsection 5.2](#), when the velocity increases, the viscous stresses become significant in the overall dissipation. The microscopic contact angle θ_μ and the Young's stress increase slowly, and the morphology of the bulk flow is mostly influenced by viscous bending. The macroscopic contact angle θ then starts to increase rapidly, in agreement with the experimental data.

When fitting the experimental data with the Petrov and Petrov model, one can distinguish between the microscopic and macroscopic contact angles by separating the MKT and HD contributions. In previous studies, this model was being fitted by letting Γ , λ , κ_s as free parameters. While the agreement between the model and data is generally excellent, the values obtained for the best fits tend to display unexpected values. This behavior is also observed with the Cox-Voinov model, for which unphysically high values of Γ are routinely found. If Petrov and Petrov's model is appropriate, we observe that the respective contributions of microscopic and macroscopic dissipations can take multiple values that would fit the data well. Meanwhile, for a given set of experimental conditions and a resulting contact angle, those contributions are uniquely defined. Since the microscopic dissipation is hardly measurable, an estimation of the viscous term is needed in order to find a unique solution.

Knowing this, following the approach of de Gennes [\[23\]](#), we set a fixed value of Γ by using the capillary length $\ell_c = \sqrt{\sigma/(\rho g)}$ for the macroscopic cut-off length, and the molecular size computed as $a = (M_n/(\rho N_A))^{1/3}$ for the microscopic cut-off, where N_A is the Avogadro constant. This value is then used for a fit of Petrov and Petrov's model, letting only λ and κ_s as adjustable parameters. The best fits for each liquid yield values of $\kappa_s = 13$ GHz and $\lambda = 1.8$ nm ([Table 2](#)). Those are acceptable values regarding their physical interpretation, as given by the MKT in [Equation 1](#): they respectively represent an average of the molecular movements' frequency and distance.

Starting from the data for macroscopic contact angle θ fitted by the Petrov-Petrov model, the contribution of θ_μ can be extracted from [Equation 3](#) as the first term of the right-hand side. While most models of dynamic wetting do not distinguish between these scales, this approach also allows to compute how the microscopic and macroscopic contact angles deviate depending on the contact line velocity ([Figure 7](#)). The contribution of θ_μ keeps a relatively low value even at high Ca. The macroscopic contact angle stays very similar to θ_μ up to $Ca \approx 10^{-3}$. Then at higher velocities, viscous bending comes into play, and θ and θ_μ start to diverge.

This mechanism is well reproduced by the numerical simulations. Averaging $\theta - \theta_\mu$ over each slip length, it can be plotted for different contact-line velocities, and turns out to agree well with the best fit of Petrov and Petrov's model on experimental data. The viscous origin of this transition can be shown by studying how the two scales separate. When the Young's force is dominant, θ_μ and θ are similar. Once the viscous force exerted in the contact line area reaches the same order of magnitude as the Young's force, the microscopic and macroscopic contact angles start to dissociate ([Figure 8](#)), and viscosity dominates the deformation of the free surface.

This interpretation can be linked to a recent study showing a very sudden appearance of viscous behavior in dynamic wetting [\[71\]](#). The two domains are well described either by the MKT (low viscosities) or HD theories (high viscosities). Petrov and Petrov's approach

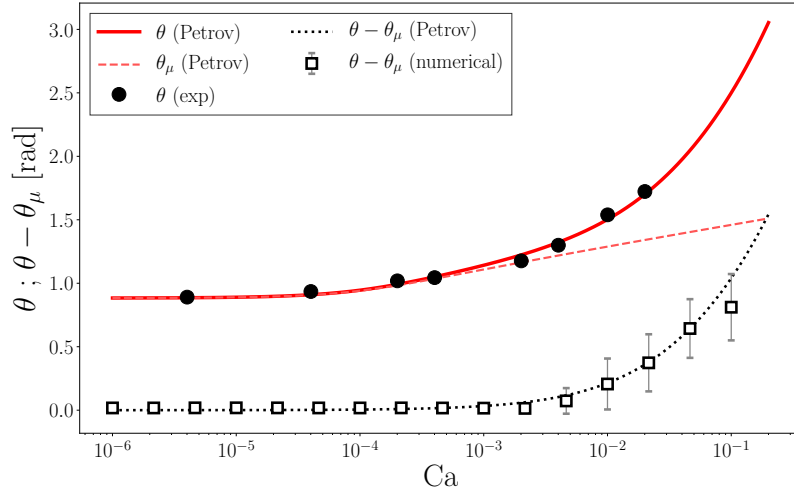


Figure 7: Petrov and Petrov fit on experimental data (full circles) for PEG 3350. The best values for this fit were $\lambda = 1.8$ nm, $\kappa = 13$ GHz. Γ was fixed to 13.9 by taking the capillary length and molecular size of PEG 3350. The macroscopic (full line) and microscopic (dashed line) contributions are represented, as well as their difference $\theta - \theta_\mu$ (dotted line). The latter starts to diverge around $Ca \approx 10^{-3}$. The same divergence is observed in the numerical simulations (empty squares), for which contact angles were averaged over 77 different slip lengths.

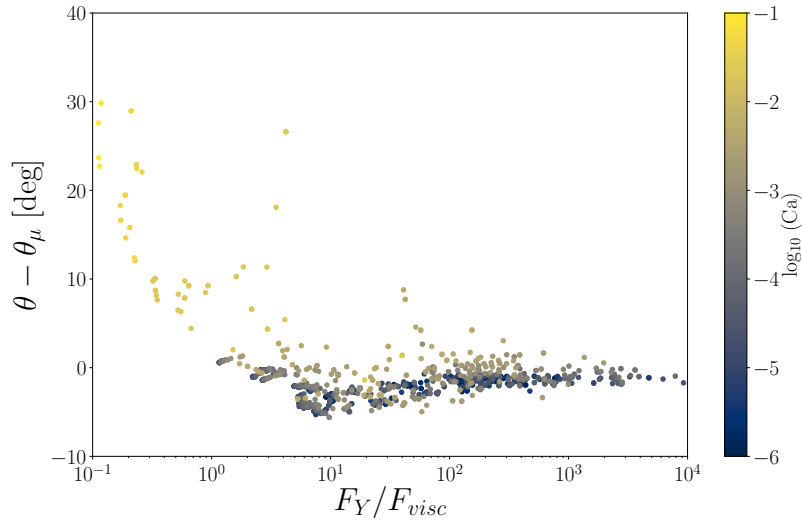


Figure 8: Evidence of the transition's viscous origin: the difference between the macroscopic and the microscopic contact angles is plotted against the ratio of the Young's force F_Y and viscous force F_{visc} . A transition occurs when $F_Y \approx 10F_{visc}$.

constitutes an interesting combination of the two. Other studies started to show a divergence between the microscopic and macroscopic contact angles caused by an increase in contact line velocity [33, 34]. While the scale dependence of contact angles is widely accepted, these two studies are, to the best of our knowledge, the only ones showing the influence of velocity on the separation between microscopic and macroscopic contact angles. The curves showing the velocity dependence are relatively similar to the present work and involve polymers as liquids or coating on the substrates, but were obtained using a different analysis. Interestingly, the critical capillary number at which the transition occurs was already identified in [33], but also in different contexts. The minimization of void content in LCM processes was indeed reached for this particular condition [29], and being a phenomenon driven by the competition between viscous and capillary forces, the overall picture seems consistent.

5.4. Velocity-dependence

The parametric study described in subsection 5.1 was performed for a range of plate velocities. This also allows to assess how the slip length β evolves with Ca in the present framework. Different θ versus β curves are obtained for each velocity. A velocity-dependent slip length was already observed and modeled for solid-liquid interfaces [32, 62, 63], and could thus constitute a reasonable hypothesis for a slip model applied to a moving contact line.

A realistic value of the slip length may then be selected by comparing the simulation results to experimental data. For a given plate velocity, the fit according to Petrov and Petrov's model θ_{fit} of the experimentally measured macroscopic contact angles is used to interpolate the experimental data. This in turn allows to select a physically acceptable value of the slip length for any imposed plate velocity, denoted β_0 , for which the model matches experiments. The value of β_0 is identified by a linear fit of numerical contact angles θ close to θ_{fit} for the same plate velocity: we find β_0 such that $\theta(\beta_0) \simeq \theta_{\text{fit}}$.

Using this procedure, a value of β_0 is then extracted for each value of Ca . The evolution of β_0 may then be plotted against contact line velocity (Figure 9). In the resulting curve, the slip length decreases exponentially until the system reaches a critical capillary number Ca_c , corresponding to a macroscopic contact angle $\theta = \pi/2$. The slip length then increases strongly when the velocity is increased, apparently following a power law. Overall, an empirical fit over each domain yields a velocity-dependence for β_0 such that:

$$\begin{cases} \text{Ca} < \text{Ca}_c : & \ln \beta_0 = \frac{-1}{a_1 \text{Ca} + b_1} \\ \text{Ca} > \text{Ca}_c : & \beta_0 = a_2 \text{Ca}^{3/2} + b_2 \end{cases} \quad (17)$$

Such a fit would yield $a_1 = 4.7 \cdot 10^{-6}$, $b_1 = 7.9 \cdot 10^{-2}$ and $a_2 = 1.7 \cdot 10^{-3}$, $b_2 = 5.6 \cdot 10^{-7}$. It was not plotted here due to the lack of a satisfying interpretation for those values, but some observations can still be made.

The transition displayed by β_0 as a function of contact-line velocity could stem from the increasing importance of viscous forces, which come with the augmentation of the capillary number. At low contact line velocities, the viscous stresses in the interfacial area are negligible compared to the Young's stress. The frictional dissipation is dominated by the slight increase of the microscopic contact angle, as stated by the GNBC. This either means increasing the slip velocity, or decreasing the slip length. Once the contact line velocity becomes important, an increase in the slip length moderates the increase in frictional dissipation. This means that in the interfacial area, the Young's stress can still be a dominant mechanism, without becoming negligible compared to the viscous stress.

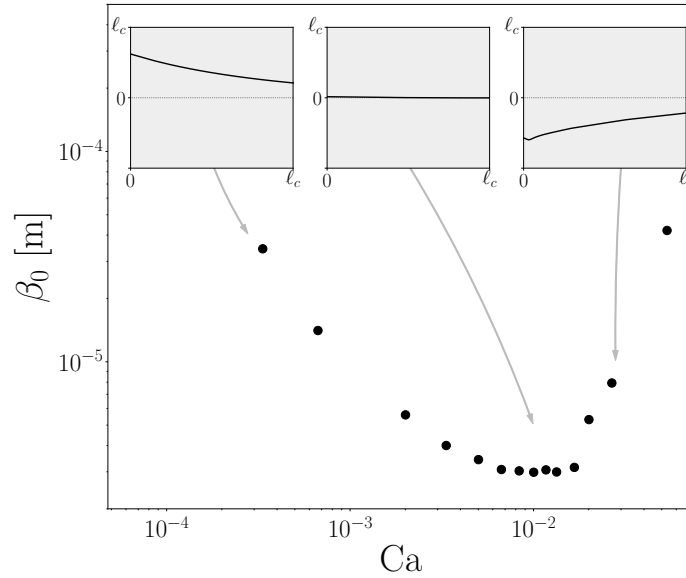


Figure 9: Velocity dependence of the slip length, as identified from the numerical and experimental data. Some close-ups of the corresponding interfaces are plotted in the insets for three regimes.

This transition could also be interpreted as a shift from a partially wetting to a non-wetting system, because here the sharp change in the slip behavior identified from the experiments corresponds to a contact angle $\theta = \pi/2$. In non-wetting conditions, dewetting becomes an energetically favorable mechanism. In our case, increasing the dynamic contact angle reduces the total solid-liquid interactions, and thus diminishes the total (frictional) dissipation. According to the GNBC, this can be achieved by increasing the slip length, which is what is observed in our results.

6. Conclusion

The dynamic equilibrium of a contact line was reproduced with the finite elements method using a diffuse interface model and a generalized Navier boundary condition (GNBC) on the solid interface. The simulations aimed at reproducing experimental data both qualitatively and quantitatively, to assess the evolution of a correct slip length β_0 in the GNBC. An experimentally observed transition between microscopic and macroscopic (viscous) dissipation could be reproduced [34, 48, 59], and seems to occur at similar velocities. The generalization of the Navier boundary condition, which does not directly enforce any model for the dynamic contact angle, seems to capture all of the characteristics that are observed experimentally (velocity dependence, rolling motion), in accordance with previous studies [49, 51, 68, 69].

A quantitative evaluation showed that the slip length β_0 has to vary with the contact line velocity to reproduce the contact angles measured experimentally. In previous studies however, the GNBC was implemented using a constant value for the slip length. This parameter, while being seemingly of purely numerical nature, also appears in Shikhmurzaev's interface formation model [57], which uses a GNBC as well. One could interpret it as a characteristic of how the interface responds to shearing. The variation of β_0 required to obtain realistic contact angles displays a sharp transition with the contact line velocity. This transition seems to be linked to a mitigation of the large increase in viscous forces in the interfacial area induced

by the high contact line velocity. It can also be interpreted as a switch in wettability, which would modify the energetic landscape.

The role of viscosity in this problem should be studied further in future works. While the situation that was modeled here involved a gas (air) of very low viscosity compared to the liquid phase, using two fluids of closer viscosities could yield interesting results, and modify the role of viscous stresses in the overall dissipation. This could be analyzed by expanding Petrov and Petrov's model [46] using the original formulation by Cox [20], which takes the ratio of viscosities between the two phases into account. This could again be compared to numerical simulations, assessing the role of the viscosity ratio on β_0 . Other aspects of the liquid properties should be explored as well. Most models in wetting dynamics deal with *simple* liquids, and thus do not take the morphology of polymers into account. Meanwhile, polymers represent a family of materials that are used in many industrial processes involving contact lines. For instance, the effect of varying the molecular weight on dynamic wetting is still not known to this day.

Finally, models in wetting dynamics that involve non-Newtonian liquids are at a very early stage. Most of them deal with particular situations such as droplets spreading, total wetting or particular rheological models [36]. Knowing the importance of the viscous stresses in interfacial flows and the common use of non-Newtonian polymers, the development of a model suitable for any liquid rheology would constitute a major achievement for wetting dynamics. While the theoretical development of such a model appears to be a formidable task, the GNBC's consistency encourages the use of a numerical study which, by comparison with experimental data, would constitute a first approach.

Acknowledgements

The authors thank Dr Benoît Duchemin for his help and advice in the experimental implementation. They thank DEPESTELE and all the partners in the TRAMPLIN project, supported by Bpifrance (Decision 2015-PIAVE-10).

References

- [1] Abdelwahed, M.A.B., Wielhorski, Y., Bizet, L., Bréard, J., 2014. Bubble formation and transport in T-junction for application to Liquid Composite Molding: Wetting effect. *Journal of Composite Materials* 48, 37–48. doi:[10.1177/0021998312467553](https://doi.org/10.1177/0021998312467553).
- [2] Allen, M.P., 2004. Introduction to Molecular Dynamics Simulation. Number 23 in NIC Series, John von Neumann Institute for Computing, Jülich.
- [3] Bico, J., Marzolin, C., Quéré, D., 1999. Pearl drops. *EPL (Europhysics Letters)* 47, 220. doi:[10.1209/epl/i1999-00548-y](https://doi.org/10.1209/epl/i1999-00548-y).
- [4] Bico, J., Thiele, U., Quéré, D., 2002. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects* 206, 41–46. doi:[10.1016/S0927-7757\(02\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00061-4).
- [5] Blake, T.D., 1993. Dynamic Contact Angles and Wetting Kinetics, in: *Wettability*. Taylor & Francis ed., John C. Berg. number 49 in *Surfactant Science Series*, pp. 251–309.
- [6] Blake, T.D., Batts, G.N., 2019. The temperature-dependence of the dynamic contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science* 553, 108–116. doi:[10.1016/j.jcis.2019.06.006](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.006).
- [7] Blake, T.D., Bracke, M., Shikhmurzaev, Y.D., 1999. Experimental evidence of nonlocal hydrodynamic influence on the dynamic contact angle. *Physics of Fluids* 11, 1995–2007. doi:[10.1063/1.870063](https://doi.org/10.1063/1.870063).

- [8] Blake, T.D., De Coninck, J., 2002. The influence of solid–liquid interactions on dynamic wetting. *Advances in Colloid and Interface Science* 96, 21–36. doi:[10.1016/S0001-8686\(01\)00073-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00073-2).
- [9] Blake, T.D., Fernandez-Toledano, J.C., Doyen, G., De Coninck, J., 2015. Forced wetting and hydrodynamic assist. *Physics of Fluids* 27, 112101. doi:[10.1063/1.4934703](https://doi.org/10.1063/1.4934703).
- [10] Blake, T.D., Haynes, J.M., 1969. Kinetics of liquid-liquid displacement. *Journal of Colloid and Interface Science* 30, 421–423. doi:[10.1016/0021-9797\(69\)90411-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90411-1).
- [11] Blake, T.D., Shikhmurzaev, Y.D., 2002. Dynamic Wetting by Liquids of Different Viscosity. *Journal of Colloid and Interface Science* 253, 196–202. doi:[10.1006/jcis.2002.8513](https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8513).
- [12] Boelens, A.M.P., de Pablo, J.J., 2018. Generalised Navier boundary condition for a volume of fluid approach using a finite-volume method. *Physics of Fluids* 31, 021203. doi:[10.1063/1.5055036](https://doi.org/10.1063/1.5055036).
- [13] Bonn, D., Eggers, J., Indekeu, J., Meunier, J., Rolley, E., 2009. Wetting and spreading. *Reviews of modern physics* 81, 739.
- [14] Bothe, D., Prüss, J., 2015. On the Interface Formation Model for Dynamic Triple Lines. arXiv:1504.04758 [physics] [arXiv:1504.04758](https://arxiv.org/abs/1504.04758).
- [15] Brackbill, J.U., Kothe, D.B., Zemach, C., 1992. A continuum method for modeling surface tension. *Journal of Computational Physics* 100, 335–354. doi:[10.1016/0021-9991\(92\)90240-Y](https://doi.org/10.1016/0021-9991(92)90240-Y).
- [16] Bruchon, J., Liu, Y., Moulin, N., 2018. Finite element setting for fluid flow simulations with natural enforcement of the triple junction equilibrium. *Computers & Fluids* 171, 103–121. doi:[10.1016/j.compfluid.2018.06.007](https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2018.06.007).
- [17] Chang, H.W., Smith, R.P., Li, S.K., Neumann, A.W., 1985. Wettability of Reinforcing Fibers, in: Ishida, H., Kumar, G. (Eds.), *Molecular Characterization of Composite Interfaces*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. Polymer Science and Technology, pp. 413–421. doi:[10.1007/978-3-662-29084-2_25](https://doi.org/10.1007/978-3-662-29084-2_25).
- [18] Cheng, L.T., Tsai, Y.H., 2008. Redistancing by flow of time dependent eikonal equation. *Journal of Computational Physics* 227, 4002–4017. doi:[10.1016/j.jcp.2007.12.018](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2007.12.018).
- [19] Chevalier, L., Bruchon, J., Moulin, N., Liotier, P.J., Drapier, S., 2018. Accounting for local capillary effects in two-phase flows with relaxed surface tension formulation in enriched finite elements. *Comptes Rendus Mécanique* 346, 617–633. doi:[10.1016/j.crme.2018.06.008](https://doi.org/10.1016/j.crme.2018.06.008).
- [20] Cox, R.G., 1986. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics* 168, 169–194. doi:[10.1017/S0022112086000332](https://doi.org/10.1017/S0022112086000332).
- [21] De Coninck, J., Blake, T., 2008. Wetting and Molecular Dynamics Simulations of Simple Liquids. *Annual Review of Materials Research* 38, 1–22. doi:[10.1146/annurev.matsci.38.060407.130339](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.130339).
- [22] de Gennes, P.G., 1985. Wetting: Statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics* 57, 827–863. doi:[10.1103/RevModPhys.57.827](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827).
- [23] De Gennes, P.G., Brochard-Wyart, F., Quéré, D., 2015. *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*. Belin, Paris.
- [24] Dussan V., E.B., Davis, S.H., 1974. On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface. *Journal of Fluid Mechanics* 65, 71–95. doi:[10.1017/S0022112074001261](https://doi.org/10.1017/S0022112074001261).
- [25] Eggers, J., Evans, R., 2004. Comment on “Dynamic wetting by liquids of different viscosity,” by T.D. Blake and Y.D. Shikhmurzaev. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 537–538. doi:[10.1016/j.jcis.2004.07.001](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.001).
- [26] Gerbeau, J.F., Lelièvre, T., 2008. Generalized Navier Boundary Condition and Geometric Conservation Law for Surface Tension. Report.
- [27] Göhl, J., Mark, A., Sasic, S., Edelvik, F., 2018. An immersed boundary based dynamic contact angle framework for handling complex surfaces of mixed wettabilities. *International Journal of Multiphase Flow* 109, 164–177. doi:[10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.08.001](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.08.001).

- [28] Gomes, J., Faugeras, O., 1999. Reconciling Distance Functions and Level Sets. Technical Report RR-3666. INRIA.
- [29] Gueroult, S., Lebel-Lavacry, A., Park, C.H., Bizet, L., Saouab, A., Bréard, J., 2014. Analytical modeling and in situ measurement of void formation in liquid composite molding processes. *Advanced Composite Materials* 23, 31–42. doi:[10.1080/09243046.2013.862383](https://doi.org/10.1080/09243046.2013.862383).
- [30] Guillaument, R., Vincent, S., Caltagirone, J.P., 2015. An original algorithm for VOF based method to handle wetting effect in multiphase flow simulation. *Mechanics Research Communications* 63, 26–32. doi:[10.1016/j.mechrescom.2014.11.002](https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2014.11.002).
- [31] Huh, C., Scriven, L.E., 1971. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *Journal of Colloid and Interface Science* 35, 85–101. doi:[10.1016/0021-9797\(71\)90188-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90188-3).
- [32] Léger, L.L., 2002. Friction mechanisms and interfacial slip at fluid solid interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15, S19–S29. doi:[10.1088/0953-8984/15/1/303](https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/1/303).
- [33] Lhermerout, R., 2016. Mouillage de Surfaces Désordonnées à l'échelle Nanométrique. Ph.D. thesis. Université de recherche Paris Sciences et Lettres.
- [34] Lhermerout, R., Davitt, K., 2019. Contact angle dynamics on pseudo-brushes: Effects of polymer chain length and wetting liquid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 566, 148–155. doi:[10.1016/j.colsurfa.2019.01.006](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.006).
- [35] Lindner-Silwester, T., Schneider, W., 2005. The moving contact line with weak viscosity effects – an application and evaluation of Shikhmurzaev's model. *Acta Mechanica* 176, 245–258. doi:[10.1007/s00707-004-0091-4](https://doi.org/10.1007/s00707-004-0091-4).
- [36] Lu, G., Wang, X.D., Duan, Y.Y., 2016. A Critical Review of Dynamic Wetting by Complex Fluids: From Newtonian Fluids to Non-Newtonian Fluids and Nanofluids. *Advances in Colloid and Interface Science* 236, 43–62. doi:[10.1016/j.cis.2016.07.004](https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.07.004).
- [37] Lukyanov, A.V., Pryer, T., 2017. Hydrodynamics of Moving Contact Lines: Macroscopic versus Microscopic. *Langmuir* 33, 8582–8590. doi:[10.1021/acs.langmuir.7b02409](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02409).
- [38] Lukyanov, A.V., Shikhmurzaev, Y.D., 2007. Effect of flow field and geometry on the dynamic contact angle. *Physical Review E* 75, 051604. doi:[10.1103/PhysRevE.75.051604](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.051604).
- [39] Manservigi, S., Scardovelli, R., 2009. A variational approach to the contact angle dynamics of spreading droplets. *Computers & Fluids* 38, 406–424. doi:[10.1016/j.compfluid.2008.05.001](https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2008.05.001).
- [40] Min, C., 2010. On reinitializing level set functions. *Journal of Computational Physics* 229, 2764–2772. doi:[10.1016/j.jcp.2009.12.032](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2009.12.032).
- [41] Moffatt, H.K., 1964. Viscous and resistive eddies near a sharp corner. *Journal of Fluid Mechanics* 18, 1–18. doi:[10.1017/S0022112064000015](https://doi.org/10.1017/S0022112064000015).
- [42] Monnier, J., Witomski, P., 2004. Analysis of a Local Hydrodynamic Model with Marangoni Effect. *Journal of Scientific Computing* 21, 369–403. doi:[10.1007/s10915-004-4095-y](https://doi.org/10.1007/s10915-004-4095-y).
- [43] Olsson, E., Kreiss, G., 2005. A conservative level set method for two phase flow. *Journal of Computational Physics* 210, 225–246. doi:[10.1016/j.jcp.2005.04.007](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2005.04.007).
- [44] Olsson, E., Kreiss, G., Zahedi, S., 2007. A conservative level set method for two phase flow II. *Journal of Computational Physics* 225, 785–807. doi:[10.1016/j.jcp.2006.12.027](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2006.12.027).
- [45] Petrov, J.G., Ralston, J., Schneemilch, M., Hayes, R.A., 2003. Dynamics of Partial Wetting and Dewetting of an Amorphous Fluoropolymer by Pure Liquids. *Langmuir* 19, 2795–2801. doi:[10.1021/la026692h](https://doi.org/10.1021/la026692h).
- [46] Petrov, P., Petrov, I., 1992. A combined molecular-hydrodynamic approach to wetting kinetics. *Langmuir* 8, 1762–1767. doi:[10.1021/la00043a013](https://doi.org/10.1021/la00043a013).

- [47] Pianet, G., Vincent, S., Leboi, J., Caltagirone, J.P., Anderhuber, M., 2010. Simulating compressible gas bubbles with a smooth volume tracking 1-Fluid method. *International Journal of Multiphase Flow* 36, 273–283. doi:[10.1016/j.ijmultiphaseflow.2009.12.002](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2009.12.002).
- [48] Pucci, M.F., Duchemin, B., Gomina, M., Bréard, J., 2018. Temperature effect on dynamic wetting of cellulosic substrates by molten polymers for composite processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 114, 307–315. doi:[10.1016/j.compositesa.2018.08.031](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.08.031).
- [49] Qian, T., Wang, X.P., Sheng, P., 2003a. Generalized Navier Boundary Condition for the Moving Contact Line. *Communications in Mathematical Sciences* 1, 333–341.
- [50] Qian, T., Wang, X.P., Sheng, P., 2003b. Molecular scale contact line hydrodynamics of immiscible flows. *Physical Review E* 68, 016306. doi:[10.1103/PhysRevE.68.016306](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.016306).
- [51] Ren, W., E, W., 2007. Boundary conditions for the moving contact line problem. *Physics of Fluids* 19, 022101. doi:[10.1063/1.2646754](https://doi.org/10.1063/1.2646754).
- [52] Schwartz, A.M., Rader, C.A., Huey, E., 1964. Resistance to Flow in Capillary Systems of Positive Contact Angle, in: *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. American Chemical Society. volume 43 of *Advances in Chemistry*, pp. 250–267. doi:[10.1021/ba-1964-0043.ch017](https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch017).
- [53] Shang, X., Luo, Z., Gatapova, E.Y., Kabov, O.A., Bai, B., 2018. GNBC-based front-tracking method for the three-dimensional simulation of droplet motion on a solid surface. *Computers & Fluids* 172, 181–195. doi:[10.1016/j.compfluid.2018.06.021](https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2018.06.021).
- [54] Shikhmurzaev, Y.D., 1993. The moving contact line on a smooth solid surface. *International Journal of Multiphase Flow* 19, 589–610. doi:[10.1016/0301-9322\(93\)90090-H](https://doi.org/10.1016/0301-9322(93)90090-H).
- [55] Shikhmurzaev, Y.D., 1994. Mathematical modeling of wetting hydrodynamics. *Fluid Dynamics Research* 13, 45. doi:[10.1016/0169-5983\(94\)90063-9](https://doi.org/10.1016/0169-5983(94)90063-9).
- [56] Shikhmurzaev, Y.D., 1996. Dynamic contact angles and flow in vicinity of moving contact line. *AIChE Journal* 42, 601–612. doi:[10.1002/aic.690420302](https://doi.org/10.1002/aic.690420302).
- [57] Shikhmurzaev, Y.D., 2007. *Capillary Flows with Forming Interfaces*. CRC Press.
- [58] Sibley, D.N., Savva, N., Kalliadasis, S., 2012. Slip or not slip? A methodical examination of the interface formation model using two-dimensional droplet spreading on a horizontal planar substrate as a prototype system. *Physics of Fluids* 24, 082105. doi:[10.1063/1.4742895](https://doi.org/10.1063/1.4742895).
- [59] Snoeijer, J.H., Andreotti, B., 2013. Moving Contact Lines: Scales, Regimes, and Dynamical Transitions. *Annual Review of Fluid Mechanics* 45, 269–292. doi:[10.1146/annurev-fluid-011212-140734](https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-011212-140734).
- [60] Sprittles, J.E., Shikhmurzaev, Y.D., 2011. Finite Element Framework for Describing Dynamic Wetting Phenomena. *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 65, 372–382. doi:[10.1002/flid.2187](https://doi.org/10.1002/flid.2187), [arXiv:1009.1418](https://arxiv.org/abs/1009.1418).
- [61] Sprittles, J.E., Shikhmurzaev, Y.D., 2013. Finite element simulation of dynamic wetting flows as an interface formation process. *Journal of Computational Physics* 233, 34–65. doi:[10.1016/j.jcp.2012.07.018](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2012.07.018).
- [62] Thalakkottor, J.J., Mohseni, K., 2016. Unified slip boundary condition for fluid flows. *Physical Review E* 94, 023113. doi:[10.1103/PhysRevE.94.023113](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.023113).
- [63] Thompson, P.A., Troian, S.M., 1997. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. *Nature* 389, 360–362. doi:[10.1038/38686](https://doi.org/10.1038/38686).
- [64] Voinov, O.V., 1976. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics* 11, 714–721. doi:[10.1007/BF01012963](https://doi.org/10.1007/BF01012963).
- [65] Wang, G.J., Damone, A., Benfenati, F., Poesio, P., Beretta, G.P., Hadjiconstantinou, N.G., 2019. Physics of nanoscale immiscible fluid displacement. *Physical Review Fluids* 4, 124203. doi:[10.1103/PhysRevFluids.4.124203](https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.4.124203).

- [66] Wielhorski, Y., Ben Abdelwahed, A., Arquis, E., Glockner, S., Bréard, J., 2014. Numerical simulation of bubble formation and transport in cross-flowing streams. *The Journal of Computational Multiphase Flows* 6, 299–312. doi:[10.1260/1757-482X.6.3.299](https://doi.org/10.1260/1757-482X.6.3.299).
- [67] Wilson, M.C.T., Summers, J.L., Shikhmurzaev, Y.D., Clarke, A., Blake, T.D., 2006. Nonlocal hydrodynamic influence on the dynamic contact angle: Slip models versus experiment. *Physical Review E* 73, 041606. doi:[10.1103/PhysRevE.73.041606](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.73.041606).
- [68] Yamamoto, Y., Ito, T., Wakimoto, T., Katoh, K., 2013. Numerical simulations of spontaneous capillary rises with very low capillary numbers using a front-tracking method combined with generalized Navier boundary condition. *International Journal of Multiphase Flow* 51, 22–32. doi:[10.1016/j.ijmultiphaseflow.2012.12.002](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2012.12.002).
- [69] Yamamoto, Y., Tokieda, K., Wakimoto, T., Ito, T., Katoh, K., 2014. Modeling of the dynamic wetting behavior in a capillary tube considering the macroscopic–microscopic contact angle relation and generalized Navier boundary condition. *International Journal of Multiphase Flow* 59, 106–112. doi:[10.1016/j.ijmultiphaseflow.2013.10.018](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2013.10.018).
- [70] Youngs, D.L., 1982. Time-dependent multi-material flow with large fluid distortion. *Numerical Methods for Fluid Dynamics* .
- [71] Zhang, P., Mohseni, K., 2019. Viscous drag force model for dynamic Wilhelmy plate experiments. *Physical Review Fluids* 4, 084004. doi:[10.1103/PhysRevFluids.4.084004](https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.4.084004).

5.3 AUTRES DONNÉES ISSUES DES SIMULATIONS NUMÉRIQUES

L'article présenté dans la [section 5.2](#) constitue un résumé des simulations menées avec le PEG 3350. Des simulations complémentaires ont été entreprises pour d'autres masses molaires ($M_n = 1450, 3350, 6000$ et $10\,000$ g/mol). Certaines analyses et commentaires supplémentaires peuvent être extraits des données recueillies.

5.3.1 Longueur de glissement et masse molaire

L'ensemble des longueurs de glissement β_0 permettant de retrouver les angles de contact macroscopiques mesurés expérimentalement est présenté [figure IV.71](#). Pour rappel, les valeurs identifiées sont interpolées linéairement entre les différentes solutions données par les simulations numériques. Une simulation consiste à imposer la vitesse de la paroi, et à faire évoluer la longueur de glissement au fil du temps en partant d'un ménisque à l'équilibre statique. Une étude paramétrique permet de balayer une large gamme de vitesses, correspondant à des nombres capillaires compris entre 10^{-4} et 1. Pour chaque liquide, la simulation est lancée sur un ordinateur individuel et dure entre 90 et 140 h.

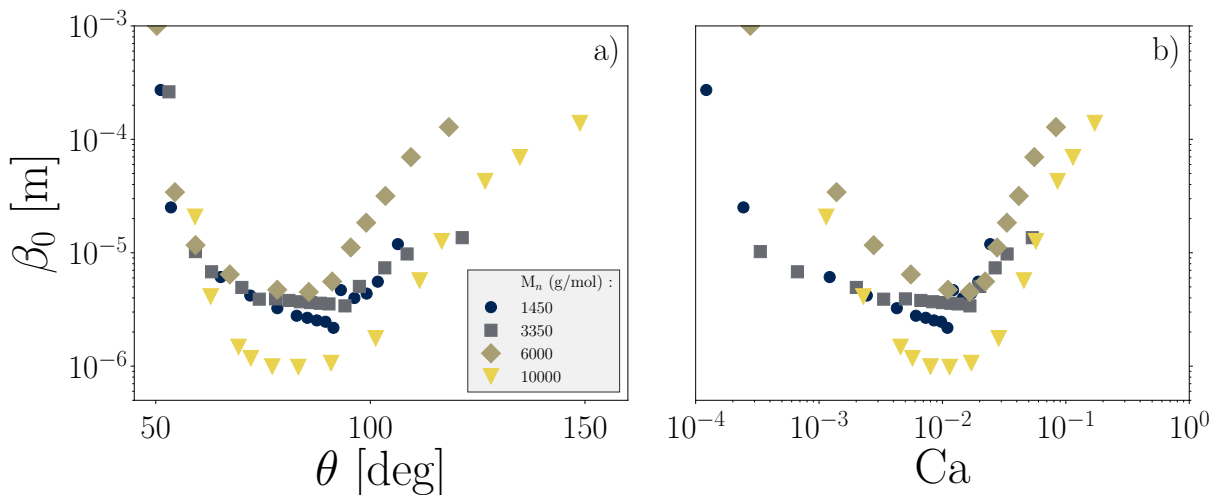


Figure IV.71 – Evolution de β_0 en fonction de l'angle de contact macroscopique θ (a) et du nombre capillaire (b) pour des PEG de masses molaires 1450, 3350, 6000 et 10 000 g/mol.

Un comportement similaire est retrouvé pour toutes les valeurs de M_n . La transition marquant l'augmentation rapide de β_0 semble généralement correspondre à un angle de contact $\theta \approx 90^\circ$ ([figure IV.71a](#)). Elle survient de manière moins brusque pour les masses molaires élevées. Alors que les valeurs de β_0 sont proches pour $M_n < M_c$, on observe une différence plus importante après enchevêtrement. En particulier, pour $M_n = 10\,000$ g/mol la longueur de glissement descend sous le micromètre.

Cette tendance entre $M_n = 10\,000$ g/mol et le reste des simulations entre en contradiction avec les modèles de Cox-Voinov et de Petrov. La longueur microscopique ℓ_μ du terme $\Gamma = \ln(\ell_M/\ell_\mu)$ est en effet communément associée à la longueur de glissement du fluide sur la paroi. Dans cette acception, d'après les ajustements des données expérimentales ([sous-section 4.2.2](#)) et la théorie, la longueur de glissement est censée augmenter pour des masses molaires croissantes.

Dès lors, deux cas de figure semblent possibles. Les longueurs de glissement estimées pour le PEG 10000 peuvent d'une part être entachées d'un biais. Cela semble peu probable puisque

ce liquide a été étudié selon la même méthodologie que les autres polymères. Une autre explication pourrait résider dans une transition liée à l'enchevêtrement des chaînes polymères. Il entraîne un changement du volume élémentaire de l'écoulement, qui correspond au terme v_m dans les modèles MKT, et qui est susceptible de modifier la dissipation visqueuse prévue par les modèles hydrodynamiques.

5.3.2 Modèles IFM et Petrov

Dans une analyse du modèle de formation d'interfaces (IFM), Billingham [33] a ajusté le modèle aux données de Blake et Shikhmurzaev [41] sur des solutions eau/glycérol de concentrations différentes, mouillant un substrat de PET. Il y réalise une distinction entre les angles de contact apparent et microscopique, et livre une analyse de leurs évolutions selon Ca d'après les ajustements réalisés. Il relève notamment un comportement particulier de θ_μ , qui suit la même tendance que θ aux faibles Ca . Après un seuil de l'ordre de $Ca = 10^{-2}$, θ_μ décroît lentement alors que θ continue de croître (figure IV.72a).

Une comparaison avec les simulations numériques révèle un comportement similaire (figure IV.72b). Si le seuil en Ca diffère sensiblement, l'angle de contact microscopique reste toujours partiellement mouillant. Les données présentées ici, regroupant plusieurs simulations numériques sur un PEG 3350, sont cependant accompagnées d'une plus grande incertitude que celles présentées dans la section 5.2. Les angles de contact sont directement extraits des valeurs brutes des simulations lorsque θ se rapproche au mieux des données expérimentales, sans réaliser d'interpolation. L'évolution de θ est moins bien résolue lorsque la dissipation est importante, et on observe des écarts avec la tendance donnée par le modèle de Petrov à haute vitesse.

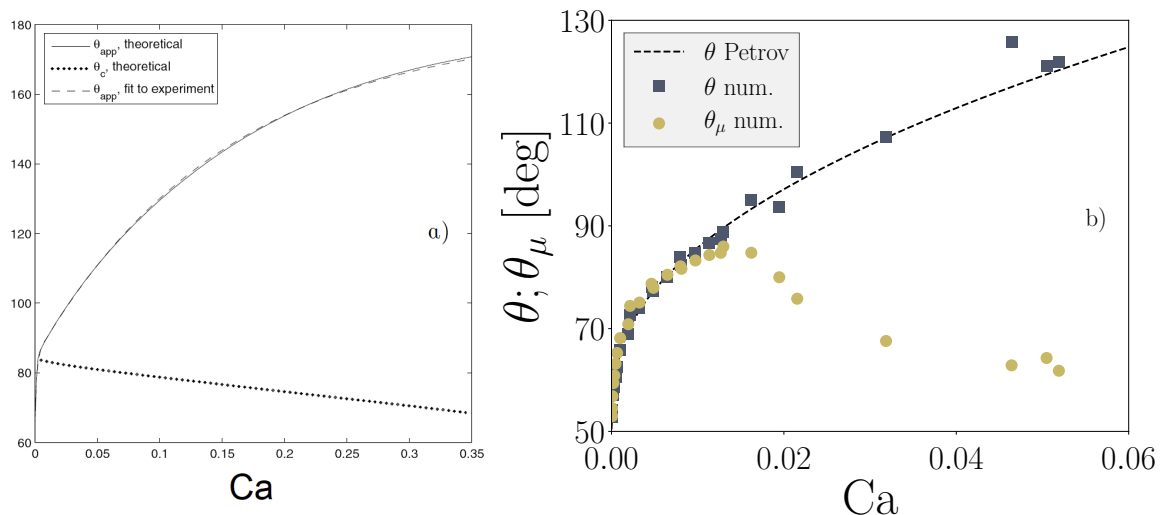


Figure IV.72 – a) Evolution de l'angle de contact apparent (noté θ_{app}) et microscopique (noté θ_c) pour le modèle de formation d'interfaces d'après Billingham [33].
 b) Evolution de θ et θ_μ identifiés dans les simulations numériques sur un PEG 3350.

L'angle de contact microscopique extrait des simulations numériques peut de même être comparé avec celui déduit des analyses du modèle de Petrov (figure IV.73). On trouve cette fois-ci des différences importantes entre les deux modèles. D'une part, l'angle de contact microscopique du modèle de Petrov évolue de façon monotone. D'autre part, la séparation entre θ et θ_μ s'opère à des valeurs de Ca qui diffèrent d'environ une décade.

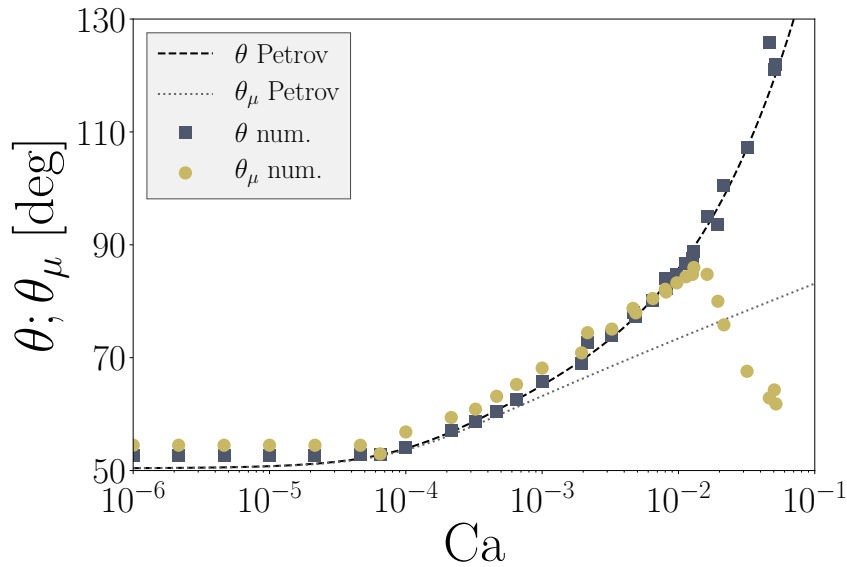


Figure IV.73 – Données de la [figure IV.72b](#) en échelle semi-logarithmique et évolution de θ_μ d'après l'analyse du modèle de Petrov.

Pour le moment, l'absence de mesure expérimentale directe de θ_μ empêche de privilégier un modèle, voire même de valider les tendances déduites. Le modèle de formation d'interfaces étant encore récent, le nombre d'études s'y intéressant est encore relativement faible. Les modèles de glissement ont été étudiés depuis plusieurs siècles, et sont donc plus matures et mieux documentés.

5.3.3 Modèles prédictifs de β

De nombreux auteurs ont cherché à établir un modèle prédictif de la longueur de glissement. Lauga, Brenner et Stone [149] présentent par exemple un certain nombre d'études, selon les mécanismes pris en compte comme la rugosité de la paroi, la présence d'une ligne de contact, la pression ou encore la présence d'un gaz dissous. Nous allons chercher à comparer les données issues des simulations numériques à un modèle récent et présenté comme universel.

Thompson et Troian [263] ont montré que la longueur de glissement dans un écoulement de Couette monophasique est une fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, et suit une courbe maîtresse ([figure IV.74 \[263\]](#)) de la forme :

$$\beta = \beta^0 (1 - \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^{-1/2} \quad (\text{IV.70})$$

où $\dot{\gamma}$ est un seuil critique d'entraînement du fluide par la paroi, et β^0 une longueur de glissement constante pour les faibles taux de cisaillement. Le régime $\dot{\gamma} \ll \dot{\gamma}_c$ revient alors à une condition de Navier classique.

Cette relation établie par des simulations de dynamique moléculaire a plus tard été revisitée par Thalakkottor et Mohseni [261]. Après avoir retrouvé que la relation IV.70 était bien vérifiée pour un système monophasique, ils montrent que cette loi n'est plus valide en présence

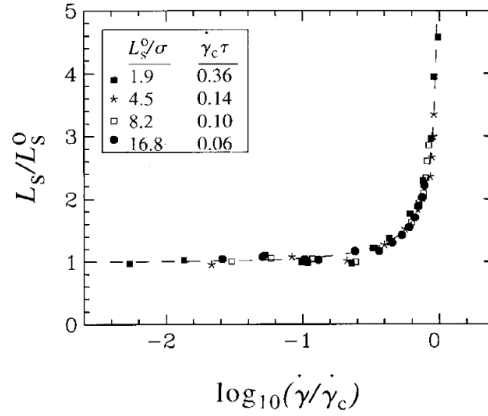


Figure IV.74 – Courbe maîtresse de glissement donnée par Thompson et Troian [263], reliant la longueur de glissement L_s au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

d'une ligne de contact (figure IV.75a). Ils reformulent donc une nouvelle relation similaire à l'équation IV.70, mais faisant cette fois-ci appel taux de déformation principal $e_{1,2}$:

$$\beta = \beta^0 (1 - e_{1,2}/e_c)^{-\alpha} \quad (\text{IV.71a})$$

$$e_{1,2} = \frac{e_{xx} + e_{yy}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{e_{xx} + e_{yy}}{2}\right)^2 + e_{xy}^2} \quad (\text{IV.71b})$$

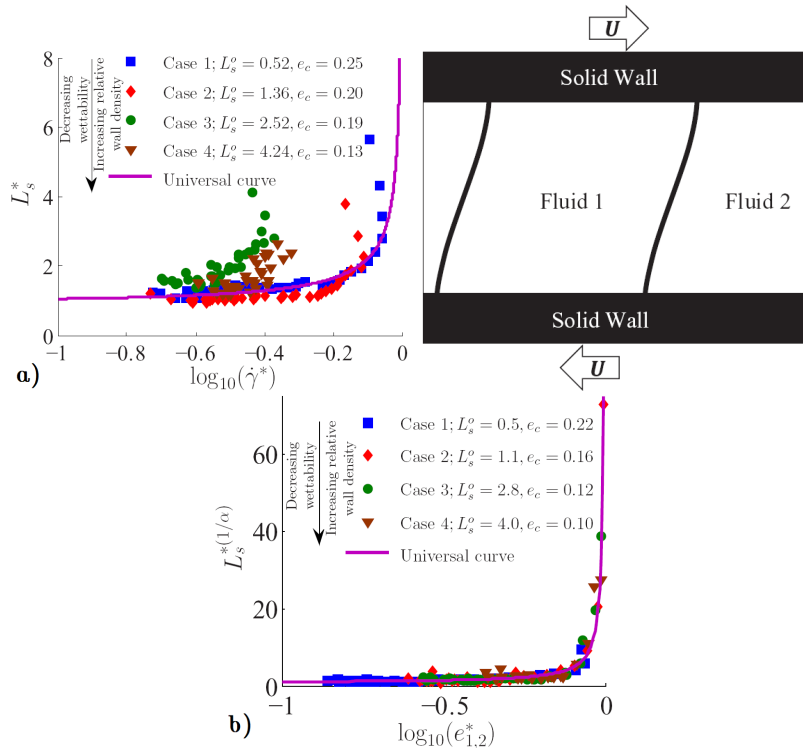


Figure IV.75 – Glissement dans un système diphasique (présenté au centre) : la relation IV.70 n'est plus satisfaite (a). Une formulation en taux de déformation (b) permet de retrouver un comportement universel.

Dans cette nouvelle relation, e_c est une valeur critique du taux de déformation. Les valeurs de e_c et β^0 sont des constantes dépendantes de l'ensemble solide-fluide, et correspondent approximativement à celles évaluées par Thompson et Troian. La constante α est également

estimée à 1/2 par les auteurs. La courbe maîtresse obtenue est reproduite sur la [figure IV.75b](#). Ces modèles présentent des inconvénients importants pour être utilisés de manière prédictive. Les paramètres sont d'une part inconnus *a priori*. D'autre part, l'estimation d'un taux de déformation au niveau de la paroi n'est pas simple en dehors du cadre des simulations numériques.

Le modèle de Thalakkottor et Mohseni a été confronté aux données du PEG 3350. Il est probable que la divergence de β_0 relevée pour les faibles valeurs de Ca ([figure 9 de l'article](#)), non prévue par le modèle, soit le fait d'une légère sur-évaluation de l'angle de contact à l'équilibre par les simulations numériques. En effet, en observant la [figure IV.73](#), on remarque que les valeurs de θ sont systématiquement supérieures à θ_e d'environ 2° lorsque $Ca < 10^{-4}$. Le terme correspondant à la force d'Young non-compensée est alors surestimé, et la vitesse étant faible, la contrainte visqueuse ne compense pas la friction. Cette dernière doit alors être réduite par une augmentation de β . On compare donc le modèle aux données présentées dans la [sous-section 5.3.2](#) pour des vitesses suffisamment élevées. Les taux de déformation principaux moyens dans la zone interfaciale sont estimés par :

$$e_{1,2} = \frac{\int_w e_{1,2}(y)\delta(y)dy}{\int_w \delta(y)dy} \tag{IV.72}$$

où w désigne la paroi verticale. La [figure IV.76](#) présente une comparaison des simulations numériques avec le modèle, où les paramètres sont choisis comme $\alpha = 1/2$, $\beta^0 = 3.5 \times 10^{-6} \text{ m}$ et $e_c = 200 \text{ s}^{-1}$.

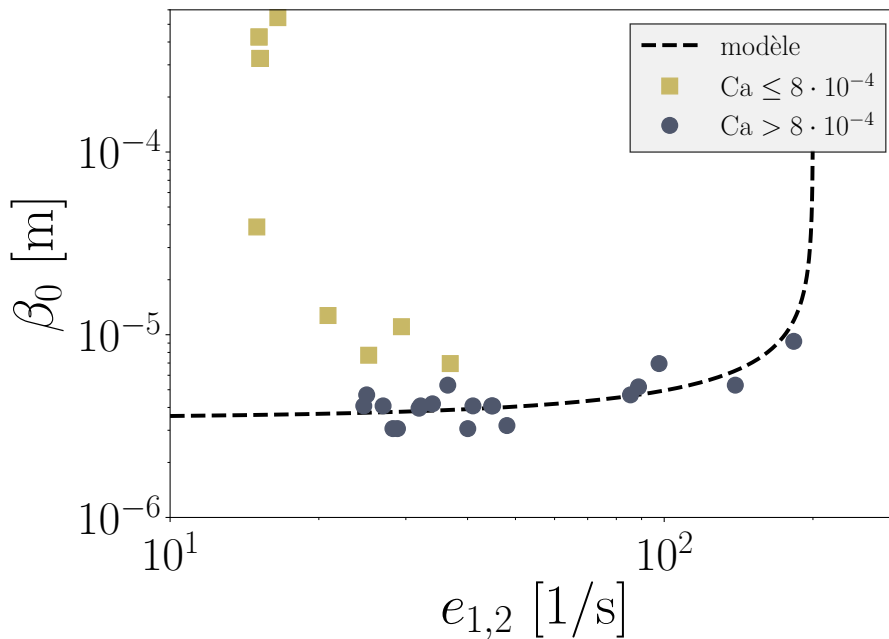


Figure IV.76 – Comparaison des données du PEG 3350 et du modèle de Thalakkottor et Mohseni. Les paramètres utilisés pour l’ajustement sont $\alpha = 1/2$, $\beta^0 = 3.5 \times 10^{-6} \text{ m}$ et $e_c = 200 \text{ s}^{-1}$.

Le modèle semble ajuster les données sélectionnées de façon correcte, bien que la gamme limitée de valeurs ne permette pas de conclure de manière définitive. Des données correspondant à des taux de déformation plus proches de la valeur critique e_c seraient nécessaires afin d’améliorer la crédence de l’ajustement. Alors que le seuil critique e_c semble difficilement prévisible sans mesure expérimentale, la valeur asymptotique de la longueur de glissement aux faibles taux de déformation peut être estimée par d’autres moyens. Snoeijer et

Andreotti [252] rapportent une approche par Huang et al. [135] dérivée de la physique statistique des liquides. Dans ce modèle, la longueur de glissement est calculée comme :

$$\beta = \frac{\eta \ell_\mu D}{\left[\gamma \ell_\mu^2 (1 + \cos \theta_e) \right]^2} k_B T \ell_\mu \quad (\text{IV.73})$$

où ℓ_μ est de taille moléculaire, D un coefficient de diffusion moléculaire, et la relation de Stokes-Einstein donne $\eta \ell_\mu D \sim k_B T$ pour les liquides simples. Cette expression n'est pas sans rappeler la théorie MKT, en cohérence avec leurs cadres théoriques similaires. En considérant que la longueur microscopique s'apparente au paramètre λ de la MKT, on trouve :

$$\beta = \lambda \left(\frac{\Lambda}{2(1 + \cos \theta_e)} \right)^2 = \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma \Lambda}} \left(\frac{\Lambda}{2(1 + \cos \theta_e)} \right)^2 \quad (\text{IV.74})$$

avec $\Lambda = 2k_B T / (\gamma \lambda^2)$. Le [tableau IV.1](#) montre une correspondance forte avec la « constante de Blake » C_B du modèle d'adhésion, ce qui reviendrait pour la longueur de glissement à :

$$\beta = \frac{\lambda}{\left[\ln \left(\frac{v_m C_B}{\lambda^3 \Lambda} \right) \right]^2} \quad (\text{IV.75})$$

Une telle relation nécessiterait pour le PEG 3350 d'obtenir $\lambda \sim 10^{-11}$ m pour que la longueur de glissement soit micrométrique. Les ajustements par le modèle de MKT avec adhésion ont plutôt donné des valeurs de λ de l'ordre des 5×10^{-10} m. Rappelons toutefois que ce modèle a relativement mal ajusté les données. Il est également possible de remettre en question les développements ultérieurs de l'équation IV.73, puisqu'on a fait l'hypothèse d'un fluide simple, qui n'est probablement pas valide lorsqu'on s'intéresse à des polymères. Quoi qu'il en soit, cette démarche constitue une voie possible pour aller vers une prédiction de β_0 dans la condition de Navier généralisée.

CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons caractérisé le mouillage statique et dynamique d'un substrat de cellulose par un polymère thermoplastique pour différentes masses molaires. Après avoir mesuré expérimentalement la dynamique des angles de contact, nous avons comparé les résultats obtenus aux modèles les plus répandus. Leur pertinence a été évaluée vis-à-vis des expériences réalisées ainsi que de données issues de la littérature. Nous avons pu voir que le modèle combiné de Petrov et Petrov, en plus de mieux ajuster les données, permettait de rendre compte de la présence de deux mécanismes de dissipation. La connaissance de ces mécanismes, associés chacun à une échelle différente, permet également d'évaluer la dynamique de l'angle de contact microscopique.

Les expériences réalisées ont ensuite été reproduites par un modèle numérique tenant compte de deux modes de dissipation et de deux échelles au sein du système. Une généralisation de la condition limite de Navier, permettant de tenir compte de la force d'Young dans l'équilibre des forces, a été utilisée dans ce cadre. La comparaison entre les expériences et le modèle numérique a permis d'évaluer la longueur de glissement associée à la condition limite. Son évolution selon la vitesse de la ligne de contact a permis d'identifier une transition dans son comportement, qui semble associée au passage vers un régime dominé par les forces visqueuses.

Bien que cette étude nous ait permis de mieux comprendre la dynamique du mouillage, cette dernière constitue un problème riche en questions, encore activement débattu [49, 248, 249]. Les nombreux phénomènes en jeu lors de la mise en œuvre des composites par voie liquide (transferts thermiques, hydriques, ...) sont autant de mécanismes pouvant influencer cette dynamique. Ceux-ci constituent un sujet d'étude fascinant et font appel à des notions variées, qui viennent rajouter une couche de complexité à un problème déjà relativement mal compris. Il reste donc de nombreuses études à mener afin de pouvoir intégrer l'influence des paramètres de mise en œuvre sur la dynamique du mouillage.

Cette étude du mouillage dynamique nous permettra par la suite de nous intéresser à l'imprégnation des milieux poreux. Dans les chapitres précédents, nous avons pu voir que les tissus utilisés comme préformes dans l'élaboration de matériaux composites constituent un milieu poreux à double échelle. Si nous avons étudié la perméabilité d'un tel milieu pour un écoulement permanent, nous allons voir que la présence d'une interface peut avoir une influence sur l'imprégnation, et fait appel à des notions abordées au cours des chapitres précédents.

Chapitre V

CINÉTIQUE DE L'IMPRÉGNATION ET CAPILLARITÉ

INTRODUCTION

Lors de la mise en œuvre d'un composite par un procédé de type LCM, la matrice liquide infiltre progressivement une préforme initialement sèche. Comme nous l'avons déjà évoqué, cette situation diffère de celles que nous avons abordées dans le [chapitre III](#). Nous y avons en effet discuté de la perméabilité d'un milieu poreux, en considérant l'écoulement d'un fluide remplissant totalement l'espace poral. Dans les conditions de la mise en œuvre, nous ne sommes plus en présence d'un seul fluide, mais d'un écoulement diphasique.

La progression de l'interface entre la résine et le gaz lors de l'imprégnation influence la cinétique de l'écoulement. Des phénomènes liés à une cinétique souvent complexe rendent la modélisation de ce problème particulièrement délicate. Nous tâcherons ici de nous intéresser à un cas idéalisé, traitant des écoulements dans des milieux unidirectionnels à double échelle de pores. Il devra permettre de tenir compte des effets capillaires, en intégrant les études réalisées au cours du chapitre précédent.

Nous commencerons donc par nous intéresser aux modèles existants d'imprégnation de capillaires. Nous verrons ensuite comment est généralement traitée l'infiltration d'un fluide dans un milieu poreux homogénéisé, plus particulièrement dans le cadre des procédés LCM. Nous proposerons enfin une piste pour une remontée d'échelle, afin de modéliser l'imprégnation d'un milieu poreux homogénéisé, influencé par la capillarité. Nous discuterons des hypothèses liées à ce modèle, et des voies d'amélioration en vue d'une prise en compte des autres phénomènes complexes mis en jeu.

MODÈLES D'ÉCOULEMENTS DIPHASIQUES

1.1 CINÉTIQUE D'IMPRÉGNATION D'UN CAPILLAIRE

A l'échelle microscopique, l'imprégnation d'un micropore est dominée par la capillarité. Bien que la loi de Jurin (équation IV.9) permette de calculer la hauteur atteinte par un liquide à l'équilibre dans un capillaire de section circulaire, elle ne renseigne en rien sur la cinétique de la progression du ménisque. Un premier modèle a été développé à cet effet en 1918 par Lucas [166] et en 1921 par Washburn [286]. En raisonnant sur l'équilibre entre les forces capillaires et visqueuses, le modèle de Lucas-Washburn permet d'estimer l'évolution de la hauteur imprégnée $h(t)$ et de la vitesse de progression du ménisque $V(t)$ comme :

$$h^2(t) = \frac{\gamma r \cos \theta_e}{2\eta} t \quad \text{et} \quad V^2(t) = \frac{\gamma r \cos \theta_e}{8\eta t} \quad (\text{V.1})$$

où r est le rayon du tube, η la viscosité dynamique du liquide, γ la tension de surface et θ_e l'angle de contact à l'équilibre entre le ménisque et le tube.

Ce modèle néglige cependant un certain nombre de paramètres, comme le caractère dynamique de l'angle de contact – dont nous avons vu qu'il dépend de la vitesse. On peut également montrer que plusieurs régimes successifs, interviennent lors de la progression du ménisque, indépendamment de la variation de θ [27]. Ces régimes dépendent des forces dominant successivement la montée capillaire (figure V.1).

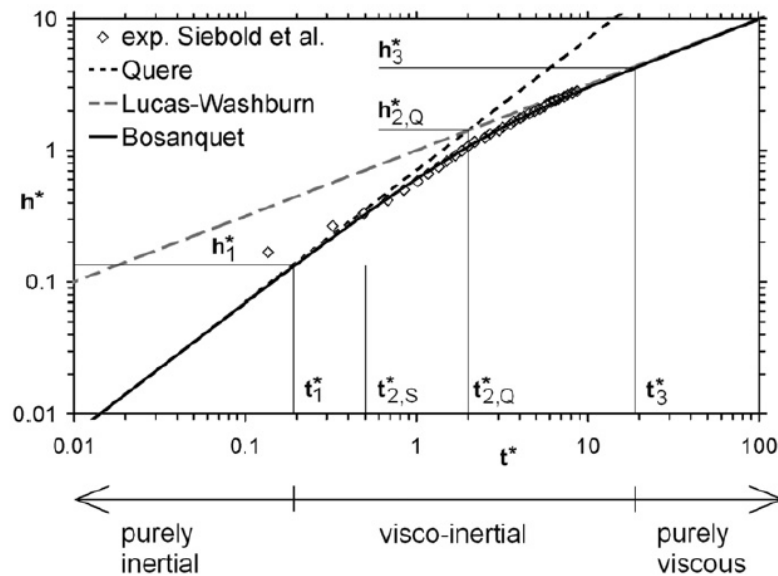


Figure V.1 – Régimes successifs d'une montée capillaire, d'après Fries et Dreyer [111].

Dans un premier temps, l'inertie du liquide et les forces capillaires dominant la dynamique, et on observe un régime inertiel de la forme $h \propto t$. La prise en compte de ce régime permet notamment de lever la divergence de la vitesse aux instants initiaux prévue par l'équation V.1. S'ensuivent un régime visco-inertiel, et un régime visco-capillaire correspondant à la loi de Lucas-Washburn [111].

Lorsque la gravité est prise en compte, le poids de la colonne intervient dans l'équilibre. On trouve alors la relation de Lucas-Washburn généralisée :

$$\ln\left(1 - \frac{h}{h_J}\right) + \frac{h}{h_J} = -\frac{r^2 \gamma \cos \theta_e}{h_J^2} \frac{t}{4\eta r} \quad (\text{V.2})$$

où $h_J = 2\gamma \cos \theta_e / (\rho g r)$ est la hauteur de Jurin, atteinte à l'équilibre. Si l'on tient compte de la dynamique de l'angle de contact θ , l'équation du mouvement est modifiée et dépend du modèle d'angle dynamique considéré. Dans sa thèse, Bico [32] l'exprime comme :

$$\frac{4\eta}{\gamma r \cos \theta_e} h \frac{dh}{dt} = \frac{\cos \theta}{\cos \theta_e} - \frac{h}{h_J} \quad (\text{V.3})$$

En intégrant cette équation pour un angle de contact dynamique suivant la loi de Tanner-de Gennes, Bico obtient une bonne adéquation avec la cinétique d'ascension capillaire d'une huile silicone dans un tube de verre (figure V.2) – résultat reproduit et confirmé par Ben Abdelwahed [27].

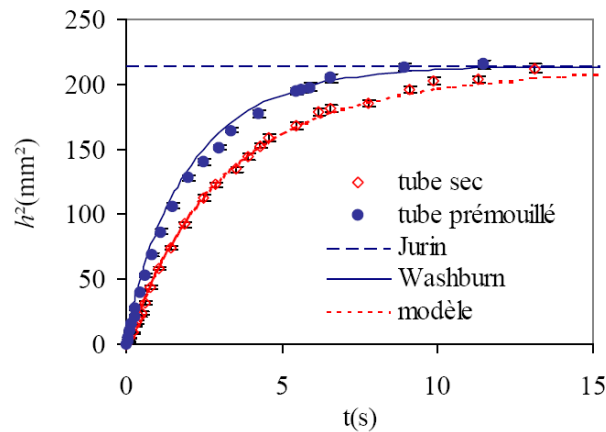


Figure V.2 – Cinétique d'imprégnation d'un capillaire sec ou mouillé par une huile silicone, tirée de la thèse de Bico [32].

L'imprégnation de capillaires demeure un sujet d'études important [64, 93, 213], puisqu'il constitue un système modèle permettant de s'intéresser à certains phénomènes encore mal appréhendés. Des études se sont ainsi récemment penchées sur l'influence de la viscosité, la répartition des dissipations à la ligne triple et aux parois, ou encore sur l'influence du substrat (élasto-capillarité, rugosité). D'autres problèmes classiques demeurent : une forme de capillaire complexe peut par exemple grandement compliquer la constitution d'un modèle.

L'ascension capillaire d'un liquide entre des fibres, sujet d'intérêt pour les procédés LCM, constitue ainsi une situation difficile à modéliser. Les travaux de Princen [214] montrent par exemple l'influence de l'arrangement des fibres, et la grande élévation qui peut être atteinte par le fluide dans les zones les plus étroites. Plus récemment, Cai et al. [63] ont formulé un modèle d'imbibition spontanée au sein de capillaires de formes diverses. Ils ont eu recours aux notions de tortuosité et de facteur de forme des pores, évaluées de manière empirique, mais n'ont pas tenu compte de la dynamique de l'angle de contact. Cette approche présente néanmoins un lien intéressant avec les modèles de perméabilité d'un milieu poreux. Lorsque nous aborderons la notion de pression capillaire, nous tâcherons d'établir un lien similaire pour des milieux unidirectionnels, en faisant appel à une description morphologique des pores. Nous verrons que dans le cadre de l'infiltration d'un milieu poreux, un capillaire constitue un système simple qui devrait permettre de valider une remontée d'échelle pour des milieux poreux modèles.

1.2 IMPRÉGNATION D'UN MILIEU POREUX

Les écoulements diphasiques en milieu poreux peuvent être rencontrés dans de nombreuses familles de systèmes, qui donnent lieu à des phénomènes variés. Certains auteurs ont classé les diverses formes d'écoulement rencontrées, selon le nombre capillaire Ca , et le rapport $M = \eta_1 / \eta_2$ des viscosités respectives du fluide envahissant et du fluide déplacé (figure V.3).

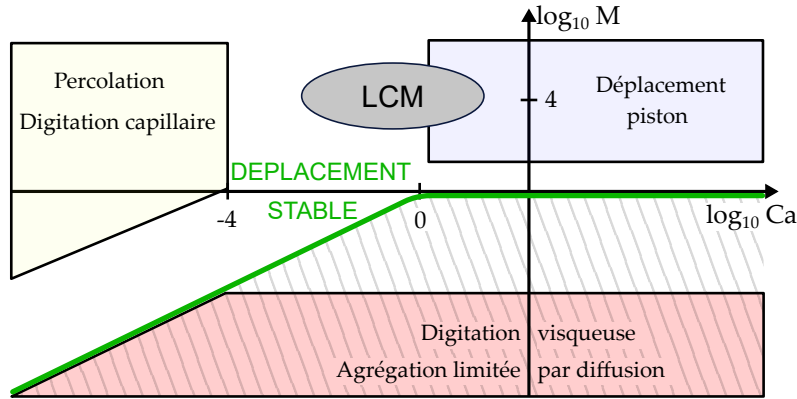


Figure V.3 – Diagramme de phase d'écoulements diphasiques en fonction de Ca et du rapport des viscosités des deux fluides $M = \eta_1 / \eta_2$, d'après par Michaud [182] et Panfilova [200], tiré des travaux de Lenormand, Touboul et Zarcone [155] et Yortsos, Xu et Salin [294]. La courbe verte sépare les régimes d'écoulement stables et instables.

Dans un milieu poreux, l'imprégnation ne concerne plus un capillaire unique, mais s'effectue dans un réseau de pores interconnectés. La présence d'interfaces mobiles et déformables est associée à des forces capillaires, qui viennent modifier l'équilibre local et la morphologie globale de l'écoulement [198]. Les interfaces ne sont cependant plus suivies de manière précise et individuelle : une remontée d'échelle est effectuée afin d'intégrer la capillarité à la description de l'écoulement. Le diagramme V.3 montre que les contributions de la viscosité et de la capillarité influencent le régime d'écoulement. Ces forces sont ainsi associées à l'apparition de bulles pour les procédés LCM [182], mais peuvent également influencer la cinétique de l'imprégnation.

1.2.1 Formation de vides

Lorsqu'un tissu est imprégné par une résine, la double échelle de pores engendre une dynamique complexe. Au sein des macropores, la dissipation est principalement d'origine visqueuse, et la progression du front est pilotée par le gradient de pression le long de la préforme. Au sein des mèches cependant, la faible dimensions des pores est associée à une prépondérance des forces capillaires.

Du fait de l'interconnexion des micropores et des macropores, l'échange de matière permanent peut générer l'apparition de poches de gaz, communément désignés sous le nom de « vides ». Les vides constituent généralement des défauts dans le composite consolidé, puisqu'ils empêchent la transmission des efforts. Leur apparition peut se faire de manière privilégiée au sein des micropores ou des macropores selon la vitesse du front de résine (figure V.4).

Lorsque la progression du front est plus rapide dans les macropores, des microbulles se forment dans les mèches. Si, au contraire, la succion générée par les forces capillaires au sein des mèches y engendre un écoulement plus rapide, le front est susceptible de se refermer dans les macropores. De nombreux auteurs ont ainsi mesuré une relation entre le taux volumique de

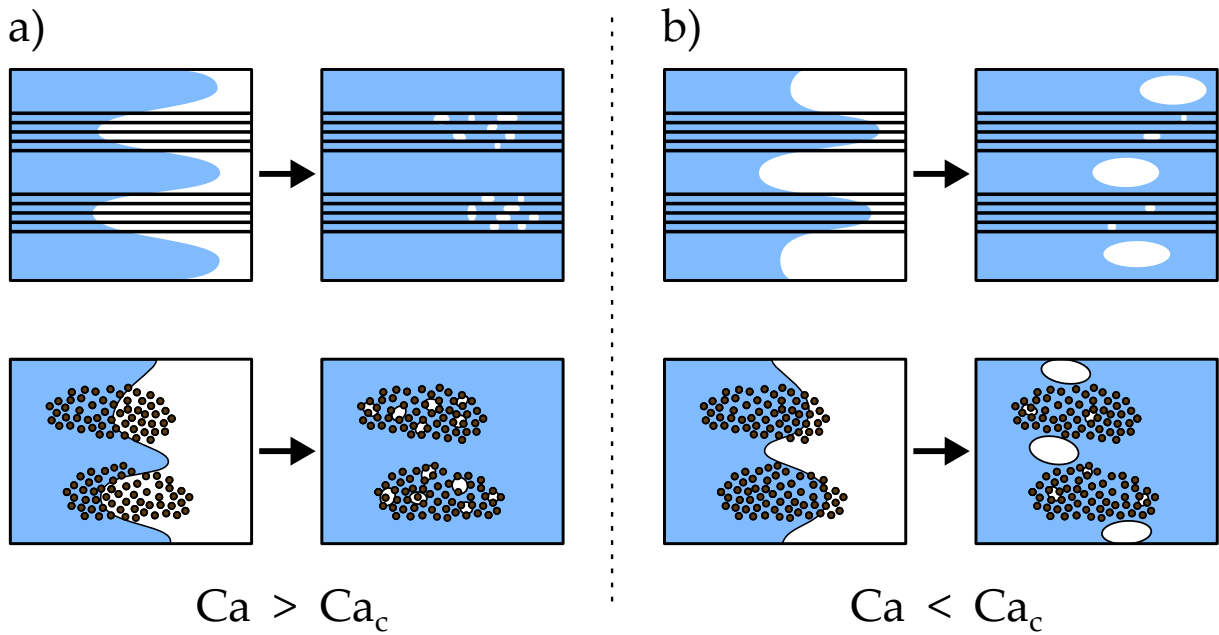


Figure V.4 – Mécanismes de formation de vides d’après Park et Lee [201]. Dans la situation a), l’écoulement visqueux au sein des macropores est plus rapide. Le liquide se referme autour des mèches, et y forme des micro-bulles. Dans la situation b), l’écoulement est lent et le liquide est aspiré dans les mèches par capillarité. Le front de liquide se referme autour des macropores, et forme des macro-bulles. Les bulles ainsi formées peuvent ensuite être transportées par l’écoulement.

vides et le nombre capillaire, qui présente une forme caractéristique « en V » (figure V.5). Cette dépendance montre bien l’origine du phénomène : la compétition entre des forces visqueuses et capillaires génère des avances-retards entre les macropores et les micropores. Pour une vitesse de front donnée associée à un nombre capillaire critique Ca_c , les vitesses s’équilibrent dans et entre les mèches, et le taux volumique de vides est minimal. Les mesures de Guéroult [120] pour des pressions et des débits imposés ont permis de confirmer cette interprétation.

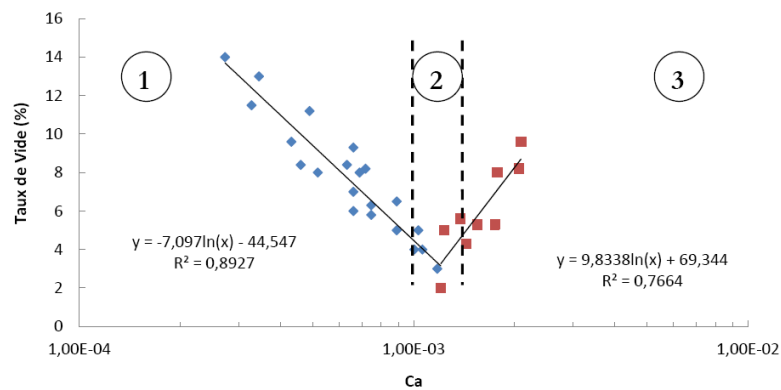


Figure V.5 – Influence de la vitesse d’infiltration d’un mélange eau/glycérol sur le taux de vides, d’après Guéroult [120].

Différentes valeurs de Ca_c ont été mesurées selon les auteurs, mais semblent généralement se situer aux alentours de $Ca \approx 10^{-3}$ [201]. Dans sa thèse, Guéroult [120] obtient notamment deux valeurs différentes lorsqu’il effectue la mesure avec un mélange eau/glycérol ou avec une huile silicone. Les bulles formées peuvent ensuite être transportées par le liquide, et celles qui restent piégées au sein de la préforme constituent des vides dans la pièce finale. Le transport des bulles réduit donc la valeur du taux de vides mesurée, puisque les analyses sont réalisées

sur les matériaux consolidés. La mouillabilité influence également la tendance, et on remarque un aplatissement de la courbe « en V » pour des configurations plus mouillantes [151].

L'étude sur la dynamique du mouillage du [chapitre IV](#) nous incite à revoir cette transition sous un nouvel angle. L'interprétation du modèle de Petrov montre que le nombre capillaire critique pourrait aussi être associé à une transition de mouillage dynamique, entre un régime dominé par la friction sur la ligne triple (décrit par le modèle MKT) et un régime dominé par la dissipation visqueuse (décrit par les théories hydrodynamiques). Nous avons vu que la dissipation hydrodynamique, caractérisée par le paramètre Γ , pouvait fortement varier selon les liquides considérés. Il semble dès lors que les différentes valeurs mesurées de Ca_c puissent provenir d'un décalage de la transition entre régimes MKT et HD, dépendant de l'intensité des interactions entre le liquide et le solide, et de la dissipation visqueuse dans le liquide.

Cette transition pourrait alors être interprétée comme un équilibre de la répartition spatiale des sources de dissipation. L'étude récente de Primkulov et al. [213] sur une imbibition spontanée apporte une vision intéressante du sujet, et présente un diagramme de répartition entre les dissipations microscopique (ligne triple) et macroscopique (viscosité). La différenciation entre les régimes d'étalement forcé et spontané semble d'ailleurs être jusqu'ici mal établie, et il est également envisageable que Ca_c traduise l'équilibre de ces deux situations.

1.2.2 Écoulements diphasiques et perméabilité

A l'échelle d'un milieu poreux, si l'on ne tient pas compte des éventuelles variations de température ou des déformations de la matrice poreuse, l'infiltration d'un liquide non-miscible (repéré par l'indice 1) chassant le gaz initialement présent (indice 2) peut être modélisée par la loi de Darcy-Muskat. L'évolution de la fraction volumique locale $V_V(\alpha)$ de la phase α est donnée par la saturation $S_\alpha = V_V(\alpha)/V_V(P)$ – nous noterons par la suite la porosité $V_V(P) = \phi$ par souci de brièveté et d'adéquation avec la littérature. Lorsque la matrice poreuse est indéformable, et en présence de deux fluides, on peut poser :

$$S_1 + S_2 = 1 \quad \text{et donc} \quad S_2 = 1 - S_1 \quad (\text{V.4})$$

La saturation en fluide 1 suffit alors à déduire la saturation en fluide 2, et sera simplement dénommée S . Celle-ci varie entre 0 et 1, et permet d'une part de suivre l'envahissement progressif du liquide, mais également de rendre compte de l'éventuelle présence de bulles. La conservation de la masse peut s'écrire à partir de la saturation pour chacun des fluides :

$$\begin{cases} \phi \frac{\partial \rho_1 S}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \mathbf{v}_1) = 0 \\ \phi \frac{\partial \rho_2 (1 - S)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_2 \mathbf{v}_2) = 0 \end{cases} \quad (\text{V.5})$$

où \mathbf{v}_α est la vitesse de Darcy dans la phase α , reliée à la vitesse du fluide \mathbf{V}_α dans les pores par $\mathbf{v}_\alpha = \phi \mathbf{V}_\alpha$. La loi de Darcy peut alors être écrite [201] :

$$\mathbf{v} = - \frac{\mathbf{K}_{\text{insat}}(S)}{\eta} \cdot \nabla P \quad (\text{V.6})$$

L'expérience a montré que la perméabilité mesurée diffère généralement lorsque la préforme est entièrement saturée par le liquide. On distingue alors la perméabilité dite « saturée » \mathbf{K} , qui correspond à la perméabilité \mathbf{K}_{geo} que nous avons évalué dans le [chapitre III](#), et une perméabilité dite « insaturée » $\mathbf{K}_{\text{insat}}$, mesurée lors de l'imprégnation du poreux. La perméabilité insaturée

dépend de S , et elle est souvent exprimée comme le produit de la perméabilité saturée K et d'une perméabilité relative $k_\alpha(S)$ de la phase α [1]. La loi de Darcy pour une phase α devient alors :

$$\mathbf{v} = -\frac{k_\alpha(S)}{\eta_\alpha} \mathbf{K}_{\text{geo}} \cdot \nabla P_\alpha \quad (\text{V.7})$$

L'équation V.7 peut être écrite pour chacune des phases, et associées à la conservation de la masse pour des fluides incompressibles, on arrive à deux équations couplées [54] :

$$\begin{cases} \phi \frac{\partial S}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{k_1(S)}{\eta_1} \mathbf{K}_{\text{geo}} \nabla P_1 \right) \\ -\phi \frac{\partial S}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{k_2(S)}{\eta_2} \mathbf{K}_{\text{geo}} \nabla P_2 \right) \end{cases} \quad (\text{V.8})$$

En l'absence de pression capillaire, on retrouve le modèle de Buckley-Leverett [1, 204]. La saturation joue ici un rôle important, puisqu'elle va d'une part influencer les perméabilités relatives k_α et la pression capillaire P_c . La dépendance de la perméabilité relative à la saturation est généralement déduite de manière empirique (figure V.6).

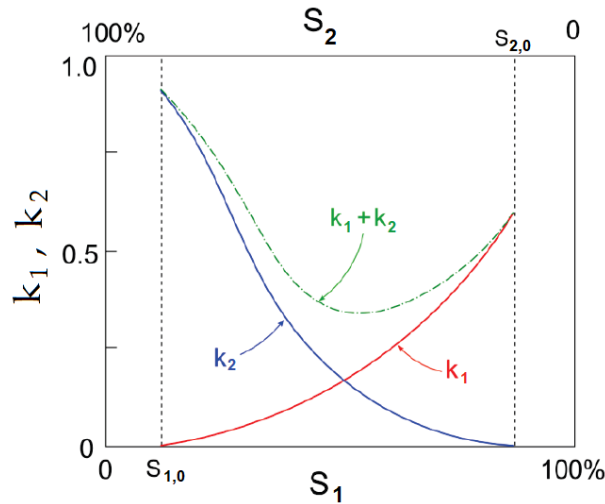


Figure V.6 – Courbes typiques de perméabilités relatives pour l'imbibition d'un fluide 1 selon Bear [23], rapportées par Villière [278].

Des modèles semi-analytiques sont également couramment employés. Le modèle de Brooks et Corey [57] relie la perméabilité relative à la saturation en tenant compte de la distribution des tailles de pores, par le biais d'un unique paramètre. Le modèle de Van Genuchten [272], basé sur les travaux de Mualem [190], fait quant à lui appel à deux paramètres empiriques.

La pression capillaire P_c , correspondant à la différence de pression entre les deux phases, peut également modifier localement le champ de pression. Dans l'équation V.8, la pression capillaire est supposée dépendre uniquement de la saturation. Une expression de $P_c(S)$ est donc nécessaire, et le gradient de pression est alors donné par $\nabla P = \nabla(P_\alpha + P_c(S))$. L'expression de la pression capillaire peut être dérivée de mesures expérimentales, ou d'un modèle semi-empirique [13, 14, 156, 291]. Ces modèles ne tiennent généralement pas compte des effets dynamiques, bien que ces derniers soient susceptibles d'être importants dans certaines applications [127] (figure V.7). Nous nous intéresserons à la pression capillaire de manière plus détaillée dans la section 2.1.

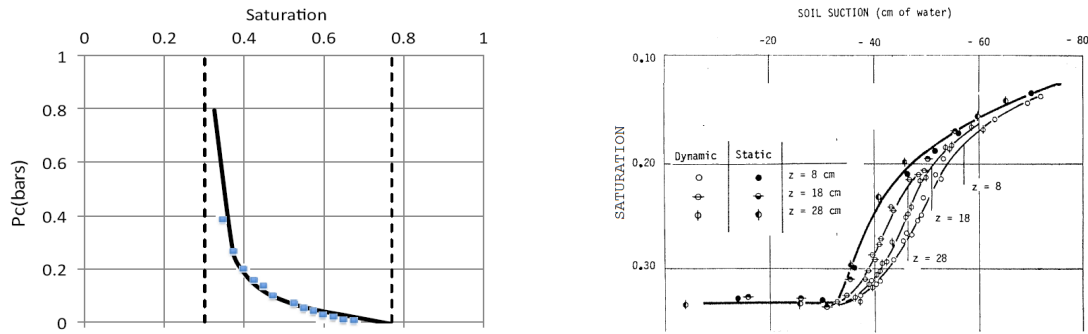


Figure V.7 – Courbes de pression capillaire. A gauche, courbe $P_c(S)$ d'après le modèle de Babchin et Faybishenko [14]. A droite, mesures de la succion d'après Vachaud, Vauclin et Wakil [270] montrant l'importance des effets dynamiques.

1.2.2.1 Profils de pression

Certains auteurs ont mesuré le profil de la pression dans des préformes durant leur imprégnation. Dans un article de revue basé sur les travaux de Guérout [120], Park et Lee [201] rapportent qu'un milieu poreux totalement saturé présente un gradient de pression constant. Un profil de pression parabolique peut cependant être mesuré dans les zones partiellement saturées (figure V.8). Guérout [120] a montré que des profils concaves sont rencontrés pour de faibles débits (figure V.5 zone 1), alors qu'un débit élevé est plutôt associé à des profils de pression convexes (figure V.5 zone 3). Lorsqu'on se place aux alentours du nombre capillaire critique (figure V.5 zone 2), les profils de pression sont cette fois-ci parfaitement linéaires.

Une saturation intermédiaire traduit la dispersion du front de liquide, ou encore l'existence d'interfaces supplémentaires (et donc de bulles). Lorsque des bulles sont présentes, elles entraînent des chutes locales de pression, modifient les chemins préférentiels de l'écoulement, et la perméabilité K_{insat} mesurée varie. Les bulles sont également transportées par le liquide, rendant la description du problème plus complexe.

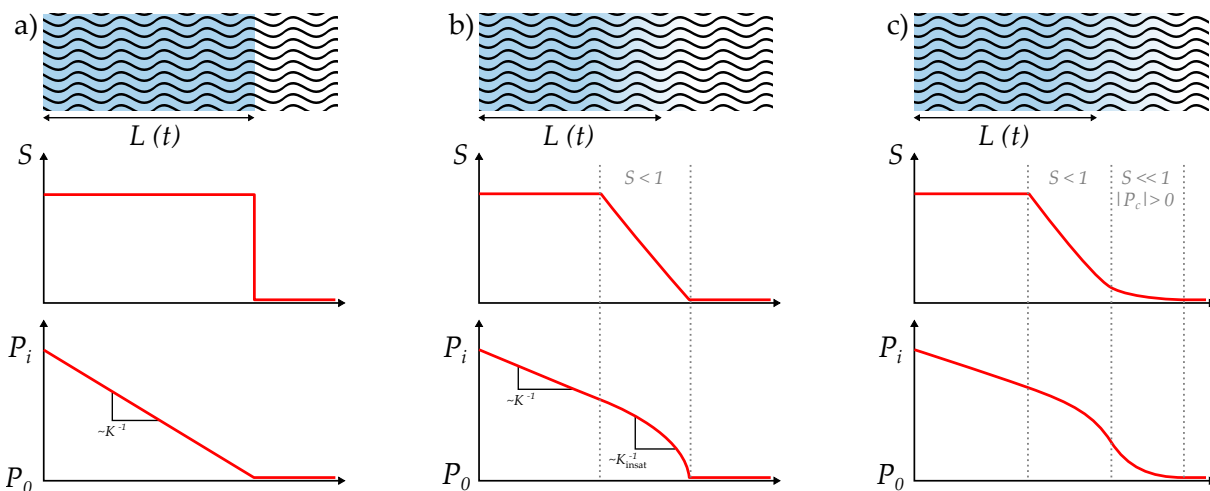


Figure V.8 – Aspect qualitatif du champ de pression selon la saturation, d'après Park et Lee [201]. Une saturation partielle est associée à des profils paraboliques, convexes lorsque $K_{insat} < K_{geo}$. Guérout [120] a montré que des profils convexes étaient associés aux faibles débits (zone 1 de la figure V.5), des profils concaves aux débits élevés (zone 3 de la figure V.5), et des profils linéaires aux débits correspondant à $Ca \approx Ca_c$ (zone 2 de la figure V.5).

Dans chacun de ces cas, la forme parabolique du champ de pression semble donc liée à la capillarité. L'approche classique consiste malgré cela à modéliser ces profils en introduisant une variation de la perméabilité de la préforme, par le biais de la perméabilité relative. La forme parabolique des profils de pression est alors interprétée par la présence d'un terme source de saturation dans l'équation V.8.

La présence de bulles nécessite une modélisation multi-échelles du problème, et requiert une étape d'homogénéisation à l'échelle d'un volume représentatif du poreux. Comme la formation de bulles est liée aux mécanismes d'avances-retards entre les micro et macrocanaux (figure V.4), il semble préférable de contrôler la vitesse du front afin de se rapprocher de Ca_c , ce qui est censé minimiser la formation de vides (figure V.5). Cela devrait également permettre de réduire la dispersion du front de résine, et donc de se rapprocher d'une situation idéalisée d'écoulement quasi-monophasique (« slug flow » [232, 276]).

1.2.3 Modèle unidirectionnel idéalisé

Si la phase occupant initialement les pores est gazeuse, comme dans les procédés LCM, on peut la considérer comme légèrement compressible ou même négliger sa contribution. Des simplifications supplémentaires peuvent être réalisées en faisant l'hypothèse qu'aucune formation de bulles n'a lieu lors de l'imprégnation, et que le milieu est parfaitement unidirectionnel (orienté ici dans la direction x). La saturation prend alors une valeur de 1 dans la phase liquide et de 0 dans la phase gazeuse, et elle s'apparente à une fonction de Heaviside permettant de localiser le front moyen de liquide. Le système peut être ramené à une équation sur la seule phase liquide, et il est assimilable au modèle de Darcy monophasique pour lequel la longueur imprégnée $L(t) = \int_x S(x) dx$ évolue :

$$v = \frac{K_{\text{insat}}}{\eta\phi} \frac{\Delta P}{L(t)} \quad (\text{V.9})$$

où ΔP est la différence entre la pression P_i à l'extrémité de la préforme et P_0 au sein du gaz. Dans ces conditions, l'évolution de la longueur imprégnée peut être exprimée en fonction des conditions aux limites sur la pression.

PRESSION CONSTANTE

Pour une imprégnation réalisée en imposant une pression constante à l'entrée de la cavité, on trouve [181, 231] :

$$L^2(t) = \frac{2K_{\text{insat}}(P_i - P_0)}{\phi\eta} t \quad (\text{V.10})$$

Plusieurs travaux récents, mesurant K_{insat} à partir de cette relation, ont montré qu'une prise en compte de la pression capillaire permet de s'affranchir de la notion de perméabilité insaturée, et de revenir à la perméabilité saturée K_{geo} (figure V.9). Différentes études [120, 231] tendent à confirmer la relation suivante :

$$K_{\text{insat}}(P_i - P_0) = K_{\text{geo}}(P_i - P_0 - P_c) \quad (\text{V.11})$$

On retrouve ici l'expression du rapport des perméabilités saturée et insaturée R_S définie par Bréard et al. [54, 55] comme :

$$R_S = \frac{K_{\text{insat}}}{K_{\text{geo}}} = 1 - \frac{P_c}{P_i - P_0} \quad (\text{V.12})$$

On peut alors réécrire l'équation V.10 :

$$L^2(t) = \frac{2K_{\text{geo}}}{\phi\eta} (P_i - P_0 - P_c)t \quad (\text{V.13})$$

Ce modèle, qui pose plusieurs hypothèses quant à l'unidirectionnalité de l'écoulement et la saturation complète du milieu imprégné, suggère également que la pression capillaire est constante lors de la progression du front. Plusieurs auteurs ont cependant montré qu'elle dépend de la vitesse, qui évolue lorsqu'on impose P_i [275, 276].

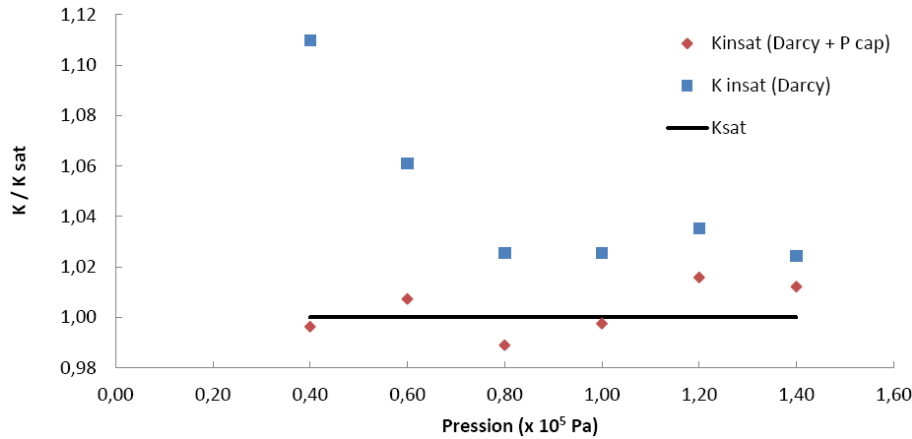


Figure V.9 – Des mesures de K_{insat} permettent de retrouver K_{geo} (nommé ici K_{sat}) lorsque la pression capillaire est prise en compte [120].

DÉBIT CONSTANT

Lorsqu'un débit volumique Q constant est imposé, le gradient de pression est constant et $L(t) \propto vt$. A l'entrée d'une préforme de section A , la pression évolue comme [120] :

$$P_i = P_0 + \frac{Q^2\eta}{A^2\phi K_{\text{geo}}}t + P_c \quad (\text{V.14})$$

Cette configuration est associée à une pression capillaire constante, et doit donc permettre une bonne maîtrise de la formation de vides.

Elle présente cependant des inconvénients liés à sa mise en pratique. Les procédés industriels tendent à maximiser les cadences, et utilisent des débits élevés. Dans ces conditions, la formation de vides n'est pas minimisée, et la pression augmente rapidement. L'accroissement rapide de la pression nécessite un équipement spécifique (moule, pompe, etc). Les pressions élevées peuvent de plus donner lieu à un déplacement de la préforme fibreuse, et donc occasionner des pertes importantes en générant des pièces défectueuses.

Dans une moindre mesure, une forte pression d'injection peut également déformer localement le squelette fibreux et modifier la morphologie des canaux d'écoulement. Guéroult [120] rapporte que ces déformations sont une cause supplémentaire de la présence de profils de pression paraboliques. De tels phénomènes impliquent un couplage hydro-mécanique, et compliquent de fait la description du problème [85].

Enfin, lorsque le débit est suffisamment important, la pression capillaire n'est pas motrice, mais travaille contre l'imprégnation. On se place donc effectivement dans une situation de drainage, et l'énergie à fournir pour imprégner le milieu poreux est plus élevée.

Nous avons pu voir que même dans le cadre d'une situation idéalisée (milieu unidirectionnel, écoulement visqueux, ...), la pression capillaire peut influencer l'aspect du champ de pression et donc modifier la cinétique de l'imprégnation. Selon les conditions aux limites imposées, son influence diffèrera et d'autres problèmes pourront apparaître (dispersion du front, formation de bulles). Si le recours à des expériences à débit imposé doit permettre de maîtriser la pression capillaire, une cinétique trop rapide entraîne la formation de bulles, et les pressions élevées atteintes en fin d'imprégnation s'accompagnent de problèmes plus importants. Les expériences à pression imposée balaient quant à elles une grande gamme de vitesses du front de résine, et donc de pression capillaire. Elles s'accompagnent alors vraisemblablement d'un taux de formation de bulles variable. La modélisation de l'influence de la pression capillaire lors de l'imprégnation est donc nécessaire.

Nous l'avons vu, la capillarité influence généralement l'imprégnation d'une préforme. Elle peut assister ou bien freiner l'écoulement au sein des mèches, et elle intervient également dans la formation de bulles, occasionnant parfois l'apparition de zones partiellement saturées.

Si la contribution des forces capillaires est bien définie à l'échelle du pore (section 1.1), elle l'est beaucoup moins à l'échelle du milieu poreux. A cette échelle, les modèles font appel à la notion de pression capillaire, qui est alors simplement définie comme une différence de pression entre les deux phases. Le recours à des relations empiriques entre la pression capillaire et la saturation relève d'une approche pratique, et semble généralement omettre certains aspects comme son caractère dynamique.

Nous tâcherons ici de repartir d'une définition de la pression capillaire basée sur des notions plus fondamentales, adaptées à des milieux modèles. Nous verrons comment l'appliquer aux milieux fibreux par le biais d'approximations, et nous discuterons des limites de l'approche choisie. Nous essaierons finalement de l'appliquer à l'imprégnation d'un milieu poreux dans une situation idéalisée.

2.1 NOTION DE PRESSION CAPILLAIRE

Sur une interface courbée entre deux fluides immiscibles, le saut de pression lié à la courbure moyenne locale \mathcal{C} est donné par la loi de Laplace :

$$\delta P = \gamma \mathcal{C} \quad (\text{V.15})$$

A l'échelle d'un pore, on considère la courbure moyenne de l'interface $\overline{\mathcal{C}}$. La différence de pression moyenne P_c est appelée pression capillaire, et peut être exprimée comme le rapport de la force capillaire résultante $F_c = -\gamma \overline{\mathcal{C}} A(P) \cos \theta$ et de la section $A(P)$ du pore :

$$P_c = -\gamma \overline{\mathcal{C}} \cos \theta = \frac{-F_c}{A(P)} \quad (\text{V.16})$$

La force F_c est compensée par la ligne de contact, dont la longueur correspond au périmètre mouillé p des parois. Lorsque l'interface a une courbure $\mathcal{C} = \overline{\mathcal{C}}$ constante, l'angle de contact θ est le même le long de la ligne triple, et on a :

$$F_c = \gamma p \cos \theta \quad (\text{V.17})$$

On peut également exprimer la courbure moyenne de l'interface par un rayon de courbure équivalent $R_p = 2/\overline{\mathcal{C}}$. En associant les équations V.16 et V.17, on voit également que $\overline{\mathcal{C}}$ peut être exprimée comme le rapport du périmètre mouillé et de la section du pore :

$$\overline{\mathcal{C}} = \frac{p}{A(P)} \quad (\text{V.18})$$

Ramenées à une section représentative A du poreux, ces quantités permettent de retrouver le libre parcours moyen dans le plan $\overline{L(P)} = \pi A_A(P)/L_A(P)$:

$$\frac{p}{A} \frac{A}{A(P)} = \frac{L_A(P)}{A_A(P)} = \frac{\pi}{\overline{L(P)}} \quad (\text{V.19})$$

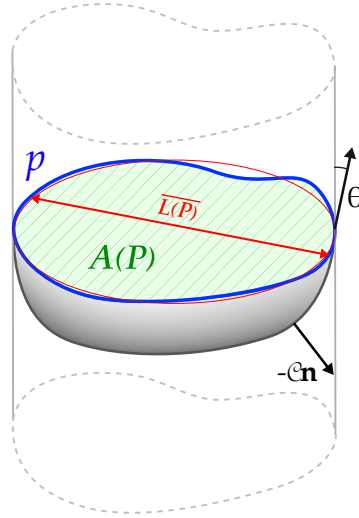


Figure V.10 – Représentation de l'équilibre d'une interface dans un pore.

On trouve finalement que pour une interface de courbure constante, la pression capillaire dans les micropores peut être exprimée comme :

$$P_c = -\frac{\pi}{L(P)} \gamma \cos \theta \quad (\text{V.20})$$

Le terme $\pi/\overline{L(P)}$ peut être retrouvé dans plusieurs travaux sous la dénomination S_f [120, 226, 231, 276]. Il est en effet équivalent à la surface spécifique des fibres, à un facteur $2/\pi$ près lié au passage entre une analyse dans \mathbb{R}^2 et dans \mathbb{R}^3 . Dans la situation idéalisée d'un écoulement unidirectionnel autour de fibres cylindriques de rayon moyen $\overline{r_f}$, le libre parcours moyen est donné par l'équation III.12. Cela nous permet finalement d'exprimer la pression capillaire comme :

$$P_c = -S_f \gamma \cos \theta = -\frac{2}{\overline{r_f}} \frac{1 - A_A(P_\mu)}{A_A(P_\mu)} \gamma \cos \theta \quad (\text{V.21})$$

Par un raisonnement similaire, Masoodi et Pillai [177] ont établi une relation équivalente à l'équation V.20, faisant appel au rayon hydraulique $R_H = \overline{L(P)}/2$:

$$P_c = -\frac{2\gamma \cos \theta}{R_H} = -\frac{1 - \phi}{\phi} \frac{A(P)}{p} \gamma \cos \theta \quad (\text{V.22})$$

La relation V.20 constitue donc un modèle *a priori* valide pour des géométries de pores diverses, mais qui fait tout de même l'hypothèse d'une courbure constante de l'interface. Il semble en fait peu probable que ce point se vérifie pour des morphologies fortement irrégulières [3, 214, 215].

2.1.1 Influence de la rugosité

La dépendance de la pression capillaire à une surface spécifique S_f amène également à s'intéresser à la rugosité de la matrice poreuse. Dans la description adoptée, l'augmentation de la surface spécifique par la rugosité est censée être accompagnée d'une augmentation de la pression capillaire.

Verrey, Michaud et Manson [275] ont proposé de modéliser le périmètre des fibres comme une suite de N segments en dent de scie d'amplitude fixe. Cette amplitude est ensuite déduite

de mesures indirectes de S_f , obtenues par l'imprégnation de préformes à débit constant. Guéroult [120] reprend une analyse similaire, mais calcule le périmètre à partir de mesures de la rugosité arithmétique R_a et d'un choix du nombre de segments N .

Dans sa thèse, Re [226] a étudié l'ascension capillaire dans des mèches composées de fibres de verre puis de fibres de lin. A partir de l'équation de Washburn, il a pu estimer le rayon équivalent des pores, qu'il a comparé au rayon hydraulique déduit de l'équation III.12. Si une bonne adéquation a été relevée pour les fibres de verre, les rayons hydrauliques estimés à partir des ascensions capillaires dans le lin se sont avérés généralement plus faibles que les valeurs prévues (figure V.11).

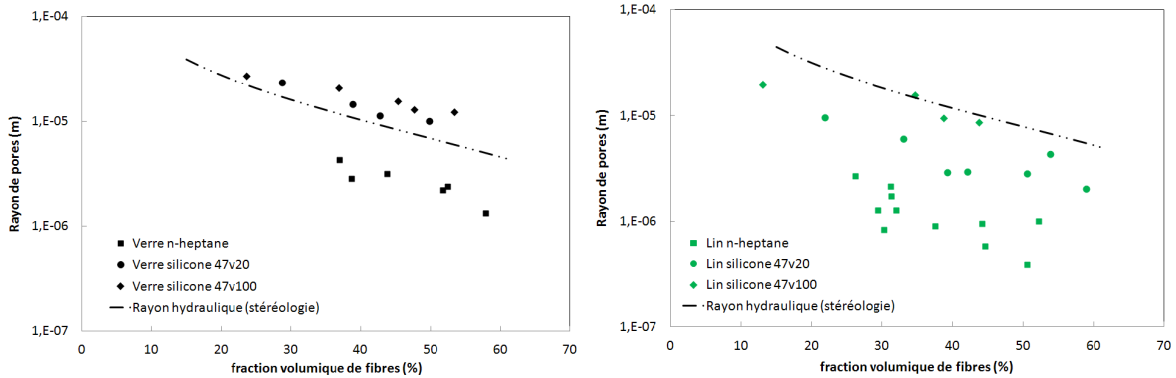


Figure V.11 – Rayons équivalents évalués par Re [226] au sein de mèches de verre et de lin.

Re attribue les faibles valeurs de R_H à la présence de sous-faisceaux dans les mèches de lin. Ses mesures de la rugosité r_W des fibres (au sens de Wenzel) révèlent également une disparité importante ($r_W \approx 1.11$ pour le lin et $r_W \approx 1.0035$ pour le verre). La rugosité élevée des fibres de lin entraînerait alors une augmentation de la surface spécifique et de la pression capillaire, et donc une diminution du rayon hydraulique. Cela entrerait en accord avec la modification de l'angle de contact déduite du modèle de Wenzel, qui viendrait préserver l'équilibre du ménisque en compensant l'augmentation de la pression capillaire.

Du point de vue de la mesure, il n'est pas surprenant que la rugosité passe inaperçue dans l'analyse d'image quantitative. En effet, cette méthode fait généralement appel à des résolutions ne pouvant déceler les faibles amplitudes des rugosités de surface. Quand bien même ils seraient résolus, ces détails ont de grandes chances d'être lissés par les opérations de segmentation préalables à l'analyse. Pour corriger les mesures par analyse d'image quantitative, la prise en compte de la rugosité revient finalement à modifier S_f dans l'expression de la pression capillaire :

$$P_c = -S_f \gamma \cos \theta = -\frac{2r_W}{r_f} \frac{1 - A_A(P_\mu)}{A_A(P_\mu)} \gamma \cos \theta \quad (\text{V.23})$$

2.1.2 Prise en compte de la dynamique du mouillage

Jusqu'ici, nous n'avons pas émis d'hypothèse sur l'angle de contact θ dans l'expression de la pression capillaire. Or, nous avons pu voir dans le chapitre précédent que l'angle de contact est dynamique, et qu'il augmente avec la vitesse de la ligne de contact. Cet aspect pourrait s'avérer important, or aucune dépendance de P_c à la vitesse du front n'est supposée dans l'équation V.9. En tenant compte d'une telle dépendance, la résolution de l'équation pour une pression d'injection imposée devient alors tributaire du modèle de mouillage dynamique adopté.

Le choix d'un modèle de mouillage dynamique est donc susceptible d'influencer la cinétique de l'imprégnation. A première vue, les ajustements des modèles étudiés au cours du chapitre précédent semblent toutefois présenter de différences relativement faibles. La modélisation numérique de l'imprégnation spontanée d'un capillaire a donc été entreprise, afin d'évaluer l'influence du modèle d'angle de contact dynamique.

Le domaine de simulation est un plan de révolution d'un capillaire de rayon $r = 500 \mu\text{m}$. En début de simulation, le capillaire est principalement rempli d'air, à l'exception d'une portion de 0.5 mm contenant du PEG 3350 (figure V.12). Les propriétés des matériaux et les conditions environnantes sont choisies pour correspondre aux mesures de mouillage dynamique de la cellulose exposées dans le chapitre précédent.

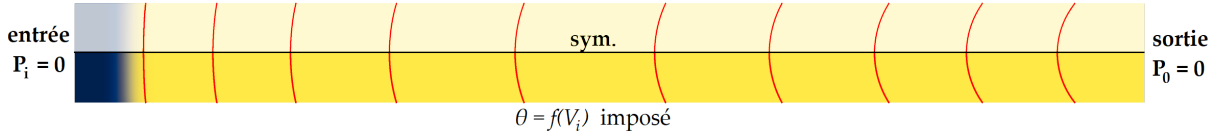


Figure V.12 – Configuration pour la simulation de l'imprégnation d'un capillaire. Les lignes rouges successives représentent l'interface durant l'imprégnation, pour le modèle de Petrov.

L'interface initialement plane est suivie par la méthode du champ de phase, dont l'évolution est décrite par le modèle de convection-diffusion de Cahn-Hilliard [62, 184]. La résolution de l'équation de Stokes pour un fluide incompressible permet de calculer les champs de vitesse et de pression. Une pression $P = 0 \text{ bar}$ est imposée sur les frontières permettant l'entrée et la sortie des fluides. Une condition de symétrie est posée sur le bord représentant le centre du capillaire. Sur la paroi extérieure, l'angle de contact est sélectionné à partir du modèle de mouillage dynamique considéré, en fonction de la vitesse moyenne du liquide. Celle-ci est évaluée à l'entrée du capillaire (bord gauche sur la figure V.12).

Le domaine est discrétisé par un maillage de quadrangles structurés de côtés $h = 25 \mu\text{m}$. Des simulations de montées capillaires ont été réalisées pour un angle de contact θ_e constant, puis en utilisant les lois de Cox-Voinov et de Petrov selon les paramètres identifiés dans le chapitre précédent. Les cinétiques correspondantes sont représentées figure V.13.

On observe des cinétiques qui diffèrent fortement selon le modèle de mouillage, et rappellent celles mesurées figure V.2. Comme l'on pouvait s'y attendre, l'imprégnation est la plus rapide pour un angle de contact $\theta = \theta_e$ fixé, où la hauteur de Jurin est atteinte après environ 20 s. Cette situation n'est cependant pas physique, puisqu'on sait que l'angle de contact varie avec la vitesse de la ligne de contact. La cinétique donnée par le modèle hydrodynamique de Cox-Voinov est un peu plus lente, avec une hauteur de Jurin atteinte après environ 40 à 50 s. Le modèle de Petrov et Petrov, dont on a estimé qu'il représente au mieux la dynamique du mouillage du PEG 3350 (chapitre IV), donne ici lieu à une imprégnation spontanée d'une durée deux fois plus longue.

Ces résultats montrent une forte influence d'un choix de modèle de mouillage dynamique sur la cinétique de l'imprégnation spontanée par capillarité. Dès lors que l'imprégnation d'un milieu poreux met en jeu des forces capillaires, il semble donc crucial de disposer d'un modèle décrivant au mieux la dynamique du mouillage de la matrice poreuse par le liquide. Le modèle de Petrov donne cependant une relation relativement complexe entre l'angle de contact et le nombre capillaire. En l'introduisant dans l'expression de la pression capillaire, celle-ci devient :

$$P_c(\text{Ca}) = -\frac{2r_W}{\bar{r}_f} \frac{1 - A_A(P_\mu)}{A_A(P_\mu)} \gamma \cos \left\{ \left[\cos^{-1} \left(\cos \theta_e - \Lambda \sinh^{-1} \left(\frac{\text{Ca}}{\text{C}_B} \right) \right) \right]^3 + 9\Gamma \text{Ca} \right\}^{1/3} \quad (\text{V.24})$$

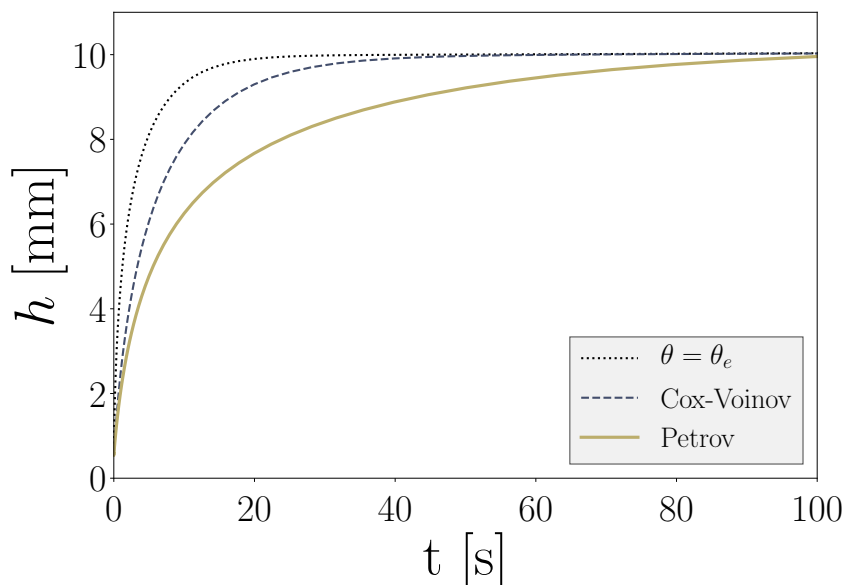


Figure V.13 – Cinétiques d'imprégnation d'un capillaire de rayon $r = 500 \mu\text{m}$ pour différents modèles d'angle de contact. Les données sont issues de simulations numériques réalisées à partir des données des PEG.

La forte influence de l'angle dynamique sur la pression capillaire, et donc sur la cinétique, constitue un problème important. Comme l'utilisation d'un modèle simplifié peut donner lieu à une erreur non négligeable, le recours à l'équation V.24 semble indispensable. Or, nous verrons que le recours à une telle équation dans des problèmes plus complexes peut mener à une résolution analytique difficile voire impossible.

2.2 PRESSION CAPILLAIRE ET HOMOGENÉISATION

Comme elle représente l'action des forces capillaires à l'échelle du pore, la pression capillaire doit permettre d'effectuer une remontée d'échelle. Intégrée à l'expression du champ de pression, elle peut être prise en compte dans le modèle de Darcy, à l'échelle du milieu poreux homogénéisé.

Dans les milieux idéalisés considérés ici, l'hypothèse de *slug flow* est vérifiée. La pression capillaire ne dépend alors que des caractéristiques des fluides et du solide, et de la vitesse de déplacement du front de liquide. Dans de telles conditions, le champ de pression évolue linéairement avec la longueur imprégnée, et la pression capillaire appliquée au front modifie sensiblement le gradient de pression. La valeur de ∇P est alors équivalente lorsque la pression capillaire est appliquée sur le front de liquide ou sur le bord du milieu poreux.

Pour modéliser cette situation, on peut donc tenir compte de la pression capillaire en soustrayant l'équation V.24 à la pression à l'entrée du poreux P_i , sans modifier la cinétique de l'imprégnation (figure V.14). Ce terme étant dépendant de la vitesse du front, il n'évolue pas dans le temps lorsque le débit est imposé. Si l'on impose une pression au bord du poreux, la vitesse du front diminue progressivement dans le temps [275] (équation V.9). La pression capillaire diminue donc continûment. Elle peut même réduire le gradient de pression en début d'imprégnation, puisque les hautes vitesses initiales impliquent des angles de contact dynamiques élevés. A l'inverse, pour un liquide mouillant la préforme, elle augmente sensiblement le gradient de pression en fin d'imprégnation.

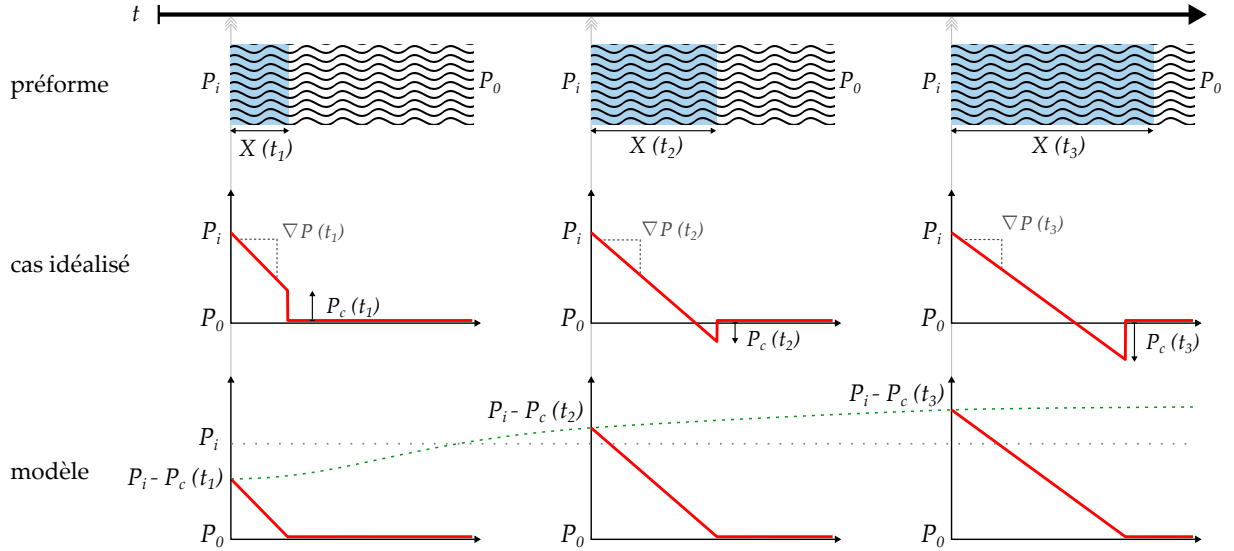


Figure V.14 – Évolution du profil de pression idéalisé le long de la préforme, pour une imprégnation à pression d'injection P_i imposée. Le modèle proposé conserve le gradient de pression, mais modifie la pression en bord de préforme et supprime le saut de pression sur le front de liquide.

En réintroduisant l'expression V.24 de la pression capillaire dans l'équation V.9, on peut exprimer l'évolution de la position X du front de résine au cours du temps :

$$\dot{X} = \frac{dX}{dt} = -\frac{K_{insat} P_0 - P_i}{\phi\eta X} \quad (V.25)$$

$$= -\frac{K_{geo} P_0 - (P_i - P_c)}{\phi\eta X} \quad (V.26)$$

$$= -\frac{K_{geo}}{\phi\eta X} \{P_0 - P_i - S_f \gamma \cos[\theta(\dot{X})]\} \quad (V.27)$$

La relation V.11 permet de s'affranchir de la notion de perméabilité insaturée. L'équation V.26 montre l'équivalence, à l'échelle du poreux et sous la condition de *slug flow*, entre un saut de pression capillaire à l'interface la modification de la pression imposée comme condition limite.

En développant l'expression de l'angle de contact dynamique selon le modèle de Petrov, on obtient l'équation du mouvement du front de liquide :

$$\begin{cases} \dot{X} = -\frac{K_{geo}}{\phi\eta X} \left[P_0 - P_i - \frac{2r_W}{r_f} \frac{1 - A_A(P_\mu)}{A_A(P_\mu)} \gamma \cos \theta \right] \\ \theta = \left\{ \left[\cos^{-1} \left(\cos \theta_e - \Lambda \sinh^{-1} \frac{\eta \dot{X}}{\phi \gamma C_B} \right) \right]^3 + 9\Gamma \frac{\eta}{\phi \gamma} \dot{X} \right\}^{1/3} \end{cases} \quad (V.28)$$

La résolution de l'équation V.28, de la forme $X\dot{X} = Af(\dot{X}) + B$, est triviale pour un débit imposé puisque $f(\dot{X})$ est alors une constante. Dans le cas d'une imprégnation à pression P_i constante, la dépendance de l'angle de contact dynamique à la vitesse du liquide rend cette équation fortement non-linéaire. Nous ne chercherons pas de solution analytique dans le cadre de cette thèse.

2.2.1 Discussion sur l'approche

Le modèle V.28 fait appel à de nombreuses hypothèses. L'une des plus importantes est liée à la configuration *slug flow*, qui permet de s'affranchir de la notion de saturation. On néglige alors la génération de bulles lors de l'imprégnation. Pour s'approcher de cette situation, il convient donc d'imprégner la préforme en fixant la vitesse du front à $\dot{X} = \gamma Ca_c / \eta$. Quand le rapport des viscosités des fluides n'évolue pas, cela revient finalement à sélectionner une configuration d'écoulement dans le diagramme de phases V.3. Certains facteurs peuvent cependant expliquer d'éventuelles déviations.

Les nombreuses variabilités influençant la perméabilité peuvent perturber la configuration de l'écoulement, et participer à la diffusion du front. La distribution de la taille des micropores influence cet effet. Bico [32] a montré que lorsque la quantité de liquide disponible n'est pas limitée, un mécanisme d'alimentation continue prend place entre les capillaires les plus fins et les plus larges (figure V.15). Les capillaires larges font office de réservoirs pour les plus fins, qui se remplissent alors plus rapidement. Bico en conclut que la polydispersité des pores mène à une dilution du front macroscopique, et montre que la rugosité du solide mène à un mécanisme similaire. La polydispersité des micropores éloigne donc l'écoulement du modèle idéalisé.

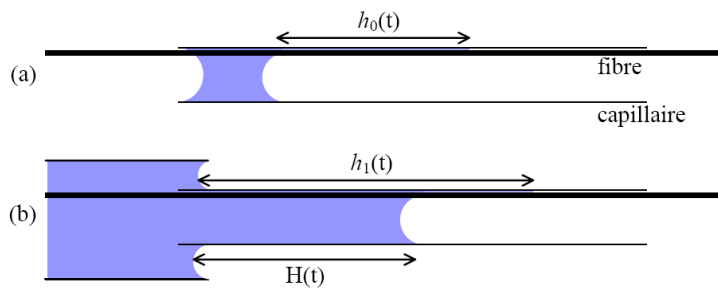


Figure V.15 – Imprégnation de deux pores de dimensions disparates interconnectés, par Bico [32]. Lorsque la quantité de liquide est limitée, seul le micropore est imprégné (a). Si la réserve de liquide n'est pas limitée, les deux pores sont imprégnés (b).

La variation locale de la distribution des micropores et des macropores est aussi susceptible de générer des avances-retards. Ceux-ci occasionnent alors des écoulements transverses, pouvant ralentir la progression du front [34, 35]. Ces échanges peuvent aussi provoquer la formation de bulles. Ben Abdelwahed [27] a modélisé un micropore et un macropore parallèles et partiellement connectés (figure V.16). Il a ainsi montré que certains paramètres géométriques pilotent le taux de vides formés dans ce système (connectivité, longueur de recouvrement, rayons des pores). L'impact de la variabilité locale des tissus, qui forment un réseau complexe de pores interconnectés, reste cependant encore mal appréhendé.

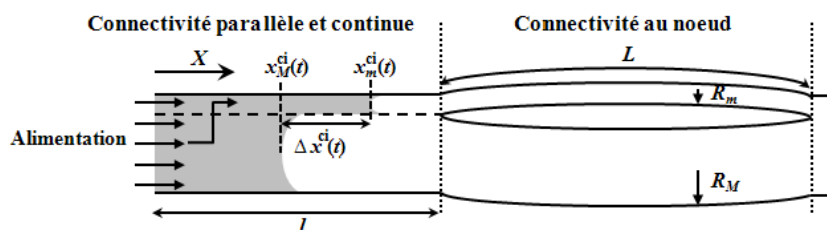


Figure V.16 – Modèle combiné de pores connectés de Ben Abdelwahed [27].

Lorsque les conditions diffèrent substantiellement des hypothèses du modèle V.28, les zones partiellement saturées peuvent devenir importantes. Il semble alors nécessaire de faire appel à la notion de perméabilité insaturée K_{insat} ou relative k , même pour un système pseudo-monophasique. Des mesures par Guéroult [120] montrent qu'une telle grandeur ne dépend pas seulement de la saturation (figure V.17).

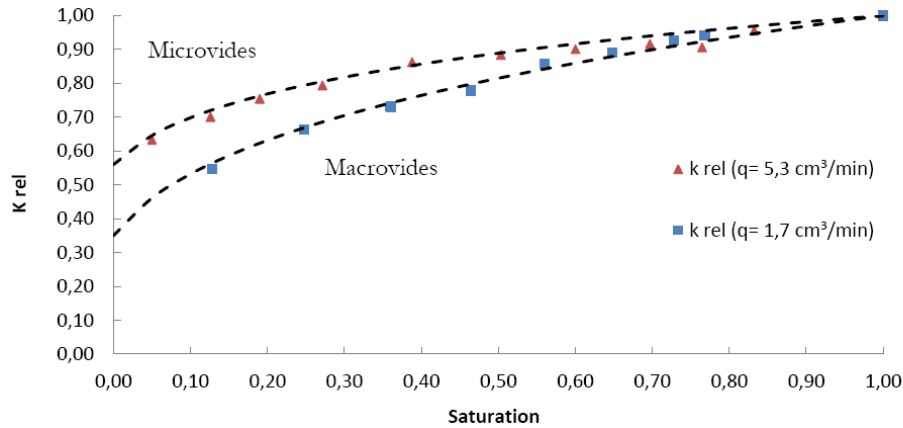


Figure V.17 – Mesures de perméabilité relative $k_{\text{rel}} = k$ par Guéroult [120], en configuration pseudo-monophasique pour deux débits imposés.

Ce résultat semble démontrer l'influence de la double échelle de pores sur la perméabilité. A débit élevé, le liquide s'écoule de manière préférentielle dans les macropores, de perméabilité $K_M > K_{\text{geo}}$. Pour un débit faible, les écoulements intra-mèches sont privilégiés, et la perméabilité $K_\mu < K_{\text{geo}}$ associée est faible. La perméabilité relative k révèle alors la modification des chemins préférentiels d'écoulement. La nature de la grandeur k reste cependant mal comprise. En particulier, sa valeur lorsque S tend vers 0 pose question. Des études complémentaires, visant à relier k à des mécanismes fondamentaux, pourraient constituer un sujet d'importance pour étendre le modèle proposé dans cette thèse. Nous nous contenterons ici de rester dans les conditions du modèle idéalisé.

2.3 IMPRÉGNATION D'UN CAPILLAIRE HOMOGÉNÉISÉ

L'allure linéaire des profils de pression est valide dans la partie saturée d'un pore unidirectionnel. La figure V.18 montre les profils de pression extraits de la simulation de l'imprégnation spontanée d'un capillaire (sous-section 2.1.2). Le saut de pression à l'interface est légèrement amorti, à cause du recours à un modèle d'interface diffuse, et de l'étendue spatiale du ménisque.

On retrouve bien des profils de pression linéaires au sein du liquide (figure V.18), à l'instar de la figure V.8a. Cette fois-ci, la pression à l'entrée et à la sortie du conduit sont égales, si bien que le mouvement du ménisque est seulement dû à la pression capillaire (régime spontané). Cette situation est assimilable à un écoulement quasi-monophasique dans un milieu poreux décrit par l'équation V.28, en imposant une pression constante $P_i = 0$. On devrait donc retrouver une cinétique comparable en utilisant ce modèle.

Devant la difficulté de sa résolution lorsque la pression P_i est constante, le problème a été modélisé et résolu par simulation numérique. Pour cela, la géométrie du capillaire présenté sous-section 2.1.2 a été reprise (figure V.12). L'écoulement est cette fois-ci régi par l'équation de Darcy, et la progression du front est suivie par une fonction *level set*, advectée par le fluide. La perméabilité du capillaire est déduite de la loi de Poiseuille comme $K_{\text{geo}} = r^2/8$. Les mêmes

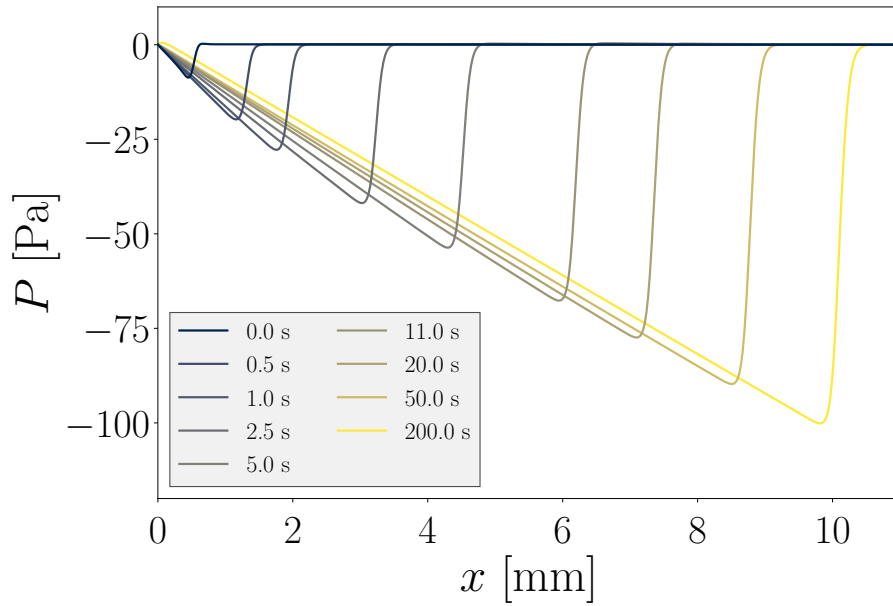


Figure V.18 – Profils de pression P successifs durant l'imprégnation spontanée du capillaire, simulée dans la [sous-section 2.1.2](#) avec le modèle de Petrov. Chaque point représente une moyenne de P dans la section.

matériaux et lois de mouillage sont utilisés (air, PEG 3350 et cellulose). Une loi de mélange permet d'évaluer la viscosité et la masse volumique du fluide à partir de la fonction *level set* Φ :

$$\begin{cases} \rho = \rho_{\text{PEG}}\Phi + c\rho_{\text{air}}(1 - \Phi) \\ \eta = \eta_{\text{PEG}}\Phi + \eta_{\text{air}}(1 - \Phi) \end{cases} \quad (\text{V.29})$$

Ici c est un facteur multiplicatif fixé à 20. La simulation ne converge pas lorsque les masses volumiques des deux fluides sont très disparates – leur rapport est ici d'environ 10^3 . La valeur du facteur a donc été choisie pour permettre la convergence, tout en étant suffisamment basse pour que la quantité de mouvement dans le gaz soit faible par rapport au liquide. Le gradient de pression au sein du gaz est alors très faible en comparaison.

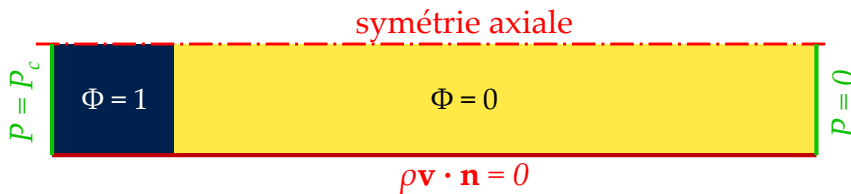


Figure V.19 – Diagramme de la géométrie et des conditions limites pour le modèle numérique

La gravité est prise en compte dans l'expression de la loi de Darcy, en remplaçant le gradient de pression par $\nabla P - \rho g$. Une pression nulle est imposée en sortie du capillaire. La pression à l'entrée correspond à la pression capillaire, évaluée à partir de l'équation V.21 comme $P_c = 2\gamma \cos\theta(\dot{X})/r$, soit $S_f = 2/r$ et donc $A_A(P_\mu) = \phi = 1/2$. Sur le bord latéral du capillaire, on impose une condition de non-pénétration $\rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = 0$.

La cinétique d'imprégnation résultante est comparée [figure V.20](#) avec le modèle présenté dans la [figure V.12](#). On note une faible présence de courants parasites, qui génèrent parfois quelques irrégularités au niveau de l'interface. L'accord avec le modèle de Stokes, décrivant l'écoulement microscopique de façon détaillée, semble toutefois assez bon. Un certain décalage peut être remarqué. Celui-ci est vraisemblablement attribuable à la modification de la densité

de l'air opérée pour faire converger le modèle. L'évolution d'un angle de contact dynamique équivalent, à partir de la vitesse de progression du front, suit une tendance elle aussi proche du modèle détaillé. Le modèle homogénéisé semble donc valide.

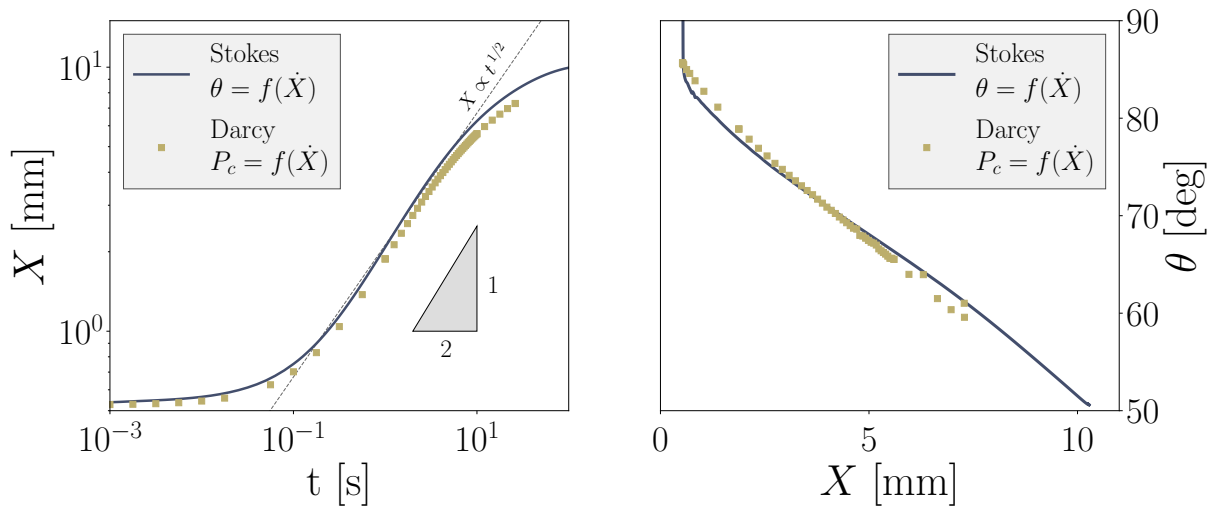


Figure V.20 – Comparaison des cinétiques du modèle de Stokes, décrivant la forme du ménisque, et du modèle de Darcy, homogénéisé par le biais de la pression capillaire.

La difficulté de résolution liée à la disparité des masses volumiques est un problème courant pour la simulation numérique d'écoulements diphasiques [60]. La prise en compte de la compressibilité de la phase gazeuse devrait permettre d'améliorer la convergence de ces simulations, tout en corrigeant le transfert de quantité de mouvement. Dans les simulations réalisées ici, l'inspection des champs de pression (figure V.21) confirme que le gradient de pression est surestimé au sein du gaz. Cela a pour effet de l'amoinrir dans le liquide, et donc de légèrement freiner la progression du front.

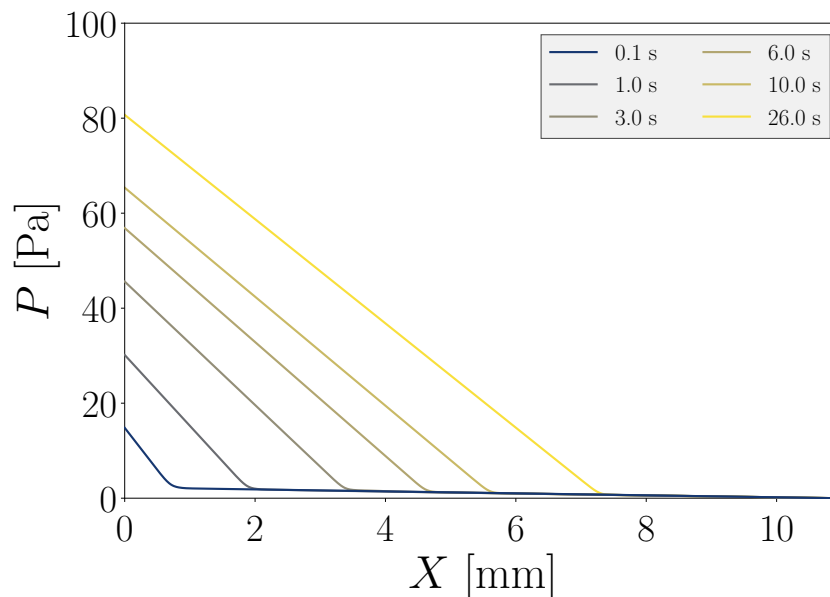


Figure V.21 – Evolution du champ de pression dans le modèle de capillaire homogénéisé.

2.4 APPLICATION À L'IMPRÉGNATION DE MILIEUX FIBREUX

Le modèle peut être appliqué à l'échelle du milieu poreux. Nous allons simuler l'infiltration d'un PEG 3350 à 75 °C dans un empilement de quasi-UD de lin, en considérant que la dynamique du mouillage est assimilable à celle du PEG sur la cellulose. A partir d'un taux volumique de fibres choisi arbitrairement (et donc de $A_A(P)$), l'étude sur la morphologie permet de déduire $A_A(P_\mu)$, $A_A(P_M)$ et $\overline{L}(P_M)$. La perméabilité K_{geo} peut à son tour être évaluée grâce au modèle K2E.

Le domaine représente une demi-section longitudinale des tissus, de longueur $L = 30$ cm et d'épaisseur $h = 1.5$ mm (figure V.22). La configuration est semblable à celle présentée figure V.19, à ceci près que la symétrie n'est plus axiale, et que la pression imposée à l'entrée du liquide est maintenant $P = P_i - P_c$.

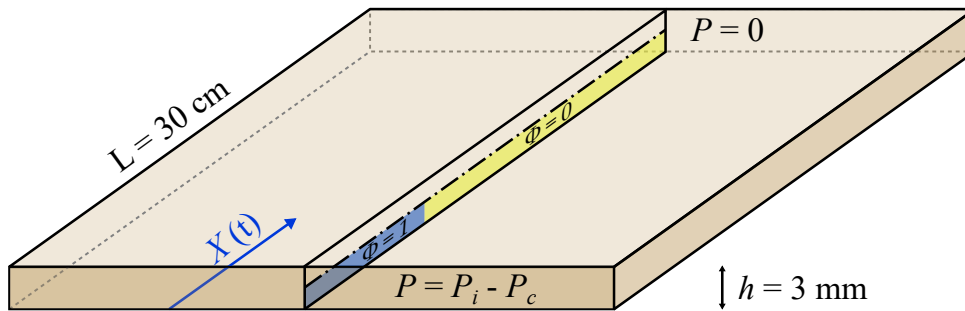


Figure V.22 – Géométrie et conditions aux limites du modèle. L'écoulement est simulé dans la moitié inférieure d'une coupe.

Deux cas de figure sont considérés. Dans une première configuration, on impose une pression $P_i = 100$ mbar constante. Cette valeur relativement faible doit permettre d'accentuer l'importance de la pression capillaire. La seconde configuration reproduit les conditions supposées optimales pour respecter les hypothèses du modèle. Un débit constant, correspondant à $Ca = \eta \dot{X} / (\gamma \phi) \approx 10^{-3}$, est imposé en contrôlant l'évolution de P_i . On fixe une limite supérieure de $P_i \leq 1$ bar, afin de reproduire une mise sous vide progressive des fibres non imprégnées. Dans chaque configuration, une étude paramétrique est faite sur la porosité $A_A(P)$ de 50 à 70 %, par paliers de 5 %.

La figure V.23 présente les cinétiques obtenues dans chaque cas. Les simulations à pression imposée donnent bien une évolution de la forme $X \propto \sqrt{t}$, avec des cinétiques plus rapides pour les porosités élevées.

Dans le cas d'un débit imposé, on obtient généralement une évolution linéaire en temps. Le fait d'avoir imposé la vitesse à l'échelle des pores, et non du poreux, explique la légère disparité des cinétiques. La limitation de la valeur maximale de P_i donne de plus lieu à un changement de cinétique, qui arrive plus rapidement lorsque K_{geo} est faible. On retrouve bien un point d'inflexion sur le graphe et l'évolution de X , initialement proportionnelle à t , suit alors une loi diffusive en \sqrt{t} .

Si l'on regarde de plus près, la relation $X \propto \sqrt{t}$ ne devrait pas être exactement vérifiée dans les deux cas. On constate en effet une augmentation progressive de P_c , conséquence du ralentissement du front, et donc de la diminution de θ . On le remarque notamment sur les profils de pression (figure V.24). L'importance relative de cet effet est cependant plus faible lorsque P_i est élevée.

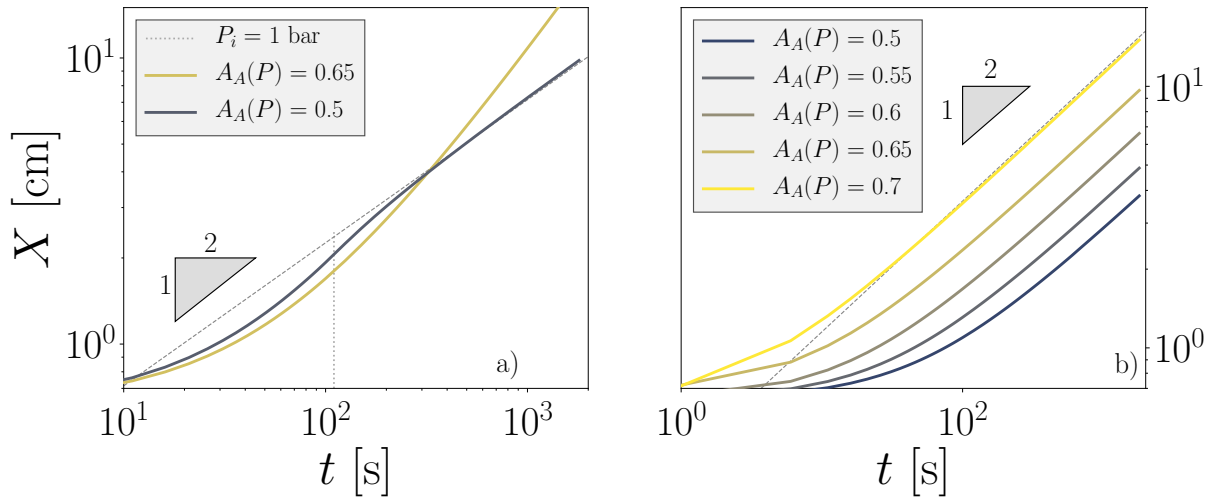


Figure V.23 – Cinétiques d'imprégnation pour un débit imposé (a), et une pression imposée (b). On remarque un point d'inflexion pour $A_A(P) = 0.5$, qui correspond en fait à la fin du contrôle du débit lorsque $P_i = 1$ bar (figure V.25).

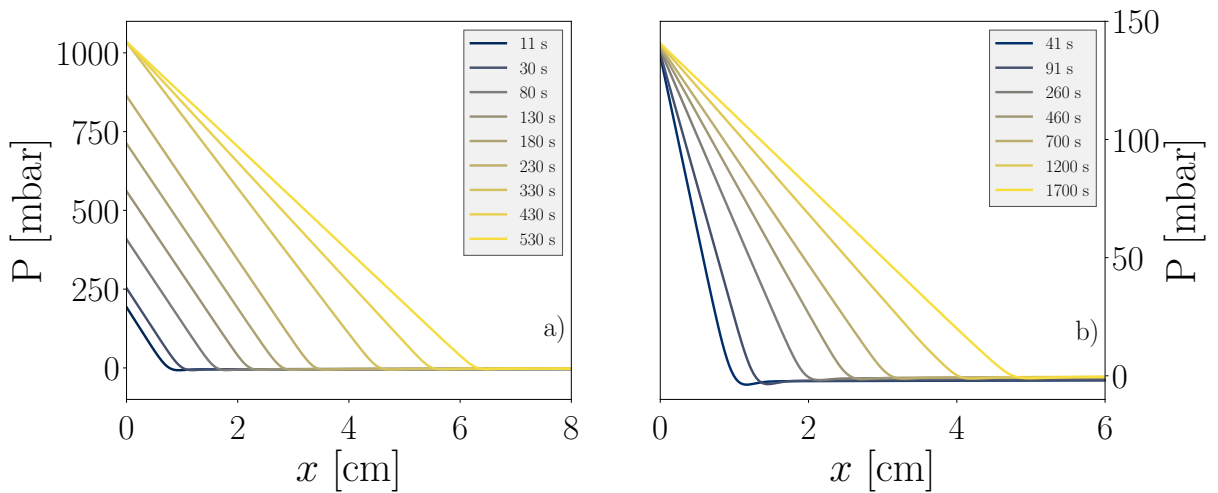


Figure V.24 – Profils de pression pour $A_A(P) = 0.55$ à débit (a) et pression (b) imposés.

A débit imposé, lorsque la pression P_i atteint la valeur maximale prévue, la pression capillaire prend le relais et atténue le ralentissement du front. La [figure V.25](#) met en évidence cette évolution de P_c . L'efficacité de ce relais est dépendante de la dynamique de mouillage, ainsi que des dimensions des micropores. Pour un tissu, nous avons vu qu'à $A_A(P)$ fixé, la compression des mèches augmente la perméabilité. Une telle compression des mèches permettrait donc également d'accroître l'effet de la pression capillaire en fin d'imprégnation.

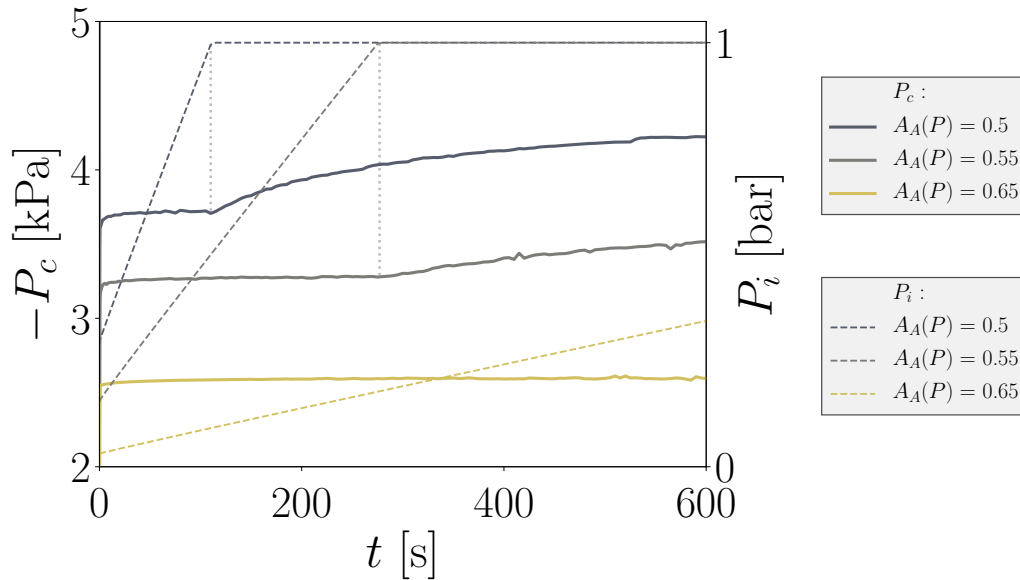


Figure V.25 – Illustration de la prise en compte de la dynamique du mouillage sur la pression capillaire. Lorsque la pression imposée est constante, la vitesse du liquide diminue progressivement, et c'est au tour de la pression capillaire de croître. L'effet est d'autant plus important lorsque les mèches sont compactes.

Les résultats obtenus peuvent également être comparés aux analyses faisant appel à la notion de perméabilité insaturée K_{insat} . L'évolution du rapport R_S entre la perméabilité insaturée et la perméabilité saturée, donné par l'équation V.12, est tracé [figure V.26](#).

La tendance relevée lorsque la pression est imposée semble similaire aux mesures de Salvatori et al. [232], réalisées dans les mêmes conditions. L'effet est ici largement accentué par la faible valeur de P_i . Cette dépendance au nombre capillaire dépend de la dynamique du mouillage ([figure V.27](#)).

Dans le cas des simulations à débit imposé, P_i augmente progressivement alors que la vitesse et donc la pression capillaire sont constantes. En l'absence de déformation du milieu fibreux, on observe donc une diminution progressive de R_S (zone A sur le graphe V.26a). Lorsque la pression maximale est atteinte, on retrouve l'évolution de R_S correspondant à une pression constante (zone B sur le graphe). La similarité entre les données expérimentales et la simulation numérique laisse donc penser que la pression capillaire est bel et bien à l'origine de la notion de perméabilité insaturée pour des écoulements quasi-monophasiques.

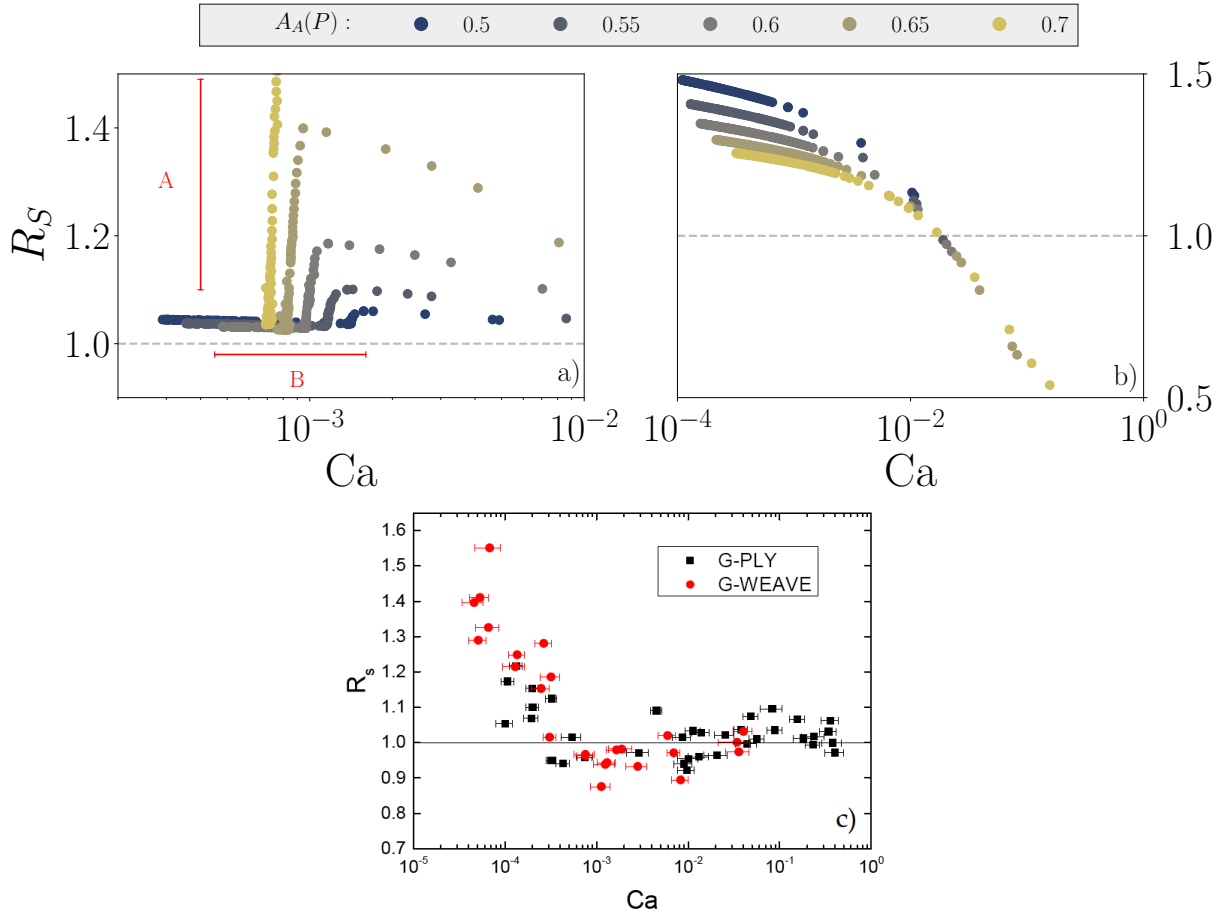


Figure V.26 – Evolution du rapport des perméabilités R_S pour différentes valeurs de $A_A(P)$.
 a) pour un débit imposé correspondant à $Ca = 10^{-3}$.
 b) pour une pression $P_i = 100$ mbar constante.
 c) données expérimentales de Salvatori et al. [232].

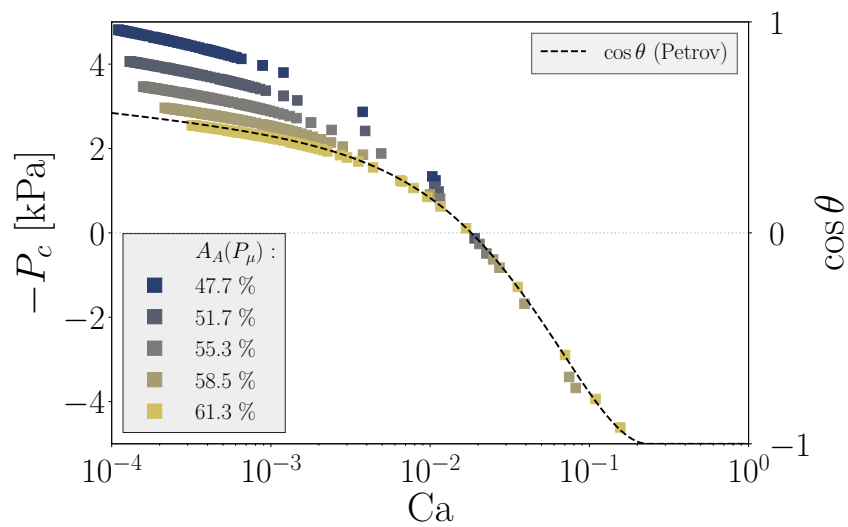


Figure V.27 – Evolution de la pression capillaire dans les simulations numériques en fonction du nombre capillaire, et selon la valeur de $A_A(P_\mu)$. Le cosinus de l'angle de contact dynamique θ correspondant, évalué par le modèle de Petrov, est également tracé.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'influence de la capillarité sur la cinétique de l'imprégnation de milieux poreux a été étudiée. Nous avons vu que la compétition entre la capillarité et la viscosité détermine non seulement le régime de l'écoulement, mais qu'elle gouverne également la formation de vides. La présence de zones partiellement saturées au sein milieu poreux s'accompagne d'une difficulté accrue pour la modélisation de l'imprégnation, souvent abordée de manière semi-empirique. En particulier, les auteurs ont couramment recours à la notion de perméabilité insaturée, tout en négligeant l'influence de la capillarité.

Forts des connaissances acquises dans les chapitres précédents, nous avons donc cherché à montrer que la capillarité peut expliquer la différence observée entre la perméabilité en régime saturé ou insaturé. Nous avons tout d'abord montré comment, moyennant certaines hypothèses, la notion de pression capillaire permet de faire remonter des phénomènes très locaux à l'échelle d'un milieu poreux homogène. En l'absence de zones partiellement saturées, il est possible de reporter l'action de la pression capillaire sur les conditions aux limites sans modifier la cinétique de l'écoulement.

La modélisation numérique nous a permis de valider cette approche dans un capillaire modèle, réduisant la complexité et le temps de calcul nécessaire à la description du problème. Appliqué à un milieu poreux, le modèle utilisé a pu reproduire les principales caractéristiques de ce type d'écoulements. Nous avons ainsi vu qu'en l'absence de zones partiellement saturées, et pour des pressions modérées, la pression capillaire seule semble bien expliquer la notion de perméabilité insaturée. Ce constat vient appuyer la nécessité de connaître la répartition des différentes échelles de pores, que nous avons déjà évoquée dans les chapitres précédents. La capillarité est en effet tributaire de la présence et de la morphologie des micropores.

Bien que les tendances des simulations réalisées semblent comparables aux données disponibles dans la littérature, des validations supplémentaires semblent toutefois nécessaires pour arriver à un accord quantitatif. Nous avons d'une part comparé des systèmes différents en termes de morphologie et de mouillabilité. Les diverses hypothèses accompagnant le modèle incitent d'autre part à effectuer ces analyses pour un débit imposé, en se plaçant à $Ca = Ca_c$. La sensibilité importante de la pression capillaire à la vitesse du liquide nécessite une bonne maîtrise expérimentale du débit.

La vitesse correspondant à Ca_c pourrait également être contrôlée dans une certaine mesure. Une augmentation de la température du liquide doit ainsi permettre de mettre en jeu une vitesse plus importante pour un même Ca , compte tenu des dépendances respectives à la température de la tension de surface (linéaire) et de la viscosité (loi d'Arrhénius). Une éventuelle dépendance de Ca_c à la température n'est cependant pas connue, mais pourrait constituer une étude d'intérêt. Son existence soulèverait des questions vis-à-vis des mécanismes régissant ce point critique ; son absence permettrait d'adapter la vitesse d'imprégnation par le biais de la température, tout en minimisant la formation de vides.

Une intégration plus rigoureuse de la capillarité dans les modèles pourrait permettre de tenir compte de la présence de zones partiellement saturées dans les milieux poreux. Si l'on sait désormais qu'il est possible de minimiser la formation de bulles dans l'écoulement, leur présence reste en effet inévitable. La maîtrise de l'imprégnation passe par une connaissance accrue de la description des phénomènes en jeu, et les effets liés à la saturation et au transport des bulles restent encore mal appréhendés.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail conduit dans ce mémoire de thèse avait pour but d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu dans la mise en œuvre de composites à matrice organique par les procédés d'infiltration. Nous cherchions plus particulièrement à mettre en lumière l'influence du caractère multi-échelle des renforts tissés, en montrant les conséquences de sa prise en compte sur l'appréhension des mécanismes impliqués. Nous résumerons ici les conclusions des études menées, tout en mettant en exergue les perspectives pour chacune d'entre elles.

Après avoir exposé les spécificités liées aux renforts végétaux utilisés dans cette étude ([chapitre I](#)), nous nous sommes intéressés à l'origine de la répartition des échelles dans le matériau ([chapitre II](#)). Puisque c'est lors de sa mise en forme que la microstructure du renfort se crée, la modélisation des déformations occasionnées par une sollicitation mécanique revêt une grande importance pour la suite des opérations. L'analyse d'image quantitative de coupes transverses, suivant une méthodologie pré-établie, nous a permis de séparer les échelles macroscopique, mésoscopique et microscopique dans des matériaux consolidés. Nous avons montré que l'évolution du taux volumique de fibres, mesure macroscopique utilisée de façon standard par la majorité des auteurs, est corrélée à celles des taux volumiques de micropores et de macropores. Cette relation, qui dépend entre autres de la nature et de l'architecture des tissus, permet dans certains cas de relier une action mécanique macroscopique à une conformation microscopique et mésoscopique du matériau déformé.

Devant la grande variété des modes de déformation possibles, la simulation numérique s'est présentée comme un outil prometteur pour prédire la microstructure des renforts mis en forme. Des simulations numériques à l'échelle mésoscopique, réalisées en collaboration avec l'INSA Lyon, ont montré des résultats encourageants. Elles constituent un compromis entre des simulations microscopiques, à la complexité rhédibitoire lorsqu'il s'agit de modéliser des systèmes de grande ampleur, et des simulations macroscopiques ne rendant pas compte de la microstructure. Si une validation plus poussée semble nécessaire, le modèle hyperélastique de Charmetant a montré une certaine efficacité, et semble à même d'inclure des influences supplémentaires, comme celle de l'humidité.

Le lien entre la morphologie des renforts déformés et leur imprégnabilité a ensuite été étudié par le prisme de la perméabilité ([chapitre III](#)), puisqu'une préforme fibreuse peut être considérée comme un milieu poreux. Dans ce chapitre, nous avons exposé certains modèles analytiques de perméabilité, et constaté qu'ils font généralement fi de la nature multi-échelle de ces matériaux en considérant seulement une porosité globale. Alors que la mesure de la perméabilité s'accompagne d'une grande incertitude liée aux multiples variabilités dans ces milieux, nous avons constaté que la double échelle des pores y contribue vraisemblablement de façon très significative. Dans le cadre du modèle de perméabilité à double échelle K2E, et pour un même taux volumique de fibres global, une différence de répartition des deux échelles peut occasionner une variation de la perméabilité de plusieurs décades. Il semble donc indispensable d'utiliser des modèles adaptés à cette classe de matériaux si l'on souhaite

évaluer la perméabilité, pour finalement décrire la cinétique d'imprégnation des préformes de façon plus correcte. En plus de ces problématiques d'échelles, les modèles analytiques de perméabilité sont tributaires de la morphologie et de la topologie des pores, qui sont généralement difficiles à évaluer. Le développement d'un modèle analytique permettant de traiter ces notions explicitement, ou faisant appel à d'autres grandeurs aisément mesurables, constituerait alors une avancée importante.

L'imprégnation implique le mouvement d'une interface au contact de la matrice poreuse. A l'échelle microscopique, les interactions entre un solide, un liquide et un gaz sont décrites par la dynamique du mouillage, et révélées par un angle de contact dynamique. Une étude expérimentale par tensiométrie a permis d'évaluer l'angle de contact dynamique de PEG à différentes masses molaires sur un substrat de cellulose ([chapitre IV](#)). Ces matériaux, aux caractéristiques et aux comportements modèles, ont préalablement été caractérisés de façon minutieuse. Les mesures nous ont amené à sélectionner le modèle de Petrov et Petrov parmi plusieurs approches du mouillage dynamique. Une interprétation originale de ce modèle multi-échelle a permis d'estimer la dynamique de l'angle de contact microscopique. Ce dernier, qui n'est pas mesurable directement, revêt toutefois un intérêt certain : il décrit l'équilibre de l'interface à une échelle très fine, et doit donc permettre de localiser les différentes sources de dissipation. Nous avons mis en évidence une croissance importante de la contribution visqueuse pour $Ca \gtrsim 10^{-3}$, ce qui n'est pas sans rappeler le nombre capillaire critique rencontré pour l'infiltration d'un liquide dans un milieu poreux.

Cette approche gagnerait à être étendue à des liquides non-newtoniens, dont les polymères utilisés pour la fabrication de composites font généralement partie. Les modèles de mouillage par des liquides non-newtoniens sont aujourd'hui peu nombreux, et semblent encore manquer de maturité. Une transition dans la dynamique du mouillage, liée à l'enchevêtrement des chaînes polymères, a ainsi été relevée par ces travaux. Les modèles couramment utilisés ont en fait été développés pour des liquides simples, et pourraient être enrichis pour tenir compte de ces spécificités liées aux polymères.

L'équilibre entre la dissipation locale, donnée par la force d'Young, et la dissipation visqueuse, a été ensuite modélisé par une condition limite de glissement de Navier généralisée. Implémentée dans des simulations numériques, cette condition limite a permis de retrouver la relation mesurée expérimentalement entre le nombre capillaire et l'angle de contact dynamique. Afin d'accorder le modèle aux mesures, la longueur de glissement doit vraisemblablement présenter une dépendance importante à la vitesse de la ligne de contact. Les premières analyses pointent vers une adéquation avec des modèles « universels » reliant la longueur de glissement au taux de déformation du liquide. Des recherches plus approfondies pourraient amener à fermer cette problématique liée à la longueur de glissement, afin de disposer d'une condition aux limites consistante avec l'expérience.

Les travaux réalisés ont finalement permis de modéliser la cinétique de l'imprégnation, en tenant compte de la capillarité dans un cadre spécifique ([chapitre V](#)). Pour des pores unidirectionnels, et en négligeant l'influence de la saturation, le caractère multi-échelle des préformes a pu être incorporé à la loi de Darcy par le biais de la perméabilité et de la notion de pression capillaire. La pression capillaire a été exprimée à partir de la morphologie des micropores et de la dynamique du mouillage, puis réintroduite comme une condition limite. La [figure VI.1](#) résume la démarche adoptée.

Des simulations numériques ont permis de valider la démarche à l'échelle d'un capillaire, puis d'évaluer l'influence de la dynamique du front de liquide sur la cinétique de l'imprégnation

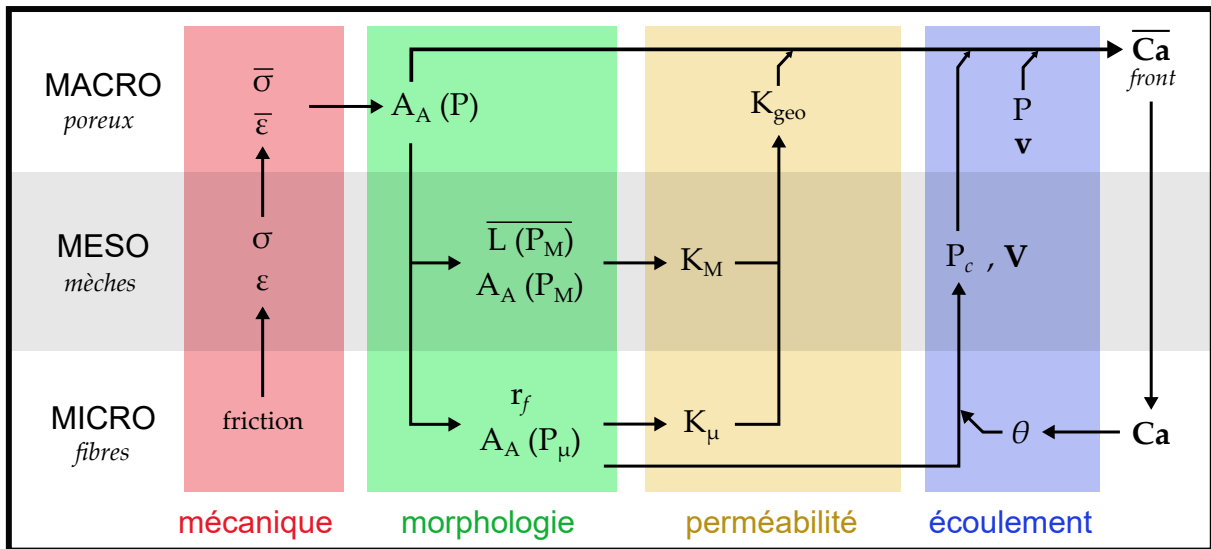


Figure VI.1 – Grandeurs, domaines et échelles mis en jeu par la modélisation de l'imprégnation. Des couplages supplémentaires peuvent apparaître (thermique, humidité).

à l'échelle d'un poreux. Le lien observé par l'expérience entre la notion de perméabilité insaturée d'un système pseudo-monophasique et la capillarité a ainsi été reproduit. Une validation expérimentale de l'approche considérée, reproduisant fidèlement les conditions d'application, semble toutefois souhaitable. Cette démarche nécessiterait un excellent contrôle de l'écoulement, en minimisant la formation de vides pour assurer sa validité.

POINTS CLÉ

- Les fibres végétales présentent des caractéristiques propices au renforcement de composites, mais leur utilisation nécessite de tenir compte de certaines spécificités, comme leur sensibilité à l'humidité.
- La simulation numérique à partir de données expérimentales fiables sur des matériaux maîtrisés a permis de modéliser l'ensemble du procédé.
- Nous avons montré qu'une bonne maîtrise de l'imprégnation nécessite de tenir compte de la structure double échelle des tissus.
- Les effets capillaires, et en particulier de la dynamique du mouillage, doivent être pris en compte pour garantir une bonne santé matière. Tout mène à penser que l'optimisation des procédés passe par un contrôle de la vitesse d'imprégnation, et qu'il est possible de tirer profit des forces capillaires pour améliorer leur efficacité énergétique.

ANNEXES

dim D	D	D - 1	D - 2	D - 3
R³	$V_V = N_P$	$S_V = 4N_L$	$L_V = 2\pi N_A$	N_V
R²	$A_A = N_P$	$L_A = \pi N_L$	N_A	
R¹	$L_L = N_P$	N_L		
R⁰	N_P			

Tableau A.1 – Relations stéréologiques permettant de relier des informations volumiques V , surfaciques A , linéiques L ou ponctuelles P [180].

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PEG

M_n	$\rho = b - aT$		$\gamma = c - dT$		$\eta = Ae^{B/[R(T+T_0)]}$	
	a	b	c	d	A	B
g/mol	mg/cm ³ /K	g/cm ³	mN/m	μN/m/K	Pa · s	kJ/mol
1450	0.76	1.138	46.9	79	6.05×10^{-6}	26.74
3350	0.76	1.140	47.1	79	9.29×10^{-6}	28.32
6000	0.76	1.140	46.8	68	4.12×10^{-5}	28.17
10 000	1.01	1.162	48.5	71	1.43×10^{-4}	28.78
20 000	1.24	1.205	51.1	77	1.53×10^{-3}	28.65

Tableau B.1 – Propriétés physiques des PEG en fonction de la température T , en °C.
Ici $T_0 = 273.15$ K.

M_n	ρ	γ	η	θ_e	v_m
g/mol	g/cm ³	mN/m	Pa · s	°	nm ³
1450	1.073	40.3	0.06	49.0	2.24
2000	1.075	40.4	0.09	52.1	3.09
3350	1.076	40.6	0.17	50.4	5.17
4000	1.076	40.6	0.21	49.1	6.17
6000	1.075	41.1	0.69	51.3	9.27
8000	1.077	42.1	1.40	53.6	12.3
10 000	1.079	42.6	2.97	53.0	15.4
12 000	1.082	43.6	6.68	54.4	18.4
20 000	1.110	44.5	30.5	55.0	29.9

Tableau B.2 – Propriétés physiques des PEG à 75 °C et 100 s⁻¹ pour la viscosité.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ABABOU, R. *Capillary Flows in Heterogeneous and Random Porous Media*. T. 1. Londres : Wiley et ISTE, 2018. 402 p. ISBN : 978-1-84821-528-3 (cité. p. 213).
- [2] ABDUL GHAFOUR, T., COLMARS, J. et BOISSE, P., « The importance of taking into account behavior irreversibilities when simulating the forming of textile composite reinforcements ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 127, 2019, p. 105641. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2019.105641](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105641). (URL) (cité. p. 53).
- [3] ALRATROUT, A., BLUNT, M. J. et BIJELJIC, B., « Spatial Correlation of Contact Angle and Curvature in Pore-Space Images ». *Water Resources Research* 54.9, 2018, p. 6133-6152. ISSN : 1944-7973. DOI : <https://doi.org/10.1029/2017WR022124>. (URL) (cité. p. 219).
- [4] ALIREZA, M. K. « Parametric Study of Liquid Contact Line Dynamics : Adhesion vs. Hydrodynamics ». Thèse de doctorat. UCLA, 2015. (URL) (cité. p. 155, 159).
- [5] ALIREZA, M. K. et KAVEHPOUR, H. P., « Effect of viscous force on dynamic contact angle measurement using Wilhelmy plate method ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 548, 2018, p. 54-60. ISSN : 0927-7757. DOI : [10.1016/j.colsurfa.2018.03.058](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.058). (URL) (cité. p. 147-149).
- [6] ALIX, S. « Effets de traitements enzymatiques et chimiques sur les propriétés des fibres de lin : Application à l'élaboration de matériaux composites ». Thèse de doctorat. France : Université de Rouen, 2009. 212 p. (cité. p. 22).
- [7] ALLEN, M. P. *Introduction to Molecular Dynamics Simulation*. NIC series 23. Jülich : John von Neumann Institute for Computing, 2004. 1 p. ISBN : 978-3-00-012641-3 (cité. p. 137).
- [8] ALLEN, R. et SUN, S., « Computing and Comparing Effective Properties for Flow and Transport in Computer-Generated Porous Media ». *Geofluids* 2017, 2017. Sous la dir. de Todesco, M., p. 4517259. ISSN : 1468-8115. DOI : [10.1155/2017/4517259](https://doi.org/10.1155/2017/4517259). (URL) (cité. p. 81).
- [9] ANDREOTTI, B. et SNOEIJER, J. H., « Statics and Dynamics of Soft Wetting ». *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2019. ISSN : 0066-4189. DOI : [10.1146/annurev-fluid-010719-060147](https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010719-060147). (URL) (cité. p. 112).
- [10] ANDRIAMANANJARA, K. « Modélisation numérique des procédés LCM à l'échelle des milieux homogènes équivalents en cours de déformation – intégration de la pression capillaire lors de l'infusion et équilibrage post-infusion ». Thèse de doctorat. Lyon, 2019. (URL) (cité. p. 84).
- [11] ARBTER, R. ET AL., « Experimental determination of the permeability of textiles : A benchmark exercise ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 42.9, 2011, p. 1157-1168. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2011.04.021](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.04.021). (URL) (cité. p. 80).
- [12] AUCHER, J. « Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable ». Thèse de doctorat. INSA de Rouen, 2009. (URL) (cité. p. 5).

- [13] BABCHIN, A. J., BENTSEN, R., FAYBISHENKO, B. et GEILIKMAN, M. B., « On the capillary pressure function in porous media based on relative permeabilities of two immiscible fluids : Application of capillary bundle models and validation using experimental data ». *Advances in Colloid and Interface Science*. Clayton Radke Festschrift 233, 2016, p. 176-185. ISSN : 0001-8686. DOI : [10.1016/j.cis.2015.07.001](https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.001). (URL) (cité. p. 213).
- [14] BABCHIN, A. J. et FAYBISHENKO, B., « On the capillary pressure function in porous media based on relative permeabilities of two immiscible fluids ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 462, 2014, p. 225-230. ISSN : 0927-7757. DOI : [10.1016/j.colsurfa.2014.09.005](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.09.005). (URL) (cité. p. 213, 214).
- [15] BADEL, P., VIDAL-SALLÉ, E., MAIRE, E. et BOISSE, P., « Simulation and tomography analysis of textile composite reinforcement deformation at the mesoscopic scale ». *Composites Science and Technology*. Deformation and Fracture of Composites : Analytical, Numerical and Experimental Techniques, with regular papers 68.12, 2008, p. 2433-2440. ISSN : 0266-3538. DOI : [10.1016/j.compscitech.2008.04.038](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.04.038). (URL) (cité. p. 54, 55).
- [16] BADEL, P. « Analyse mésoscopique du comportement mécanique des renforts tissés de composites utilisant la tomographie aux rayons X ». Lyon, INSA, 2008. (URL) (cité. p. 54).
- [17] BADEL, P., VIDAL-SALLÉ, E. et BOISSE, P., « Large deformation analysis of fibrous materials using rate constitutive equations ». *Computers & Structures* 86.11, 2008, p. 1164-1175. ISSN : 0045-7949. DOI : [10.1016/j.compstruc.2008.01.009](https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2008.01.009). (URL) (cité. p. 54).
- [18] BALEY, C., « Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 33.7, 2002, p. 939-948. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/S1359-835X\(02\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00040-4). (URL) (cité. p. 19).
- [19] BALEY, C. « Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres de lin ». HDR. Lorient : Université de Bretagne Sud, 2003. 360 p. Google Books : [y3GT0wAACAAJ](https://books.google.fr/books?id=y3GT0wAACAAJ) (cité. p. 19).
- [20] BALEY, C. ET AL., « Specific features of flax fibres used to manufacture composite materials ». *International Journal of Material Forming*, 2018. DOI : <https://doi.org/10.1007/s12289-018-1455-y> (cité. p. 24).
- [21] BARBULÉE, A. « Compréhension des effets du défibrage sur la morphologie, les propriétés et le comportement mécanique des faisceaux de fibres de lin. Etude d'un composite dérivé lin/époxyde. » Thèse de doctorat. Université de Caen Basse-Normandie, 2015. 226 p. (URL) (cité. p. 9, 16-20, 22, 23, 33, 41, 59).
- [22] BATCH, G. L. et CUMISKEY, S. « Multilayer compaction and flow in composites processing ». Dans : *45th Annual conference, American Composites Manufacturers Association*. 1990 (cité. p. 31).
- [23] BEAR, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Courier Corporation, 1972. 396 p. ISBN : 978-0-486-65675-5. Google Books : [lurrm1FGhTEC](https://books.google.fr/books?id=lurrm1FGhTEC) (cité. p. 80, 81, 87, 213).
- [24] BEAVERS, G. S. et JOSEPH, D. D., « Boundary conditions at a naturally permeable wall ». *Journal of Fluid Mechanics* 30.1, 1967, p. 197-207. ISSN : 1469-7645, 0022-1120. DOI : [10.1017/S0022112067001375](https://doi.org/10.1017/S0022112067001375). (URL) (cité. p. 85).
- [25] BELYTSCHKO, T., LIU, W. K. et MORAN, B. *Nonlinear Finite Elements for Continua and Structures*. Chichester : John Wiley & Sons, Ltd., 2000. (URL) (cité. p. 54).
- [26] BELZUNG, M.-E. et CAMILLERI, A. *Le baromètre du lin Européen 2015*. 2015. (URL) (cité. p. 14).

- [27] BEN ABDELWAHED, M. A. « Mécanismes d'imprégnation en milieux fibreux : modélisation et application à la mise en oeuvre des matériaux composites à fibres longues ». Thèse de doctorat. 2011. (URL) (cité. p. 155, 159, 208, 209, 224).
- [28] BERREUR, L., DE MAILLARD, B. et NÖSPERGER, S. *Etude prospective stratégique sur les matériaux composites*. Rapport technique. DiGITIP / SIM, 2002, p. 129 (cité. p. 6).
- [29] BERT, F. *Lin fibre - Culture et transformation*. 2013 (cité. p. 16).
- [30] BESSADOK, A., MARAIS, S., ROUDESLI, S., LIXON, C. et MÉTAYER, M., « Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 39.1, 2008, p. 29-45. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2007.09.007](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.09.007). (URL) (cité. p. 34).
- [31] BICO, J., MARZOLIN, C. et QUÉRÉ, D., « Pearl drops ». *EPL (Europhysics Letters)* 47.2, 1999, p. 220. ISSN : 0295-5075. DOI : [10.1209/epl/i1999-00548-y](https://doi.org/10.1209/epl/i1999-00548-y). (URL) (cité. p. 113).
- [32] BICO, J. « Mécanismes d'imprégnation : surfaces texturées, bigouttes, poreux ». Thèse de doctorat. Paris 6, 2000. (URL) (cité. p. 209, 224).
- [33] BILLINGHAM, J., « On a model for the motion of a contact line on a smooth solid surface ». *European Journal of Applied Mathematics* 17.3, 2006, p. 347-382. ISSN : 1469-4425, 0956-7925. DOI : [10.1017/S0956792506006589](https://doi.org/10.1017/S0956792506006589). (URL) (cité. p. 199).
- [34] BINETRUY, C., HILAIRE, B. et PABIOT, J., « Tow Impregnation Model and Void Formation Mechanisms during RTM ». *Journal of Composite Materials* 32.3, 1998, p. 223-245. ISSN : 0021-9983. DOI : [10.1177/002199839803200302](https://doi.org/10.1177/002199839803200302). (URL) (cité. p. 224).
- [35] BINÉTRUY, C., HILAIRE, B. et PABIOT, J., « The interactions between flows occurring inside and outside fabric tows during rtm ». *Composites Science and Technology* 57.5, 1997, p. 587-596. ISSN : 0266-3538. DOI : [10.1016/S0266-3538\(97\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(97)00019-5). (URL) (cité. p. 224).
- [36] BIZET, L. « Analyse d'un renfort à fibres pour matériau composite. Microstructure et perméabilité. » Thèse de doctorat. Université du Havre, 2004. 230 p. (cité. p. 44-46, 49, 50, 71, 73, 74, 81, 86, 88, 90, 99, 101).
- [37] BLAKE, T. D. « Dynamic Contact Angles and Wetting Kinetics ». Dans : *Wettability*. Taylor & Francis. Surfactant Science series 49. John C. Berg, 1993, p. 251-309. (URL) (cité. p. 124).
- [38] BLAKE, T. D., BRACKE, M. et SHIKHMURZAEV, Y. D., « Experimental evidence of nonlocal hydrodynamic influence on the dynamic contact angle ». *Physics of Fluids* 11.8, 1999, p. 1995-2007. ISSN : 1070-6631. DOI : [10.1063/1.870063](https://doi.org/10.1063/1.870063). (URL) (cité. p. 132).
- [39] BLAKE, T. D et DE CONINCK, J, « The influence of solid-liquid interactions on dynamic wetting ». *Advances in Colloid and Interface Science*. A Collection of Papers in Honour of Nikolay Churaev on the Occasion of his 80th Birthday 96.1, 2002, p. 21-36. ISSN : 0001-8686. DOI : [10.1016/S0001-8686\(01\)00073-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00073-2). (URL) (cité. p. 124, 129).
- [40] BLAKE, T. D et HAYNES, J. M, « Kinetics of liquid-liquid displacement ». *Journal of Colloid and Interface Science* 30.3, 1969, p. 421-423. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(69\)90411-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90411-1). (URL) (cité. p. 117, 122).
- [41] BLAKE, T. D. et SHIKHMURZAEV, Y. D., « Dynamic Wetting by Liquids of Different Viscosity ». *Journal of Colloid and Interface Science* 253.1, 2002, p. 196-202. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1006/jcis.2002.8513](https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8513). (URL) (cité. p. 133, 155, 159, 162, 163, 199).
- [42] BLAKE, T. D., « The physics of moving wetting lines ». *Journal of Colloid and Interface Science* 299.1, 2006, p. 1-13. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/j.jcis.2006.03.051](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.051). (URL) (cité. p. 129).

- [43] BLAKE, T. D., FERNANDEZ-TOLEDANO, J.-C., DOYEN, G. et DE CONINCK, J., « Forced wetting and hydrodynamic assist ». *Physics of Fluids* 27.11, 2015, p. 112101. ISSN : 1070-6631. DOI : [10.1063/1.4934703](https://doi.org/10.1063/1.4934703). (URL) (cité. p. 168).
- [44] BODAGHI, M., LOMOV, S. V., SIMACEK, P., CORREIA, N. C. et ADVANI, S. G., « On the variability of permeability induced by reinforcement distortions and dual scale flow in liquid composite moulding : A review ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 120, 2019, p. 188-210. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2019.03.004](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.03.004). (URL) (cité. p. 11, 80, 81).
- [45] BOELENS, A. M. P. et DE PABLO, J. J., « Generalised Navier boundary condition for a volume of fluid approach using a finite-volume method ». *Physics of Fluids* 31.2, 2018, p. 021203. ISSN : 1070-6631. DOI : [10.1063/1.5055036](https://doi.org/10.1063/1.5055036). (URL) (cité. p. 135).
- [46] BOISSE, P. *Composite Reinforcements for Optimum Performance*. Woodhead Publishing. P. Boisse, 2011. 705 p. ISBN : 978-0-85709-371-4. Google Books : [d3twAgAAQBAJ](https://books.google.com/books?id=d3twAgAAQBAJ) (cité. p. 44).
- [47] BOISSE, P., GASSER, A., HAGEGE, B. et BILLOET, J.-L., « Analysis of the mechanical behavior of woven fibrous material using virtual tests at the unit cell level ». *Journal of Materials Science* 40.22, 2005, p. 5955-5962. ISSN : 1573-4803. DOI : [10.1007/s10853-005-5069-7](https://doi.org/10.1007/s10853-005-5069-7). (URL) (cité. p. 55).
- [48] BONN, D., EGGERS, J., INDEKEU, J., MEUNIER, J. et ROLLEY, E., « Wetting and spreading ». *Reviews of modern physics* 81.2, 2009, p. 739. (URL) (cité. p. 115, 118).
- [49] BOTHE, D., « Reflections on the article “Moving contact lines and dynamic contact angles : a ‘litmus test’ for mathematical models and some new challenges” by Yulii D. Shikhmurzaev ». *The European Physical Journal Special Topics* 229.10, 2020, p. 1979-1987. ISSN : 1951-6401. DOI : [10.1140/epjst/e2020-000149-6](https://doi.org/10.1140/epjst/e2020-000149-6). (URL) (cité. p. 204).
- [50] BOTHE, D. et PRÜSS, J., « On the Interface Formation Model for Dynamic Triple Lines », 2015. arXiv : [1504.04758](https://arxiv.org/abs/1504.04758) [physics]. (URL) (cité. p. 129).
- [51] BOURMAUD, A., MORVAN, C. et BALEY, C., « Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber ». *Industrial Crops and Products* 32.3, 2010, p. 662-667. ISSN : 0926-6690. DOI : [10.1016/j.indcrop.2010.08.002](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.08.002). (URL) (cité. p. 19, 20).
- [52] BRACKBILL, J. U, KOTHE, D. B et ZEMACH, C, « A continuum method for modeling surface tension ». *Journal of Computational Physics* 100.2, 1992, p. 335-354. ISSN : 0021-9991. DOI : [10.1016/0021-9991\(92\)90240-Y](https://doi.org/10.1016/0021-9991(92)90240-Y). (URL) (cité. p. 135).
- [53] BRÉARD, J. « Modélisation de la perméabilité/compressibilité des renforts fibreux et contrôle de la santé matière lors de la mise en forme des matériaux composites ». HDR. Université du Havre, 2004. 131 p. (cité. p. 12, 53, 81).
- [54] BRÉARD, J., HENZEL, Y., TROCHU, F. et GAUVIN, R., « Analysis of dynamic flows through porous media. Part I : Comparison between saturated and unsaturated flows in fibrous reinforcements ». *Polymer Composites* 24.3, 2003, p. 391-408. ISSN : 1548-0569. DOI : [10.1002/pc.10038](https://doi.org/10.1002/pc.10038). (URL) (cité. p. 213, 215).
- [55] BRÉARD, J., SAOUAB, A. et BOUQUET, G., « Numerical simulation of void formation in LCM ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*. ICMAC 2001 - International Conference for Manufacturing of Advanced Composites 34.6, 2003, p. 517-523. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/S1359-835X\(03\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00055-1). (URL) (cité. p. 215).
- [56] BROCHARD-WYART, F. et DE GENNES, P. G., « Dynamics of partial wetting ». *Advances in Colloid and Interface Science* 39, 1992, p. 1-11. ISSN : 0001-8686. DOI : [10.1016/0001-8686\(92\)80052-Y](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80052-Y). (URL) (cité. p. 126).

- [57] BROOKS, R. H. et COREY, A. T., « Hydraulic properties of porous media ». *Hydrology papers* 3, 1964 (cité. p. 213).
- [58] BRUCHON, J., LIU, Y. et MOULIN, N., « Finite element setting for fluid flow simulations with natural enforcement of the triple junction equilibrium ». *Computers & Fluids* 171, 2018, p. 103-121. ISSN : 0045-7930. DOI : [10.1016/j.compfluid.2018.06.007](https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2018.06.007). (URL) (cité. p. 135).
- [59] BRUSCHKE, M. V. et ADVANI, S. G., « Flow of generalized Newtonian fluids across a periodic array of cylinders ». *Journal of Rheology* 37.3, 1993, p. 479-498. ISSN : 0148-6055. DOI : [10.1122/1.550455](https://doi.org/10.1122/1.550455). (URL) (cité. p. 82).
- [60] BUSSMANN, M., KOTHE, D. B. et SICILIAN, J. M. « Modeling High Density Ratio Incompressible Interfacial Flows ». Dans : ASME 2002 Joint U.S.-European Fluids Engineering Division Conference. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2009, p. 707-713. DOI : [10.1115/FEDSM2002-31125](https://doi.org/10.1115/FEDSM2002-31125). (URL) (cité. p. 227).
- [61] CADINOT, S. « Aspects rhéologiques de la compressibilité d'un renfort fibreux pour matériaux composites : études en compression et relaxation ». Thèse de doctorat. Le Havre : Université du Havre, 2002. 216 p. (cité. p. 28, 35, 37, 41).
- [62] CAHN, J. W. et HILLIARD, J. E., « Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy ». *The Journal of Chemical Physics* 28.2, 1958, p. 258-267. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1744102](https://doi.org/10.1063/1.1744102). (URL) (cité. p. 221).
- [63] CAI, J., PERFECT, E., CHENG, C.-L. et HU, X., « Generalized Modeling of Spontaneous Imbibition Based on Hagen–Poiseuille Flow in Tortuous Capillaries with Variably Shaped Apertures ». *Langmuir* 30.18, 2014, p. 5142-5151. ISSN : 0743-7463. DOI : [10.1021/la5007204](https://doi.org/10.1021/la5007204). (URL) (cité. p. 209).
- [64] CAMBAU, T. « Montée capillaire, tubes et grains ». Thèse de doct. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2013. (URL) (cité. p. 209).
- [65] CARMAN, P. C., « Fluid flow through granular beds ». *Transactions, Institution of Chemical Engineers* 15, 1937, p. 150-166. ISSN : 0263-8762. DOI : [10.1016/S0263-8762\(97\)80003-2](https://doi.org/10.1016/S0263-8762(97)80003-2). (URL) (cité. p. 81).
- [66] CASSIE, A. B. D. et BAXTER, S., « Wettability of porous surfaces ». *Transactions of the Faraday society* 40, 1944, p. 546-551 (cité. p. 113).
- [67] CAZAUX, G., BIZET, L., BRÉARD, J., GOMINA, M., SYERKO, E., COMMA-CARDONA, S., BINÉTRUY, C. et ORANGE, G. « Permeability enhancement with different glass fiber quasi-ud structure arrangement for RTM-TP process ». Dans : *20 th International Conference on Composite Materials, "Copenhagen*. 2015 (cité. p. 46).
- [68] CAZAUX, G. « Faisabilité des procédés LCM pour l'élaboration de composites renfort continu à matrice thermoplastique polyamide ». Thèse de doctorat. Le Havre, 2016. (URL) (cité. p. 46, 48, 71, 72, 87, 89, 90, 94, 95, 109, 110, 143).
- [69] CELINO, A. « Contribution à l'étude du comportement hygro-mécanique de fibres végétales ». Thèse de doctorat. Ecole centrale de Nantes, 2013. (URL) (cité. p. 22).
- [70] CELLE, P. « Couplage fluide/milieu poreux en grandes déformations pour la modélisation des procédés d'élaboration par infusion ». Thèse de doctorat dirigée par Drapier, Sylvain Mécanique et ingénierie Saint-Etienne, EMSE 2006. Thèse de doct. 2006. (URL) (cité. p. 53).
- [71] CHARLET, K., JERNOT, J. P., EVE, S., GOMINA, M. et BRÉARD, J., « Multi-scale morphological characterisation of flax : From the stem to the fibrils ». *Carbohydrate Polymers* 82.1, 2010, p. 54-61. ISSN : 0144-8617. DOI : [10.1016/j.carbpol.2010.04.022](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.022). (URL) (cité. p. 18).

- [72] CHARLET, K. « Contribution to the study of flax fibre reinforced unidirectional composites : relationships between the fibre microstructure and its mechanical properties ». Thèse de doctorat. Université de Caen / Basse-Normandie, 2008. (URL) (cité. p. 16, 17, 19).
- [73] CHARMETANT, A. « Approches hyperélastiques pour la modélisation du comportement mécanique de préformes tissées de composites ». Thèse de doctorat. Lyon, INSA, 2011. (URL) (cité. p. 56, 59, 70).
- [74] CHEN, B, CHENG, A. H. D et CHOU, T. W, « A nonlinear compaction model for fibrous preforms ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 32.5, 2001, p. 701-707. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/S1359-835X\(00\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00148-2). (URL) (cité. p. 30).
- [75] CHEN, B. et CHOU, T.-W., « Compaction of woven-fabric preforms in liquid composite molding processes : single-layer deformation ». *Composites Science and Technology* 59.10, 1999, p. 1519-1526. (URL) (cité. p. 31).
- [76] CHEN, B. et CHOU, T.-W., « Compaction of woven-fabric preforms : nesting and multi-layer deformation ». *Composites Science and Technology* 60.12, 2000, p. 2223-2231. ISSN : 0266-3538. DOI : [10.1016/S0266-3538\(00\)00017-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00017-8). (URL) (cité. p. 31).
- [77] CHEN, B., LANG, E. J. et CHOU, T.-W. « Compaction behavior of fabric preforms in resin transfer molding process ». Dans : *Proceedings of the 12th international conference on composite materials*. 1999, p. 5-9. (URL) (cité. p. 31).
- [78] CHEN, B., LANG, E. J. et CHOU, T.-W., « Experimental and theoretical studies of fabric compaction behavior in resin transfer molding ». *Materials Science and Engineering : A* 317.1, 2001, p. 188-196. ISSN : 0921-5093. DOI : [10.1016/S0921-5093\(01\)01175-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01175-3). (URL) (cité. p. 30, 32).
- [79] CHEN, J.-D. et WADA, N., « Wetting dynamics of the edge of a spreading drop ». *Physical Review Letters* 62.26, 1989, p. 3050-3053. DOI : [10.1103/PhysRevLett.62.3050](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.3050). (URL) (cité. p. 114).
- [80] CHEN, X. et PAPATHANASIOU, T. D., « On the variability of the Kozeny constant for saturated flow across unidirectional disordered fiber arrays ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*. Selected Contributions from the 7th International Conference on Flow Processes in Composite Materials held at University of Delaware, USA 37.6, 2006, p. 836-846. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2005.01.018](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.01.018). (URL) (cité. p. 81).
- [81] CHEVALIER, L. « Prise en compte des effets capillaires dans la modélisation par Éléments Finis et level-set de l'imprégnation dans les milieux fibreux. » Thèse de doctorat. Lyon, 2019. (URL) (cité. p. 135).
- [82] CHEVALIER, L., BRUCHON, J., MOULIN, N., LIOTIER, P.-J. et DRAPIER, S., « Accounting for local capillary effects in two-phase flows with relaxed surface tension formulation in enriched finite elements ». *Comptes Rendus Mécanique*. Computational modeling of material forming processes Simulation numérique des procédés de mise en forme 346.8, 2018, p. 617-633. ISSN : 1631-0721. DOI : [10.1016/j.crme.2018.06.008](https://doi.org/10.1016/j.crme.2018.06.008). (URL) (cité. p. 135).
- [83] CHUDOBA, R., VOŘECHOVSKÝ, M., ECKERS, V. et GRIES, T., « Effect of Twist, Fineness, Loading Rate and Length on Tensile Behavior of Multifilament Yarns (A Multivariate Study) ». *Textile Research Journal* 77.11, 2007, p. 880-891. ISSN : 0040-5175. DOI : [10.1177/0040517507081280](https://doi.org/10.1177/0040517507081280). (URL) (cité. p. 57).

- [84] COHEN, C. « Mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères souples ». Thèse de doctorat. Paris 11, 2011. ([URL](#)) (cité. p. 116).
- [85] COMAS-CARDONA, S. « Modélisation, simulation et contrôle du couplage hydro-mécanique pour le moulage de composites ». Thèse de doctorat. Lille 1, 2005. ([URL](#)) (cité. p. 216).
- [86] COSTER, M. et CHERMANT, J.-L. *Précis d'analyse d'images*. Paris : Éd. du CNRS, 1985. ISBN : 2-222-03686-0 (cité. p. 45).
- [87] COX, R. G., « The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow ». *Journal of Fluid Mechanics* 168, 1986, p. 169-194. ISSN : 1469-7645, 0022-1120. DOI : [10.1017/S0022112086000332](#). ([URL](#)) (cité. p. 118, 120, 173).
- [88] DARCY, H. P. G. *Les Fontaines publiques de la ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau, etc.* Paris : Victor Dalmont, 1856. 647 p. (cité. p. 80).
- [89] DE CONINCK, J. et BLAKE, T., « Wetting and Molecular Dynamics Simulations of Simple Liquids ». *Annual Review of Materials Research* 38.1, 2008, p. 1-22. ISSN : 1531-7331. DOI : [10.1146/annurev.matsci.38.060407.130339](#). ([URL](#)) (cité. p. 137).
- [90] DE GENNES, P.-G., BROCHARD-WYART, F. et QUÉRÉ, D. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris : Belin, 2015 (cité. p. 109, 118).
- [91] DE RUIJTER, M. J., DE CONINCK, J. et OSHANIN, G., « Droplet Spreading : Partial Wetting Regime Revisited ». *Langmuir* 15.6, 1999, p. 2209-2216. ISSN : 0743-7463. DOI : [10.1021/la971301y](#). ([URL](#)) (cité. p. 128, 134).
- [92] DEGANELLO, D., CROFT, T. N., WILLIAMS, A. J., LUBANSKY, A. S., GETHIN, D. T. et CLAYPOLE, T. C., « Numerical simulation of dynamic contact angle using a force based formulation ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. Papers Presented at the University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics Meeting on Rheometry, 29-31 March 2010, Lake Vyrnwy, Wales 166.16, 2011, p. 900-907. ISSN : 0377-0257. DOI : [10.1016/j.jnnfm.2011.04.008](#). ([URL](#)) (cité. p. 129).
- [93] DELANNOY, J. « Les surprises de la montée capillaire ». Thèse de doctorat. Sorbonne université, 2019. ([URL](#)) (cité. p. 209).
- [94] DESTAING, F. « Contribution à l'étude du comportement mécanique de matériaux composites biosourcés lin/PA11 élaborés par thermocompression ». Thèse de doctorat. Caen, 2012. ([URL](#)) (cité. p. 19, 20).
- [95] DICKER, M. P. M., DUCKWORTH, P. F., BAKER, A. B., FRANCOIS, G., HAZZARD, M. K. et WEAVER, P. M., « Green composites : A review of material attributes and complementary applications ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 56, 2014, p. 280-289. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2013.10.014](#). ([URL](#)) (cité. p. 9).
- [96] DOBBERSCHÜTZ, S., « Effective Behavior of a Free Fluid in Contact with a Flow in a Curved Porous Medium ». *SIAM Journal on Applied Mathematics* 75.3, 2015, p. 953-977. ISSN : 0036-1399. DOI : [10.1137/140985172](#). ([URL](#)) (cité. p. 85).
- [97] DONG, S., « On imposing dynamic contact-angle boundary conditions for wall-bounded liquid-gas flows ». *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 247, Supplement C 2012, p. 179-200. ISSN : 0045-7825. DOI : [10.1016/j.cma.2012.07.023](#). ([URL](#)) (cité. p. 135).
- [98] DUNLOP, J. I., « On the compression characteristics of fibre masses », 1983. ([URL](#)) (cité. p. 31).

- [99] DUPRÉ, A. et DUPRÉ, P., « Théorie mécanique de la chaleur ». *Lilliad - Université de Lille - Sciences et technologies*, 1869. (URL) (cité. p. 111).
- [100] DURVILLE, D., « Modélisation par éléments finis du comportement mécanique de structures textiles : de la fibre au tissu ». *Revue Européenne des Éléments Finis* 11.2-4, 2002, p. 463-477. ISSN : 1250-6559. DOI : [10.3166/reef.11.463-477](https://doi.org/10.3166/reef.11.463-477). (URL) (cité. p. 54).
- [101] DURVILLE, D. « Finite element simulation of textile materials at mesoscopic scale ». Dans : *Finite element modelling of textiles ans textile composites*. Saint-Petersbourg, Russia, 2007, CDROM. (URL) (cité. p. 54).
- [102] DUSSAN V., E. B. et DAVIS, S. H., « On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface ». *Journal of Fluid Mechanics* 65.1, 1974, p. 71-95. ISSN : 1469-7645, 0022-1120. DOI : [10.1017/S0022112074001261](https://doi.org/10.1017/S0022112074001261). (URL) (cité. p. 117).
- [103] DUVIVIER, D., BLAKE, T. D. et DE CONINCK, J., « Toward a Predictive Theory of Wetting Dynamics ». *Langmuir* 29.32, 2013, p. 10132-10140. ISSN : 0743-7463, 1520-5827. DOI : [10.1021/la4017917](https://doi.org/10.1021/la4017917). (URL) (cité. p. 122, 125, 162, 168).
- [104] ELLISON, A. H. et TEJADA, S. B., « Dynamic liquid/solid contact angles and films on contaminated mercury Final report », 1968 (cité. p. 155, 159).
- [105] EÖTVÖS, R., « Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen ». *Annalen der Physik* 263.3, 1886, p. 448-459. ISSN : 1521-3889. DOI : [10.1002/andp.18862630309](https://doi.org/10.1002/andp.18862630309). (URL) (cité. p. 109).
- [106] FERMIGIER, M. et JENFFER, P., « An experimental investigation of the dynamic contact angle in liquid-liquid systems ». *Journal of Colloid and Interface Science* 146.1, 1991, p. 226-241. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(91\)90020-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90020-9). (URL) (cité. p. 127).
- [107] FERMON, V., « La situation se tend pour le lin fibre ». *L'Action Agricole Picarde*, 2020. (URL) (cité. p. 15).
- [108] FETTERS, L. J., LOHSE, D. J. et COLBY, R. H. « Chain Dimensions and Entanglement Spacings ». Dans : *Physical Properties of Polymers Handbook*. Sous la dir. de Mark, J. E. New York, NY : Springer New York, 2007, p. 447-454. ISBN : 978-0-387-69002-5. DOI : [10.1007/978-0-387-69002-5_25](https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_25). (URL) (cité. p. 139).
- [109] FLORIMOND, C. « Contributions à la modélisation mécanique du comportement de mèches de renforts tissés à l'aide d'un schéma éléments finis implicite ». Thèse de doct. INSA de Lyon, 2013. (URL) (cité. p. 54).
- [110] FOWKES, F. M. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. American Chemical Society. T. 43. Washington : Frederick M. Fowkes, 1964. ISBN : 978-0-8412-0044-9. DOI : [10.1021/ba-1964-0043](https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043). (URL) (cité. p. 117).
- [111] FRIES, N. et DREYER, M., « The transition from inertial to viscous flow in capillary rise ». *Journal of Colloid and Interface Science* 327.1, 2008, p. 125-128. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/j.jcis.2008.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.018). (URL) (cité. p. 208).
- [112] FRIZ, G., « Uber den dynamischen Randwinkel im Fall der vollständigen Benetzung ». *Zeitschrift für Angewandte Physik* 19.4, 1965, p. 374 (cité. p. 117, 118).
- [113] GASSAN, J. et BLEDZKI, A. K., « Thermal degradation of flax and jute fibers ». *Journal of Applied Polymer Science* 82.6, 2001, p. 1417-1422. ISSN : 1097-4628. DOI : [10.1002/app.1979](https://doi.org/10.1002/app.1979). (URL) (cité. p. 19).
- [114] GAUBERTI, C., « La Normandie leader mondial de la production de lin : on vous explique tout ». *France 3 Normandie*, 2019. (URL) (cité. p. 14).

- [115] GAUVIN, R. et CHIBANI, M. « Modelization of the clamping force and mold filling in resin transfer molding ». Dans : *Proceedings–Technical Sessions of the 43rd Annual Conference, Composites Institute*. 1988, p. 1-5 (cité. p. 29).
- [116] GAUVIN, R., CLERK, P., LEMENN, Y. et TROCHU, F., « Compaction and creep behavior of glass reinforcement for liquid composites molding ». *Advanced Composites X*, 1994, p. 357-367 (cité. p. 29).
- [117] GEBART, B., « Permeability of Unidirectional Reinforcements for RTM ». *Journal of Composite Materials* 26.8, 1992, p. 1100-1133. ISSN : 0021-9983. DOI : [10.1177/002199839202600802](https://doi.org/10.1177/002199839202600802). (URL) (cité. p. 82).
- [118] GEOFFRE, A., WIELHORSKI, Y., MOULIN, N., BRUCHON, J., DRAPIER, S. et LIOTIER, P.-J., « Influence of intra-yarn flows on whole 3D woven fabric numerical permeability : from Stokes to Stokes-Darcy simulations ». *International Journal of Multiphase Flow* 129, 2020, p. 103349. ISSN : 0301-9322. DOI : [10.1016/j.ijmultiphaseflow.2020.103349](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2020.103349). (URL) (cité. p. 85, 93).
- [119] GERBEAU, J.-F. et LELIÈVRE, T. *Generalized Navier Boundary Condition and Geometric Conservation Law for surface tension*. report. 2008, p. 32. (URL) (cité. p. 135).
- [120] GUÉROULT, S. « Analyse expérimentale de la saturation des milieux fibreux à double échelle de pores : application à la mise en oeuvre des matériaux composites par procédé RTM ». Thèse de doctorat. Le Havre, 2012. (URL) (cité. p. 211, 214-216, 219, 220, 225).
- [121] GUILLAUMENT, R., VINCENT, S. et CALTAGIRONE, J.-P., « An original algorithm for VOF based method to handle wetting effect in multiphase flow simulation ». *Mechanics Research Communications* 63, 2015, p. 26-32. ISSN : 0093-6413. DOI : [10.1016/j.mechrescom.2014.11.002](https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2014.11.002). (URL) (cité. p. 135).
- [122] GURIT. *Guide to Composites*. 2019. (URL) (cité. p. 9).
- [123] GUTOWSKI, T. G., « Resin Flow/Fiber Deformation Model for Composites ». *SAMPE Q.; (United States)* 16 :4, 1985. (URL) (cité. p. 31).
- [124] GUTOWSKI, T. G., CAI, Z., BAUER, S., BOUCHER, D., KINGERY, J. et WINEMAN, S., « Consolidation experiments for laminate composites ». *Journal of Composite Materials* 21.7, 1987, p. 650-669. (URL) (cité. p. 31).
- [125] GUTOWSKI, T. G., MORIGAKI, T. et ZHONG CAI, « The Consolidation of Laminate Composites ». *Journal of Composite Materials* 21.2, 1987, p. 172-188. ISSN : 0021-9983. DOI : [10.1177/002199838702100207](https://doi.org/10.1177/002199838702100207). (URL) (cité. p. 31, 82).
- [126] HAGÈGE, B., BOISSE, P. et BILLOËT, J.-L., « Finite element analyses of knitted composite reinforcement at large strain ». *Revue Européenne des Eléments Finis* 14.6-7, 2005, p. 767-776. DOI : [10.3166/reef.14.767-776](https://doi.org/10.3166/reef.14.767-776). (URL) (cité. p. 54).
- [127] HASSANIZADEH, S. M., CELIA, M. A. et DAHLE, H. K., « Dynamic Effect in the Capillary Pressure–Saturation Relationship and its Impacts on Unsaturated Flow ». *Vadose Zone Journal* 1.1, 2002, p. 38-57. ISSN : 1539-1663. DOI : [10.2136/vzj2002.3800](https://doi.org/10.2136/vzj2002.3800). (URL) (cité. p. 213).
- [128] HAYES, R. A. et RALSTON, J., « Forced Liquid Movement on Low Energy Surfaces ». *Journal of Colloid and Interface Science* 159.2, 1993, p. 429-438. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1006/jcis.1993.1343](https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1343). (URL) (cité. p. 155, 159).

- [129] HEMMER, J., SAKKALATTY DHARMALINGAM, A., LECTEZ, A.-S., BURTIN, C., COMAS-CARDONA, S., BINETRUY, C. et SAVART, T., « Compaction behaviour of tow at meso-scale : experimental investigations of morphological evolution at dry, lubricated and saturated states ». *MS&E* 406.1, 2018, p. 012020. ISSN : doi :10.1088/1757-899X/406/1/012020. DOI : [10.1088/1757-899X/406/1/012020](https://doi.org/10.1088/1757-899X/406/1/012020). (URL) (cité. p. 44).
- [130] HEMMER, J. « Hydro-mechanical coupling in a deformable dual-scale fibrous reinforcement : from mesoscale characterization and modeling to liquid resin infusion process simulation ». Thèse de doctorat. Ecole centrale de Nantes, 2018. (URL) (cité. p. 67).
- [131] HEMMER, J., BURTIN, C., COMAS-CARDONA, S., BINETRUY, C., SAVART, T. et BABEAU, A., « Unloading during the infusion process : Direct measurement of the dual-scale fibrous microstructure evolution with X-ray computed tomography ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 115, 2018, p. 147-156. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2018.09.013](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.013). (URL) (cité. p. 44).
- [132] HEMMER, J., LECTEZ, A.-S., VERRON, E., LEBRUN, J.-M., BINETRUY, C. et COMAS-CARDONA, S., « Influence of the lateral confinement on the transverse mechanical behavior of tows and quasi-unidirectional fabrics : Experimental and modeling investigations of dry through-thickness compaction ». *Journal of Composite Materials* 54.23, 2020, p. 3261-3274. ISSN : 0021-9983. DOI : [10.1177/0021998320912809](https://doi.org/10.1177/0021998320912809). (URL) (cité. p. 67).
- [133] HIVET, G. et BOISSE, P., « Consistent 3D geometrical model of fabric elementary cell. Application to a meshing preprocessor for 3D finite element analysis ». *Finite Elements in Analysis and Design* 42.1, 2005, p. 25-49. ISSN : 0168-874X. DOI : [10.1016/j.finel.2005.05.001](https://doi.org/10.1016/j.finel.2005.05.001). (URL) (cité. p. 65).
- [134] HOFFMAN, R. L., « A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid—gas systems ». *Journal of Colloid and Interface Science* 50.2, 1975, p. 228-241. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(75\)90225-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90225-8). (URL) (cité. p. 117, 119, 155, 159).
- [135] HUANG, D. M., SENDNER, C., HORINEK, D., NETZ, R. R. et BOCQUET, L., « Water slippage versus contact angle : a quasiuniversal relationship ». *Physical Review Letters* 101.22, 2008, p. 226101. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.101.226101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.226101). pmid : 19113490 (cité. p. 203).
- [136] HUH, C. et SCRIVEN, L. E., « Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line ». *Journal of Colloid and Interface Science* 35.1, 1971, p. 85-101. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(71\)90188-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90188-3). (URL) (cité. p. 118).
- [137] INVERARITY, G., « Dynamic wetting of glass fibre and polymer fibre ». *British Polymer Journal* 1.6, 1969, p. 245-251. ISSN : 1934-256X. DOI : [10.1002/pi.4980010601](https://doi.org/10.1002/pi.4980010601). (URL) (cité. p. 116).
- [138] J NSSON, K. et J NSSON, B. T., « Fluid flow in compressible porous media : I : Steady-state conditions ». *AIChE journal* 38.9, 1992, p. 1340-1348. (URL) (cité. p. 30).
- [139] J NSSON, K. et J NSSON, B. T., « Fluid flow in compressible porous media : II : Dynamic behavior ». *AIChE journal* 38.9, 1992, p. 1349-1356. (URL) (cité. p. 30).
- [140] KATO, K., WAKIMOTO, T., YAMAMOTO, Y. et ITO, T., « Dynamic wetting behavior of a triple-phase contact line in several experimental systems ». *Experimental Thermal and Fluid Science* 60, 2015, p. 354-360. ISSN : 0894-1777. DOI : [10.1016/j.expthermflusci.2014.05.006](https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2014.05.006). (URL) (cité. p. 136).

- [141] KAVEHPOUR, H. P., OVRYN, B. et MCKINLEY, G. H., « Microscopic and Macroscopic Structure of the Precursor Layer in Spreading Viscous Drops ». *Physical Review Letters* 91.19, 2003, p. 196104. DOI : [10.1103/PhysRevLett.91.196104](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.196104). (URL) (cité. p. 114).
- [142] KELLY, P. A. « Part III : Foundations of Continuum Mechanics ». Dans : *Mechanics Lecture Notes : An introduction to Solid Mechanics*. University of Auckland : University of Auckland, 2012, p. 431. (URL) (cité. p. 55).
- [143] KOZENY, J., « Über Kapillare Leitung des Wassers im Boden ». *Sitzungsber Akad. Wiss. Wien* 136, 1927, p. 271-306. (URL) (cité. p. 81).
- [144] KRAFT, D. et FLUGSYSTEME, D. F.-U. V. F. L.-U. R. D. INSTITUT FÜR DYNAMIK DER. *A software package for sequential quadratic programming*. Braunschweig : DFVLR, 1988 (cité. p. 62).
- [145] LAINE, B. « Influence des déformations d'un renfort fibreux sur sa perméabilité : modélisations et expériences ». Thèse de doctorat. Paris, ENSAM, 2008. (URL) (cité. p. 81, 83).
- [146] LAPLACE, P. S. MARQUIS DE. *Supplément à la Théorie de l'action capillaire*. Paris : Courcier, 1807. 94 p. Google Books : [XTUVAAAQAAJ](https://books.google.fr/books?id=XTUVAAAQAAJ) (cité. p. 107, 109).
- [147] LATIL, P., ORGÉAS, L., GEINDREAU, C., DUMONT, P. J. J. et ROSCOAT, S. ROLLAND DU, « Towards the 3D in situ characterisation of deformation micro-mechanisms within a compressed bundle of fibres ». *Composites Science and Technology* 71.4, 2011, p. 480-488. ISSN : 0266-3538. DOI : [10.1016/j.compscitech.2010.12.023](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.12.023). (URL) (cité. p. 32, 52).
- [148] LATIL, P. « Micro-mécanismes de déformation de mèches de fibres saturées ». Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes, 2012 (cité. p. 28, 31, 32, 41, 50).
- [149] LAUGA, E., BRENNER, M. et STONE, H., « Microfluidics : the no-slip boundary condition ». *Springer handbook of experimental fluid mechanics*, 2007, p. 1219-1240 (cité. p. 200).
- [150] LÉBOUCHER, J. « Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses ». Thèse de doctorat. Normandie, 2019. (URL) (cité. p. 14).
- [151] LECLERC, J. S. et RUIZ, E., « Porosity reduction using optimized flow velocity in Resin Transfer Molding ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 39.12, 2008, p. 1859-1868. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2008.09.008](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.09.008). (URL) (cité. p. 212).
- [152] LEE, S. L. et YANG, J. H., « Modeling of Darcy-Forchheimer drag for fluid flow across a bank of circular cylinders ». *International Journal of Heat and Mass Transfer* 40.13, 1997, p. 3149-3155. ISSN : 0017-9310. DOI : [10.1016/S0017-9310\(96\)00347-X](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(96)00347-X). (URL) (cité. p. 82).
- [153] LEFEUVRE, A., BOURMAUD, A., MORVAN, C. et BALEY, C., « Tensile properties of elementary fibres of flax and glass : Analysis of reproducibility and scattering ». *Materials Letters* 130, 2014, p. 289-291. ISSN : 0167-577X. DOI : [10.1016/j.matlet.2014.05.115](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.115). (URL) (cité. p. 9).
- [154] LEGRAND, D. G. et GAINES, G. L., « The molecular weight dependence of polymer surface tension ». *Journal of Colloid and Interface Science*. Papers Presented at the 43rd National Colloid Symposium 31.2, 1969, p. 162-167. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(69\)90322-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90322-1). (URL) (cité. p. 110).
- [155] LENORMAND, R., TOUBOUL, E. et ZARCONE, C., « Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media ». *Journal of Fluid Mechanics* 189, 1988, p. 165-187. ISSN : 1469-7645, 0022-1120. DOI : [10.1017/S0022112088000953](https://doi.org/10.1017/S0022112088000953). (URL) (cité. p. 210).

- [156] LEVERETT, M. C., « Capillary Behavior in Porous Solids ». *Transactions of the AIME* 142.01, 1941, p. 152-169. ISSN : 0081-1696. DOI : [10.2118/941152-G](https://doi.org/10.2118/941152-G). (URL) (cité. p. 213).
- [157] LHERMEROUT, R. « Mouillage de surfaces désordonnées à l'échelle nanométrique ». Thèse de doctorat. Université de recherche Paris Sciences et Lettres, 2016. (URL) (cité. p. 169, 170).
- [158] LI, C. « Numerical simulation of composites forming with 2D and 3D fiber reinforcement by Liquid Resin Infusion ». Thèse de doctorat. ICA : Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2018 (cité. p. 84-86).
- [159] LI, H., SEDEV, R. et RALSTON, J., « Dynamic wetting of a fluoropolymer surface by ionic liquids ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.9, 2011, p. 3952-3959. DOI : [10.1039/C0CP02035D](https://doi.org/10.1039/C0CP02035D). (URL) (cité. p. 162).
- [160] LIANG, Z.-P., WANG, X.-D., DUAN, Y.-Y. et MIN, Q., « Energy-based model for capillary spreading of power-law liquids on a horizontal plane ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 403, 2012, p. 155-163. ISSN : 0927-7757. DOI : [10.1016/j.colsurfa.2012.04.009](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.009). (URL) (cité. p. 170).
- [161] LINDNER-SILWESTER, T. et SCHNEIDER, W., « The moving contact line with weak viscosity effects – an application and evaluation of Shikhmurzaev's model ». *Acta Mechanica* 176.3, 2005, p. 245-258. ISSN : 1619-6937. DOI : [10.1007/s00707-004-0091-4](https://doi.org/10.1007/s00707-004-0091-4). (URL) (cité. p. 129).
- [162] LIPPERT, A. C. « Direct Numerical Simulations of Thermocapillary Driven Motions in Two-phase Flows ». Thèse de doctorat. Darmstadt : Technische Universität, 2016. (URL) (cité. p. 135).
- [163] LOMOV, S. V., HUYSMANS, G., LUO, Y., PARNAS, R. S., PRODRIMOU, A., VERPOEST, I. et PHELAN, F. R., « Textile composites : modelling strategies ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 32.10, 2001, p. 1379-1394. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/S1359-835X\(01\)00038-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00038-0). (URL) (cité. p. 44, 58).
- [164] LOPEZ, E., ABISSET-CHAVANNE, E., LEBEL, F., UPADHYAY, R., COMAS, S., BINETRUY, C. et CHINESTA, F., « Flow modeling of linear and nonlinear fluids in two and three scale fibrous fabrics ». *International Journal of Material Forming* 9.2, 2016, p. 215-227 (cité. p. 95).
- [165] LU, G., WANG, X.-D. et DUAN, Y.-Y., « A Critical Review of Dynamic Wetting by Complex Fluids : From Newtonian Fluids to Non-Newtonian Fluids and Nanofluids ». *Advances in Colloid and Interface Science* 236, 2016, p. 43-62. ISSN : 0001-8686. DOI : [10.1016/j.cis.2016.07.004](https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.07.004). (URL) (cité. p. 118, 129, 170).
- [166] LUCAS, R., « Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten ». *Kolloid-Zeitschrift* 23.1, 1918, p. 15-22. ISSN : 1435-1536. DOI : [10.1007/BF01461107](https://doi.org/10.1007/BF01461107). (URL) (cité. p. 208).
- [167] LUKYANOV, A. V. et SHIKHMURZAEV, Y. D., « Effect of flow field and geometry on the dynamic contact angle ». *Physical Review E* 75.5, 2007, p. 051604. DOI : [10.1103/PhysRevE.75.051604](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.051604). (URL) (cité. p. 116, 129).
- [168] LUKYANOV, A. V. et PRYER, T., « Hydrodynamics of Moving Contact Lines : Macroscopic versus Microscopic ». *Langmuir* 33.34, 2017, p. 8582-8590. ISSN : 0743-7463. DOI : [10.1021/acs.langmuir.7b02409](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02409). (URL) (cité. p. 137).
- [169] LUNDSTRÖM, T. S., STENBERG, R., BERGSTRÖM, R., PARTANEN, H. et BIRKELAND, P. A., « In-plane permeability measurements : a nordic round-robin study ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 31.1, 2000, p. 29-43. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/S1359-835X\(99\)00058-5](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00058-5). (URL) (cité. p. 80).

- [170] MACLEOD, D. B., « On a relation between surface tension and density ». *Transactions of the Faraday Society* 19, July 1923, p. 38-41 (cité. p. 109).
- [171] MÄDER, E., GRUNDKE, K., JACOBASCH, H. J. et WACHINGER, G., « Surface, interphase and composite property relations in fibre-reinforced polymers ». *Composites*. Third International Conference on Interfacial Phenomena in Composite Materials 25.7, 1994, p. 739-744. ISSN : 0010-4361. DOI : [10.1016/0010-4361\(94\)90209-7](https://doi.org/10.1016/0010-4361(94)90209-7). (URL) (cité. p. 107).
- [172] MAJEED, K., JAWAID, M., HASSAN, A., ABU BAKAR, A., ABDUL KHALIL, H. P. S., SALEMA, A. A. et INUWA, I., « Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites ». *Materials & Design* 46, 2013, p. 391-410. ISSN : 0261-3069. DOI : [10.1016/j.matdes.2012.10.044](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.10.044). (URL) (cité. p. 7).
- [173] MARCHAND, A. « Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires ». Thèse de doctorat. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2011. (URL) (cité. p. 112, 114, 118, 172).
- [174] MARCHAND, A., CHAN, T. S., SNOEIJER, J. H. et ANDREOTTI, B., « Air Entrainment by Contact Lines of a Solid Plate Plunged into a Viscous Fluid ». *Physical Review Letters* 108.20, 2012, p. 204501. DOI : [10.1103/PhysRevLett.108.204501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.204501). (URL) (cité. p. 172).
- [175] MARSH, J. A., GAROFF, S. et DUSSAN V., E. B., « Dynamic contact angles and hydrodynamics near a moving contact line ». *Physical Review Letters* 70.18, 1993, p. 2778-2781. DOI : [10.1103/PhysRevLett.70.2778](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.2778). (URL) (cité. p. 114).
- [176] MARTIN, N., DAVIES, P. et BALEY, C., « Comparison of the properties of scutched flax and flax tow for composite material reinforcement ». *Industrial Crops and Products* 61, 2014, p. 284-292. ISSN : 0926-6690. DOI : [10.1016/j.indcrop.2014.07.015](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.015). (URL) (cité. p. 57).
- [177] MASOODI, R. et PILLAI, K., « A general formula for capillary suction-pressure in porous media ». *Journal of Porous Media* 15.8, 2012. ISSN : 1091-028X, 1934-0508. DOI : [10.1615/JPorMedia.v15.i8.60](https://doi.org/10.1615/JPorMedia.v15.i8.60). (URL) (cité. p. 219).
- [178] MATSUDAIRA, M. et QIN, H., « Features and Mechanical Parameters of a Fabric's Compressional Property ». *The Journal of The Textile Institute* 86.3, 1995, p. 476-486. ISSN : 0040-5000. DOI : [10.1080/00405009508658774](https://doi.org/10.1080/00405009508658774). (URL) (cité. p. 29, 30).
- [179] MAY, D, AKTAS, A et YONG, A. « International benchmark exercises on textile permeability and compressibility characterization ». 18th European conference on composite materials (Athènes). 2018 (cité. p. 80).
- [180] MAYHEW, T. M., « Basic stereological relationships for quantitative microscopical anatomy—a simple systematic approach. » *Journal of Anatomy* 129, Pt 1 1979, p. 95-105. ISSN : 0021-8782. PMID : 511775. (URL) (cité. p. 238).
- [181] MICHAUD, V et MORTENSEN, A, « Infiltration processing of fibre reinforced composites : governing phenomena ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 32.8, 2001, p. 981-996. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/S1359-835X\(01\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00015-X). (URL) (cité. p. 215).
- [182] MICHAUD, V., « A Review of Non-saturated Resin Flow in Liquid Composite Moulding processes ». *Transport in Porous Media* 115.3, 2016, p. 581-601. ISSN : 1573-1634. DOI : [10.1007/s11242-016-0629-7](https://doi.org/10.1007/s11242-016-0629-7). (URL) (cité. p. 210).
- [183] MIN, Q., DUAN, Y.-Y., WANG, X.-D., LIANG, Z.-P. et SI, C., « Does macroscopic flow geometry influence wetting dynamic ? » *Journal of Colloid and Interface Science* 362.1, 2011, p. 221-227. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/j.jcis.2011.06.029](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.029). (URL) (cité. p. 155, 159).
- [184] MIRANVILLE, A. « Modèles de champ de phase de type Cahn-Hilliard : modélisation et conditions aux limites » (Grenoble). 2013. (URL) (cité. p. 221).

- [185] MOFFATT, H. K., « Viscous and resistive eddies near a sharp corner ». *Journal of Fluid Mechanics* 18.1, 1964, p. 1-18. ISSN : 1469-7645, 0022-1120. DOI : [10.1017/S0022112064000015](https://doi.org/10.1017/S0022112064000015). (URL) (cité. p. 132).
- [186] MONNIER, J. et WITOMSKI, P., « Analysis of a Local Hydrodynamic Model with Marangoni Effect ». *Journal of Scientific Computing* 21.3, 2004, p. 369-403. ISSN : 1573-7691. DOI : [10.1007/s10915-004-4095-y](https://doi.org/10.1007/s10915-004-4095-y). (URL) (cité. p. 129).
- [187] MONNIER, J. « Modèles numériques directs et inverses d'écoulements de fluides ». thesis. 2007. (URL) (cité. p. 129, 130).
- [188] MOOTHOO, J., ALLAOUI, S., OUAGNE, P. et SOULAT, D., « A study of the tensile behaviour of flax tows and their potential for composite processing ». *Materials & Design* 55, 2014, p. 764-772. ISSN : 0261-3069. DOI : [10.1016/j.matdes.2013.10.048](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.048). (URL) (cité. p. 57, 58).
- [189] MOUSTACAS, H., DURVILLE, D. et WIELHORSKI, Y. « Modélisation et simulation par éléments finis du comportement transverse d'une mèche en fibres de carbone ». Dans : *13e colloque national en calcul des structures*. Giens, Var, France : Université Paris-Saclay, 2017. (URL) (cité. p. 33).
- [190] MUALEM, Y., « A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media ». *Water Resources Research* 12.3, 1976, p. 513-522. ISSN : 1944-7973. DOI : [10.1029/WR012i003p00513](https://doi.org/10.1029/WR012i003p00513). (URL) (cité. p. 213).
- [191] NAOUAR, N., VIDAL-SALLÉ, E., SCHNEIDER, J., MAIRE, E. et BOISSE, P., « Meso-scale FE analyses of textile composite reinforcement deformation based on X-ray computed tomography ». *Composite Structures* 116, 2014, p. 165-176. ISSN : 0263-8223. DOI : [10.1016/j.compstruct.2014.04.026](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.04.026). (URL) (cité. p. 55).
- [192] NAOUAR, N. « Analyse mésoscopique par éléments finis de la déformation de renforts fibreux 2D et 3D à partir de microtomographies X ». Thèse de doctorat. INSA de Lyon, 2015. (URL) (cité. p. 54, 59, 70).
- [193] NASLAIN, R. *Introduction aux matériaux composites*. CNRS, 1985 (cité. p. 5).
- [194] NGAN, C. G. et DUSSAN, E. B., « On the nature of the dynamic contact angle : an experimental study ». *Journal of Fluid Mechanics* 118, 1982, p. 27-40. ISSN : 1469-7645, 0022-1120. DOI : [10.1017/S0022112082000949](https://doi.org/10.1017/S0022112082000949). (URL) (cité. p. 121).
- [195] NGUYEN, Q. T., VIDAL-SALLÉ, E., BOISSE, P., PARK, C. H., SAOUAB, A., BRÉARD, J. et HIVET, G., « Mesoscopic scale analyses of textile composite reinforcement compaction ». *Composites Part B : Engineering* 44.1, 2013, p. 231-241. ISSN : 1359-8368. DOI : [10.1016/j.compositesb.2012.05.028](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.028). (URL) (cité. p. 44).
- [196] NGUYEN, Q. T. « Analyse expérimentale et numérique de la compaction des renforts fibreux : Application pour la perméabilité ». Thèse de doctorat. Lyon, INSA, 2011. (URL) (cité. p. 35, 66-68, 81, 85).
- [197] NOËL, E. « Simulation numérique directe d'écoulements à l'aide d'une méthode de frontière immergée ». Thèse de doctorat. INSA de Rouen, 2012. (URL) (cité. p. 135).
- [198] ODIER, C. « Imbibition forcée en milieu poreux ». Thèse de doctorat. Université de Lyon, 2017. (URL) (cité. p. 210).
- [199] PANERU, M., PRIEST, C., SEDEV, R. et RALSTON, J., « Static and Dynamic Electrowetting of an Ionic Liquid in a Solid/Liquid/Liquid System ». *Journal of the American Chemical Society* 132.24, 2010, p. 8301-8308. ISSN : 0002-7863. DOI : [10.1021/ja9106397](https://doi.org/10.1021/ja9106397). (URL) (cité. p. 123).

- [200] PANFILOVA, I. « Ecoulements diphasiques en milieux poreux : modèle de ménisque ». Thèse de doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2003. (URL) (cité. p. 210).
- [201] PARK, C. H. et LEE, W. I., « Modeling void formation and unsaturated flow in liquid composite molding processes : a survey and review ». *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30.11, 2011, p. 957-977. ISSN : 0731-6844. DOI : [10.1177/0731684411411338](https://doi.org/10.1177/0731684411411338). (URL) (cité. p. 211, 212, 214).
- [202] PARK, G. S. « Transport Principles—Solution, Diffusion and Permeation in Polymer Membranes ». Dans : *Synthetic Membranes : Science, Engineering and Applications*. NATO ASI Series. Springer, Dordrecht, 1986, p. 57-107. ISBN : 978-94-010-8596-0 978-94-009-4712-2. DOI : [10.1007/978-94-009-4712-2_3](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4712-2_3). (URL) (cité. p. 34).
- [203] PARK, S.-J. et JIN, J.-S., « Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of Glass Fibers/Unsaturated Polyester Composites ». *Journal of Colloid and Interface Science* 242.1, 2001, p. 174-179. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1006/jcis.2001.7788](https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7788). (URL) (cité. p. 107).
- [204] PASQUIER, S., QUINTARD, M. et DAVIT, Y., « Modeling two-phase flow of immiscible fluids in porous media : Buckley-Leverett theory with explicit coupling terms ». *Physical Review Fluids* vol. 2, N° 10 2017, pp. 104101/1-104101/19. DOI : [10.1103/PhysRevFluids.2.104101](https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.2.104101). (URL) (cité. p. 213).
- [205] PEITI, C. « Modification des propriétés rhéologiques des polymères branchés par traitement thermomécanique : application aux défauts d'extrusion des PEBD ». Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. (URL) (cité. p. 139, 141).
- [206] PETROV, J. G., RALSTON, J., SCHNEEMILCH, M. et HAYES, R. A., « Dynamics of Partial Wetting and Dewetting in Well-Defined Systems ». *The Journal of Physical Chemistry B* 107.7, 2003, p. 1634-1645. ISSN : 1520-6106. DOI : [10.1021/jp026723h](https://doi.org/10.1021/jp026723h). (URL) (cité. p. 121, 128, 129).
- [207] PETROV, J. G., RALSTON, J., SCHNEEMILCH, M. et HAYES, R. A., « Dynamics of Partial Wetting and Dewetting of an Amorphous Fluoropolymer by Pure Liquids ». *Langmuir* 19.7, 2003, p. 2795-2801. ISSN : 0743-7463. DOI : [10.1021/la026692h](https://doi.org/10.1021/la026692h). (URL) (cité. p. 126).
- [208] PETROV, J. G., SEDEV, R. V. et PETROV, P. G., « Effect of geometry on steady wetting kinetics and critical velocity of film entrainment ». *Advances in Colloid and Interface Science* 38, 1992, p. 41 (cité. p. 121, 123, 164).
- [209] PETROV, P. et PETROV, I., « A combined molecular-hydrodynamic approach to wetting kinetics ». *Langmuir* 8.7, 1992, p. 1762-1767. ISSN : 0743-7463. DOI : [10.1021/la00043a013](https://doi.org/10.1021/la00043a013). (URL) (cité. p. 121, 128).
- [210] PICKERING, K. L., EFENDY, M. G. A. et LE, T. M., « A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*. Special Issue on Biocomposites 83, 2016, p. 98-112. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2015.08.038](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038). (URL) (cité. p. 9).
- [211] PONS, A. « Simulation numérique de la montée capillaire en espace confiné, en vue de l'application à des procédés d'élaboration de matériaux composites par imprégnation non-réactive ou réactive ». Thèse de doctorat. Bordeaux, 2017 (cité. p. 135).
- [212] PREIBISCH, S., SAALFELD, S. et TOMANCAK, P., « Globally optimal stitching of tiled 3D microscopic image acquisitions ». *Bioinformatics* 25.11, 2009, p. 1463-1465. ISSN : 1367-4803. DOI : [10.1093/bioinformatics/btp184](https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btp184). pmid : 19346324. (URL) (cité. p. 47).

- [213] PRIMKULOV, B. K., CHUI, J. Y. Y., PAHLAVAN, A. A., MACMINN, C. W. et JUANES, R., « Characterizing Dissipation in Fluid-Fluid Displacement Using Constant-Rate Spontaneous Imbibition ». *Physical Review Letters* 125.17, 2020, p. 174503. DOI : [10.1103/PhysRevLett.125.174503](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.174503). (URL) (cité. p. 209, 212).
- [214] PRINCEN, H. M., « Capillary phenomena in assemblies of parallel cylinders ». *Journal of Colloid and Interface Science* 30.3, 1969, p. 359-371. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(69\)90403-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90403-2). (URL) (cité. p. 209, 219).
- [215] PRINCEN, H. M., « Capillary phenomena in assemblies of parallel cylinders : III. Liquid Columns between Horizontal Parallel Cylinders ». *Journal of Colloid and Interface Science* 34.2, 1970, p. 171-184. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(70\)90167-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90167-0). (URL) (cité. p. 219).
- [216] PUAH, L. S., SEDEV, R., FORNASIERO, D., RALSTON, J. et BLAKE, T., « Influence of Surface Charge on Wetting Kinetics ». *Langmuir* 26.22, 2010, p. 17218-17224. ISSN : 0743-7463. DOI : [10.1021/la103351t](https://doi.org/10.1021/la103351t). (URL) (cité. p. 161).
- [217] PUAUX, G. « Simulation numérique des écoulements aux échelles microscopique et mésoscopique dans le procédé RTM ». Thèse de doctorat. Mines Paristech, 2011. 223 p. (cité. p. 83).
- [218] PUCCI, M. F., DUCHEMIN, B., GOMINA, M. et BRÉARD, J., « Temperature effect on dynamic wetting of cellulosic substrates by molten polymers for composite processing ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 114, 2018, p. 307-315. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2018.08.031](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.08.031). (URL) (cité. p. 138, 139, 145, 146, 155-157, 164).
- [219] PUCCI, M. F., DUCHEMIN, B., GOMINA, M. et BRÉARD, J., « Dynamic Wetting of Molten Polymers on Cellulosic Substrates : Model Prediction for Total and Partial Wetting ». *Frontiers in Materials* 7, 2020. ISSN : 2296-8016. DOI : [10.3389/fmats.2020.00143](https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00143). (URL) (cité. p. 164).
- [220] PUKÁNSZKY, B., FEKETE, E. et TÜDÓS, F., « Surface tension and mechanical properties in polyolefin composites ». *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* 28.1, 1989, p. 165-186. ISSN : 1521-3900. DOI : [10.1002/masy.19890280112](https://doi.org/10.1002/masy.19890280112). (URL) (cité. p. 107).
- [221] QIAN, T., WANG, X.-P. et SHENG, P., « Generalized Navier Boundary Condition for the Moving Contact Line ». *Communications in Mathematical Sciences* 1.2, 2003, p. 333-341. ISSN : 1539-6746, 1945-0796. (URL) (cité. p. 137).
- [222] QIAN, T., WANG, X.-P. et SHENG, P., « Molecular scale contact line hydrodynamics of immiscible flows ». *Physical Review E* 68.1, 2003, p. 016306. DOI : [10.1103/PhysRevE.68.016306](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.016306). (URL) (cité. p. 137).
- [223] QUÉRÉ, D., « Wetting and Roughness ». *Annual Review of Materials Research* 38.1, 2008, p. 71-99. ISSN : 1531-7331. DOI : [10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434). (URL) (cité. p. 112).
- [224] RAMÉ, E., « The Interpretation of Dynamic Contact Angles Measured by the Wilhelmy Plate Method ». *Journal of Colloid and Interface Science* 185.1, 1997, p. 245-251. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1006/jcis.1996.4589](https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4589). (URL) (cité. p. 147-149).
- [225] RAY, S., SEDEV, R., PRIEST, C. et RALSTON, J., « Influence of the Work of Adhesion on the Dynamic Wetting of Chemically Heterogeneous Surfaces ». *Langmuir* 24.22, 2008, p. 13007-13012. ISSN : 0743-7463. DOI : [10.1021/la802264d](https://doi.org/10.1021/la802264d). (URL) (cité. p. 161).
- [226] RE, C. « Composites à fibres longues de lin : évaluation des procédés par infiltration ». Thèse de doctorat. Université du Havre, 2012 (cité. p. 71, 219, 220).

- [227] REN, W. et E, W., « Boundary conditions for the moving contact line problem ». *Physics of Fluids* 19.2, 2007, p. 022101. ISSN : 1070-6631. DOI : [10.1063/1.2646754](https://doi.org/10.1063/1.2646754). (URL) (cité. p. 136).
- [228] REUX, F., « Overview of the global composite market ». *JEC Composites Magazine* 1.127, 2019 (cité. p. 6, 8, 12).
- [229] ROUCH, M. « Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin ». Thèse de doctorat. Normandie, 2018. (URL) (cité. p. 20, 22, 23, 34, 39, 40).
- [230] SAFFMAN, P. G., « On the Boundary Condition at the Surface of a Porous Medium ». *Studies in Applied Mathematics* 50.2, 1971, p. 93-101. ISSN : 1467-9590. DOI : [10.1002/sapm197150293](https://doi.org/10.1002/sapm197150293). (URL) (cité. p. 85).
- [231] SALVATORI, D. « Strategies for faster impregnation in melt thermoplastic resin transfer molding process ». Thèse de doctorat. Lausanne : EPFL, 2018. (URL) (cité. p. 215, 219).
- [232] SALVATORI, D., CAGLAR, B., TEIXIDÓ, H. et MICHAUD, V., « Permeability and capillary effects in a channel-wise non-crimp fabric ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 108, 2018, p. 41-52. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2018.02.015](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.02.015). (URL) (cité. p. 215, 230, 231).
- [233] SAUER, B. B. et DIPAOLO, N. V., « Surface tension and dynamic wetting on polymers using the Wilhelmy method : Applications to high molecular weights and elevated temperatures ». *Journal of Colloid and Interface Science* 144.2, 1991, p. 527-537. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(91\)90418-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90418-8). (URL) (cité. p. 155, 159).
- [234] SAUNDERS, R. A., LEKAKOU, C. et BADER, M. G., « Compression in the processing of polymer composites 1. A mechanical and microstructural study for different glass fabrics and resins ». *Composites Science and Technology* 59.7, 1999, p. 983-993. (URL) (cité. p. 31).
- [235] SAUNDERS, R. A., LEKAKOU, C. et BADER, M. G., « Compression in the processing of polymer composites 2. Modelling of the viscoelastic compression of resin-impregnated fibre networks ». *Composites science and technology* 59.10, 1999, p. 1483-1494. (URL) (cité. p. 31).
- [236] SCHWARTZ, A. M., RADER, C. A. et HUEY, E. « Resistance to Flow in Capillary Systems of Positive Contact Angle ». Dans : *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. T. 43. 0 t. Advances in Chemistry 43. American Chemical Society, 1964, p. 250-267. ISBN : 978-0-8412-0044-9. DOI : [10.1021/ba-1964-0043.ch017](https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch017). (URL) (cité. p. 117).
- [237] SCOTT, P. *Physics 133 Lab Manual part 4. Chi-square : testing for goodness of fit*. 2015. (URL) (cité. p. 154).
- [238] SEDEV, R., « The molecular-kinetic approach to wetting dynamics : Achievements and limitations ». *Advances in Colloid and Interface Science*. Reinhard Miller, Honorary Issue 222, 2015, p. 661-669. ISSN : 0001-8686. DOI : [10.1016/j.cis.2014.09.008](https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.09.008). (URL) (cité. p. 122, 123, 125).
- [239] SEVENO, D., VAILLANT, A., RIOBOO, R., ADÃO, H., CONTI, J. et DE CONINCK, J., « Dynamics of Wetting Revisited ». *Langmuir* 25.22, 2009, p. 13034-13044. ISSN : 0743-7463. DOI : [10.1021/la901125a](https://doi.org/10.1021/la901125a). (URL) (cité. p. 125, 129, 154, 161, 162).
- [240] SHAH, D. U., PORTER, D. et VOLLRATH, F., « Opportunities for silk textiles in reinforced biocomposites : Studying through-thickness compaction behaviour ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 62, Supplement C 2014, p. 1-10. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2014.03.008](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.03.008). (URL) (cité. p. 33).

- [241] SHIKHMURZAEV, Y. D., « The moving contact line on a smooth solid surface ». *International Journal of Multiphase Flow* 19.4, 1993, p. 589-610. ISSN : 0301-9322. DOI : [10.1016/0301-9322\(93\)90090-H](https://doi.org/10.1016/0301-9322(93)90090-H). (URL) (cité. p. 129).
- [242] SHIKHMURZAEV, Y. D., « Some dry facts about dynamic wetting ». *The European Physical Journal Special Topics* 197.1, 2011, p. 47. ISSN : 1951-6401. DOI : [10.1140/epjst/e2011-01435-x](https://doi.org/10.1140/epjst/e2011-01435-x). (URL) (cité. p. 129).
- [243] SHIKHMURZAEV, Y. D., « Mathematical modeling of wetting hydrodynamics ». *Fluid Dynamics Research* 13.1, 1994, p. 45. ISSN : 1873-7005. DOI : [10.1016/0169-5983\(94\)90063-9](https://doi.org/10.1016/0169-5983(94)90063-9). (URL) (cité. p. 129).
- [244] SHIKHMURZAEV, Y. D., « Dynamic contact angles and flow in vicinity of moving contact line ». *AIChE Journal* 42.3, 1996, p. 601-612. ISSN : 1547-5905. DOI : [10.1002/aic.690420302](https://doi.org/10.1002/aic.690420302). (URL) (cité. p. 129).
- [245] SHIKHMURZAEV, Y. D. « Dynamic Wetting : Issues Resolved and Raised ». Dans : *IUTAM Symposium on Free Surface Flows*. Sous la dir. de King, A. C. et Shikhmurzaev, Y. D. Fluid Mechanics and Its Applications. Springer Netherlands, 2001, p. 19-28. ISBN : 978-94-010-0796-2 (cité. p. 129).
- [246] SHIKHMURZAEV, Y. D., « On metastable regimes of dynamic wetting ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 14.3, 2001, p. 319-330. ISSN : 0953-8984. DOI : [10.1088/0953-8984/14/3/303](https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/3/303). (URL) (cité. p. 129).
- [247] SHIKHMURZAEV, Y. D. *Capillary Flows with Forming Interfaces*. CRC Press, 2007. 478 p. ISBN : 978-1-58488-749-2. Google Books : [XNVft0ZGcooC](https://books.google.com/books?id=XNVft0ZGcooC) (cité. p. 129, 133, 137, 162, 172).
- [248] SHIKHMURZAEV, Y. D., « Moving contact lines and dynamic contact angles : a 'litmus test' for mathematical models, accomplishments and new challenges ». *The European Physical Journal Special Topics* 229.10, 2020, p. 1945-1977. ISSN : 1951-6401. DOI : [10.1140/epjst/e2020-900236-8](https://doi.org/10.1140/epjst/e2020-900236-8). (URL) (cité. p. 204).
- [249] SHIKHMURZAEV, Y. D., « Reflections on reflections of Dieter Bothe on the 'litmus test' for mathematical models of dynamic wetting ». *The European Physical Journal Special Topics* 229.10, 2020, p. 1989-1995. ISSN : 1951-6401. DOI : [10.1140/epjst/e2020-000148-0](https://doi.org/10.1140/epjst/e2020-000148-0). (URL) (cité. p. 204).
- [250] SHOU, D., YE, L. et FAN, J., « Longitudinal permeability determination of dual-scale fibrous materials ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 68, 2015, p. 42-46. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2014.09.018](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.018). (URL) (cité. p. 95).
- [251] SIBLEY, D. N., SAVVA, N. et KALLIADASIS, S., « Slip or not slip? A methodical examination of the interface formation model using two-dimensional droplet spreading on a horizontal planar substrate as a prototype system ». *Physics of Fluids* 24.8, 2012, p. 082105. ISSN : 1070-6631. DOI : [10.1063/1.4742895](https://doi.org/10.1063/1.4742895). (URL) (cité. p. 129).
- [252] SNOEIJER, J. H. et ANDREOTTI, B., « Moving Contact Lines : Scales, Regimes, and Dynamical Transitions ». *Annual Review of Fluid Mechanics* 45.1, 2013, p. 269-292. ISSN : 0066-4189, 1545-4479. DOI : [10.1146/annurev-fluid-011212-140734](https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-011212-140734). (URL) (cité. p. 118, 119, 202).
- [253] SPARROW, E. M. et LOEFFLER, A. L., « Longitudinal laminar flow between cylinders arranged in regular array ». *AIChE Journal* 5.3, 1959, p. 325-330. ISSN : 1547-5905. DOI : [10.1002/aic.690050315](https://doi.org/10.1002/aic.690050315). (URL) (cité. p. 82).

- [254] SPRITTLES, J. E. et SHIKHMURZAEV, Y. D., « Finite Element Framework for Describing Dynamic Wetting Phenomena ». *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 65.4, 2011, p. 372-382. ISSN : 02712091. DOI : [10.1002/flid.2187](https://doi.org/10.1002/flid.2187). arXiv : [1009.1418](https://arxiv.org/abs/1009.1418). (URL) (cité. p. [129](#), [136](#)).
- [255] SPRITTLES, J. E. et SHIKHMURZAEV, Y. D., « Finite element simulation of dynamic wetting flows as an interface formation process ». *Journal of Computational Physics* 233, 2013, p. 34-65. ISSN : 0021-9991. DOI : [10.1016/j.jcp.2012.07.018](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2012.07.018). (URL) (cité. p. [129](#), [136](#)).
- [256] SPRITTLES, J. E., « Air Entrainment in Dynamic Wetting : Knudsen Effects and the Influence of Ambient Air Pressure », 2015. DOI : [10.1017/jfm.2015.121](https://doi.org/10.1017/jfm.2015.121). (URL) (cité. p. [172](#)).
- [257] SPRITTLES, J. E. « Dynamic wetting/dewetting processes in complex liquid-solid systems ». Thèse de doctorat. University of Birmingham, 2010. 237 p. (URL) (cité. p. [129](#), [135](#), [136](#)).
- [258] STRÖM, G., FREDRIKSSON, M., STENIUS, P. et RADOEV, B., « Kinetics of steady-state wetting ». *Journal of Colloid and Interface Science* 134.1, 1990, p. 107-116. ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(90\)90256-N](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90256-N). (URL) (cité. p. [155](#), [159](#)).
- [259] SUI, Y. et SPELT, P. D., « An efficient computational model for macroscale simulations of moving contact lines ». *Journal of Computational Physics* 242, 2013, p. 37-52. DOI : [10.1016/j.jcp.2013.02.005](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2013.02.005). (URL) (cité. p. [135](#)).
- [260] SYERKO, E., BINETRUY, C., COMAS-CARDONA, S. et LEYGUE, A., « A numerical approach to design dual-scale porosity composite reinforcements with enhanced permeability ». *Materials & Design* 131, 2017, p. 307-322. ISSN : 0264-1275. DOI : [10.1016/j.matdes.2017.06.035](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.035). (URL) (cité. p. [44](#), [85](#), [93](#)).
- [261] THALAKKOTTOR, J. J. et MOHSENI, K., « Unified slip boundary condition for fluid flows ». *Physical Review E* 94.2, 2016, p. 023113. DOI : [10.1103/PhysRevE.94.023113](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.023113). (URL) (cité. p. [200](#)).
- [262] THOMPSON, P. A. et ROBBINS, M. O., « Simulations of contact-line motion : Slip and the dynamic contact angle ». *Physical Review Letters* 63.7, 1989, p. 766-769. DOI : [10.1103/PhysRevLett.63.766](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.766). (URL) (cité. p. [115](#)).
- [263] THOMPSON, P. A. et TROIAN, S. M., « A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces ». *Nature* 389.6649, 1997, p. 360-362. ISSN : 1476-4687. DOI : [10.1038/38686](https://doi.org/10.1038/38686). (URL) (cité. p. [200](#), [201](#)).
- [264] THUAULT, A. « Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique d'une fibre de lin ». Thèse de doctorat. Caen, 2011. (URL) (cité. p. [16](#), [17](#), [19](#), [23](#)).
- [265] TOLL, S. et MÅNSON, J.-A. « An analysis of the compressibility of fibre assemblies ». Dans : *6th Int. Conf. Fibre Reinf. Compos.* T. 25. 1994, p. 1-10. (URL) (cité. p. [29](#)).
- [266] TOLL, S., « Packing mechanics of fiber reinforcements ». *Polymer Engineering & Science* 38.8, 1998, p. 1337-1350. ISSN : 1548-2634. DOI : [10.1002/pen.10304](https://doi.org/10.1002/pen.10304). (URL) (cité. p. [31](#), [32](#), [37](#), [70](#)).
- [267] TOUBAL, L., CUILLIÈRE, J.-C., BENSALÈM, K., FRANCOIS, V. et GNING, P.-B., « Hygrothermal effect on moisture kinetics and mechanical properties of hemp/polypropylene composite : Experimental and numerical studies ». *Polymer Composites* 37.8, 2016, p. 2342-2352. ISSN : 1548-0569. DOI : [10.1002/pc.23414](https://doi.org/10.1002/pc.23414). (URL) (cité. p. [21](#)).

- [268] TRUESDELL, C., « Hypo-elasticity ». *Journal of Rational Mechanics and Analysis* 4, 1955, p. 83-1020. ISSN : 1943-5282. (URL) (cité. p. 54).
- [269] UMER, R., BICKERTON, S. et FERNYHOUGH, A., « The effect of yarn length and diameter on permeability and compaction response of flax fibre mats ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 42.7, 2011, p. 723-732. ISSN : 1359-835X. DOI : 10.1016/j.compositesa.2011.02.010. (URL) (cité. p. 41).
- [270] VACHAUD, G., VAUCLIN, M. et WAKIL, M., « A Study of the Uniqueness of the Soil Moisture Characteristic During Desorption by Vertical Drainage ». *Soil Science Society of America Journal* 36.3, 1972, p. 531-532. ISSN : 1435-0661. DOI : 10.2136/sssaj1972.03615995003600030044x. (URL) (cité. p. 214).
- [271] VALD S-PARADA, F. J., PORTER, M. L. et WOOD, B. D., « The Role of Tortuosity in Upscaling ». *Transport in Porous Media* 88.1, 2011, p. 1-30. ISSN : 1573-1634. DOI : 10.1007/s11242-010-9613-9. (URL) (cité. p. 81).
- [272] VAN GENUCHTEN, M. T., « A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils ». *Soil Science Society of America Journal* 44.5, 1980, p. 892-898. ISSN : 1435-0661. DOI : 10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x. (URL) (cité. p. 213).
- [273] VAN KREVELEN, D. W. et TE NIJENHUIS, K. *Properties of polymers*. 4^e  d. Amsterdam : Elsevier, 2009. 1030 p. ISBN : 978-0-08-054819-7 (cité. p. 139).
- [274] VERNET, N. ET AL., « Experimental determination of the permeability of engineering textiles : Benchmark II ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 61, 2014, p. 172-184. ISSN : 1359-835X. DOI : 10.1016/j.compositesa.2014.02.010. (URL) (cité. p. 80).
- [275] VERREY, J., MICHAUD, V. et MÅNSON, J. A. E., « Dynamic capillary effects in liquid composite moulding with non-crimp fabrics ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 37.1, 2006, p. 92-102. ISSN : 1359-835X. DOI : 10.1016/j.compositesa.2005.04.011. (URL) (cité. p. 216, 219, 222).
- [276] VERREY, J. « Resin transfer moulding of complex shaped composites using carbon fibre non-crimp fabrics ». Thèse de doctorat. EPFL, 2004. (URL) (cité. p. 215, 216, 219).
- [277] VIDAL-SALLÉ, E. et MASSI, F., « Friction Measurement on Dry Fabric for Forming Simulation of Composite Reinforcement ». *Key Engineering Materials* 504, 2012, p. 319-324. DOI : 10.4028/www.scientific.net/KEM.504-506.319. (URL) (cité. p. 67).
- [278] VILLIÈRE, M. « Analyse des transferts de chaleur couplés à la saturation pendant l'imprégnation d'un renfort fibreux : application aux procédés LCM ». Thèse de doctorat. Nantes, 2013. (URL) (cité. p. 53, 213).
- [279] VOINOV, O. V., « Hydrodynamics of wetting ». *Fluid Dynamics* 11.5, 1976, p. 714-721. ISSN : 0015-4628, 1573-8507. DOI : 10.1007/BF01012963. (URL) (cité. p. 118, 119, 128).
- [280] VOINOV, O. V., « Motion of line of contact of three phases on a solid : thermodynamics and asymptotic theory ». *International Journal of Multiphase Flow* 21.5, 1995, p. 801-816. ISSN : 0301-9322. DOI : 10.1016/0301-9322(94)00073-S. (URL) (cité. p. 119, 128).
- [281] VOINOV, O. V., « Wetting : Inverse Dynamic Problem and Equations for Microscopic Parameters ». *Journal of Colloid and Interface Science* 226.1, 2000, p. 5-15. ISSN : 0021-9797. DOI : 10.1006/jcis.2000.6726. (URL) (cité. p. 128).
- [282] VOLOKH, K. Y., « An approach to elastoplasticity at large deformations ». *European Journal of Mechanics - A/Solids* 39, 2013, p. 153-162. ISSN : 0997-7538. DOI : 10.1016/j.euromechsol.2012.11.002. (URL) (cité. p. 55).

- [283] WANG, D., NAOUAR, N., VIDAL-SALLE, E. et BOISSE, P., « Longitudinal compression and Poisson ratio of fiber yarns in meso-scale finite element modeling of composite reinforcements ». *Composites Part B : Engineering* 141, 2018, p. 9-19. ISSN : 1359-8368. DOI : [10.1016/j.compositesb.2017.12.042](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.042). (URL) (cité. p. 54, 55).
- [284] WANG, G. J., DAMONE, A., BENFENATI, F., POESIO, P., BERETTA, G. P. et HADJICONSTANTINO, N. G., « Physics of nanoscale immiscible fluid displacement ». *Physical Review Fluids* 4.12, 2019, p. 124203. DOI : [10.1103/PhysRevFluids.4.124203](https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.4.124203). (URL) (cité. p. 137).
- [285] WANG, X., MIN, Q., ZHANG, Z., DUAN, Y., ZHANG, Y. et ZHAI, J., « Influence of head resistance force and viscous friction on dynamic contact angle measurement in Wilhelmy plate method ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 527, 2017, p. 115-122. ISSN : 0927-7757. DOI : [10.1016/j.colsurfa.2017.05.017](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.017). (URL) (cité. p. 147-149).
- [286] WASHBURN, E. W., « The Dynamics of Capillary Flow ». *Physical Review* 17.3, 1921, p. 273-283. DOI : [10.1103/PhysRev.17.273](https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273). (URL) (cité. p. 208).
- [287] WENZEL, R. N., « Resistance of solid surfaces to wetting by water ». *Industrial & Engineering Chemistry* 28.8, 1936, p. 988-994 (cité. p. 113).
- [288] WEST, G. D. et LEES, C. H., « On the resistance to the motion of a thread of mercury in a glass tube ». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 86.583, 1911, p. 20-25. DOI : [10.1098/rspa.1911.0076](https://doi.org/10.1098/rspa.1911.0076). (URL) (cité. p. 117).
- [289] WILKINSON, W., « Entrainment of air by a solid surface entering a liquid/air interface ». *Chemical Engineering Science* 30.10, 1975, p. 1227-1230. ISSN : 0009-2509. DOI : [10.1016/0009-2509\(75\)85044-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(75)85044-5). (URL) (cité. p. 116).
- [290] WINDSOR, S., « Agriscopie : panorama de l'agriculture et de l'agroalimentaire en Normandie ». *Cerfrance*, 2019. Chambre régionale d'agriculture Normandie, p. 40-41. (URL) (cité. p. 15).
- [291] XU, W. S., LUO, P. Y., SUN, L. et LIN, N., « A Prediction Model of the Capillary Pressure J-Function ». *PLOS ONE* 11.9, 2016. Sous la dir. de Secomb, T. W., e0162123. ISSN : 1932-6203. DOI : [10.1371/journal.pone.0162123](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0162123). (URL) (cité. p. 213).
- [292] YANG, H., « Study of a unidirectional flax reinforcement for biobased composite ». Thèse de doctorat. Normandie Université, 2017. (URL) (cité. p. 9).
- [293] YARNOLD, G. D., « The motion of a mercury index in a capillary tube ». *Proceedings of the Physical Society* 50.4, 1938, p. 540-552. ISSN : 0959-5309. DOI : [10.1088/0959-5309/50/4/307](https://doi.org/10.1088/0959-5309/50/4/307). (URL) (cité. p. 117).
- [294] YORTSOS, Y. C., XU, B. et SALIN, D., « Phase Diagram of Fully Developed Drainage in Porous Media ». *Physical Review Letters* 79.23, 1997, p. 4581-4584. DOI : [10.1103/PhysRevLett.79.4581](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.4581). (URL) (cité. p. 210).
- [295] YOUNG, T., « III. An essay on the cohesion of fluids ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95, 1805, p. 65-87. DOI : [10.1098/rstl.1805.0005](https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005). (URL) (cité. p. 107, 111).
- [296] YUE, P. et FENG, J. J., « Wall energy relaxation in the Cahn–Hilliard model for moving contact lines ». *Physics of Fluids* 23.1, 2011, p. 012106. ISSN : 1070-6631. DOI : [10.1063/1.3541806](https://doi.org/10.1063/1.3541806). (URL) (cité. p. 135).

- [297] YUE, P., FENG, J. J., LIU, C. et SHEN, J., « A diffuse-interface method for simulating two-phase flows of complex fluids ». *Journal of Fluid Mechanics* 515, 2004, p. 293-317. ISSN : 1469-7645, 0022-1120. DOI : [10.1017/S0022112004000370](https://doi.org/10.1017/S0022112004000370). (URL) (cité. p. 135).
- [298] ZARANDI, M. A. F., ARROYO, S. et PILLAI, K. M., « Longitudinal and transverse flows in fiber tows : Evaluation of theoretical permeability models through numerical predictions and experimental measurements ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 119, 2019, p. 73-87. ISSN : 1359-835X. DOI : [10.1016/j.compositesa.2018.12.032](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.12.032). (URL) (cité. p. 82).
- [299] ZHANG, J., BORG, M. K. et REESE, J. M., « Multiscale simulation of dynamic wetting ». *International Journal of Heat and Mass Transfer* 115, 2017, p. 886-896. ISSN : 0017-9310. DOI : [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.07.034](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.07.034). (URL) (cité. p. 137, 174).
- [300] ZHANG, P. et MOHSENI, K., « Viscous drag force model for dynamic Wilhelmy plate experiments ». *Physical Review Fluids* 4.8, 2019, p. 084004. DOI : [10.1103/PhysRevFluids.4.084004](https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.4.084004). (URL) (cité. p. 147-149, 170).
- [301] ZHOU, M.-Y. et SHENG, P., « Dynamics of immiscible-fluid displacement in a capillary tube ». *Physical Review Letters* 64.8, 1990, p. 882-885. DOI : [10.1103/PhysRevLett.64.882](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.882). (URL) (cité. p. 127, 128).
- [302] ZHU, Y., CAI, J., QIN, Y., LIU, D., YAN, C. et ZHANG, H., « Effects of liquid absorption and swelling on the permeability of natural fiber fabrics in liquid composite moulding ». *Polymer Composites* 38.5, 2017, p. 996-1004. ISSN : 1548-0569. DOI : [10.1002/pc.23663](https://doi.org/10.1002/pc.23663). (URL) (cité. p. 81).
- [303] ZWEBEN, C. « Composite Materials ». Dans : *Mechanical Engineers' Handbook*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, p. 380-417. ISBN : 978-0-471-77744-1. DOI : [10.1002/0471777447.ch10](https://doi.org/10.1002/0471777447.ch10). (URL) (cité. p. 9).

RÉSUMÉ

L'imprégnation de tissus, préformes fibreuses à double échelle couramment utilisées pour renforcer des composites, reste aujourd'hui un processus mal maîtrisé. Le recours croissant à des fibres naturelles d'origine végétales, qui présentent des spécificités comme leur sensibilité à l'humidité, accentue la nécessité d'une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Cette thèse a permis de mettre en avant l'importance de la double échelle de pores au sein des tissus, souvent ignorée par les modèles alors qu'elle influence la plupart des phénomènes rencontrés. La morphologie des pores a été caractérisée par analyse d'image quantitative, et la microstructure des préformes fibreuses a pu être extraite de simulations numériques de leur comportement mécanique. Une attention particulière a ensuite été portée sur l'influence de la capillarité au sein des mèches. L'étude détaillée de la dynamique du mouillage a permis d'identifier une transition dans les modes de dissipation, liée à la vitesse de la ligne triple, et que l'on retrouve à une échelle macroscopique lors de l'infiltration. La modélisation de la perméabilité d'un milieu à double échelle, associée à une détermination de la pression capillaire en régime dynamique, a finalement mené à l'établissement d'un modèle décrivant l'imprégnation d'un milieu unidirectionnel pour un régime spécifique d'écoulement.

MOTS CLÉ : *Imprégnation, Capillarité, Perméabilité, Morphologie, Composites à matrice organique (CMO)*

ABSTRACT

The impregnation of fabrics, which are double-scale fibrous media that are commonly used to reinforce composite materials, remains to this day a relatively poorly controlled process. The increasing use of natural, bio-based fibres which present specific features, such as their sensitivity to humidity, accentuates the need for a better understanding of the involved phenomena.

This thesis explores the importance of the double pore scale of the fabric, often ignored by the models despite its influence on most of the processes involved. The pore morphology was characterized by quantitative image analysis, while the microstructure of the fibrous preforms could also be extracted from numerical simulations of their mechanical behavior. An intensive focus was then made on the influence of capillarity within the tows. A detailed study of wetting dynamics allowed the identification of a transition between two modes of dissipation, depending on the contact-line velocity, which may also be observed at a macroscopic scale in infiltration processes. The modeling of a double-scale porous medium's permeability, associated with the derivation of the capillary pressure in a dynamic regime, finally lead to the formulation of a model, which describes the impregnation kinetics of a unidirectional medium for a specific flow regime.

KEYWORDS : *Impregnation, Capillarity, Permeability, Morphology, Polymer Matrix Composites*