



HAL
open science

Etude expérimentale des mécanismes d'imprégnation d'une mèche de carbone par une suspension aqueuse de polymère thermoplastique: Application à l'élaboration de rubans préimprégnés

Paul Cazaumayou

► **To cite this version:**

Paul Cazaumayou. *Etude expérimentale des mécanismes d'imprégnation d'une mèche de carbone par une suspension aqueuse de polymère thermoplastique: Application à l'élaboration de rubans préimprégnés*. Génie des procédés. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMLH13 . tel-03544722

HAL Id: tel-03544722

<https://theses.hal.science/tel-03544722>

Submitted on 26 Jan 2022

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

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **GENIE DES PROCÉDES**

Préparée au sein de l'Université Le Havre Normandie

Etude expérimentale des mécanismes d'imprégnation d'une mèche de carbone par une suspension aqueuse de polymère thermoplastique. Application à l'élaboration de rubans préimprégnés

Présentée et soutenue par
PAUL CAZAUMAYOU

**Thèse soutenue le 23/06/2021
devant le jury composé de**

M. GERARD BERNHART	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ENSTIMAC ALBI-CARMAUX	Rapporteur du jury
M. XAVIER LEGRAND	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ENS ARTS INDUST TEXT ROUBAIX	Rapporteur du jury
M. SEBASTIEN COMAS-CARDONA	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ECOLE CENTRALE NANTES	Membre du jury
MME ANNE BERGERET	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ENSTIMA ALES	Président du jury
M. JOEL BREARD	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE LE HAVRE NORMANDIE	Directeur de thèse
M. MOUSSA GOMINA	CHARGE DE RECHERCHE (HDR), ECOLE NAT SUP INGENIEURS CAEN	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par JOEL BREARD et MOUSSA GOMINA, Laboratoire Ondes et Milieux Complexes



LABORATOIRE ONDES
et MILIEUX COMPLEXES

Table des matières

Liste des Abréviations	iii
Liste des Symboles	iv
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art sur la mise en œuvre de bandes préimprégnées thermoplastiques .	5
1.1. Les composites à matrice thermoplastique	7
1.1.1. Généralités sur les composites à matrice organique.....	7
1.1.2. Les polymères thermoplastiques	8
1.1.3. Les renforts dans les composites	11
1.1.4. Les procédés de mise en œuvre des CMO	14
1.1.5. Les procédés de fabrication de bandes préimprégnées	24
1.2. Mécanismes d'imprégnation.....	31
1.2.1. La suspension aqueuse.....	33
1.2.2. La mèche (filtre)	39
1.2.3. Processus de filtration.....	50
1.3. Lignes d'imprégnation à l'IRT Saint-Exupéry.....	55
1.3.1. Description des lignes d'imprégnation à l'IRT Saint-Exupéry	55
1.3.2. Critères de qualité des bandes préimprégnées	56
1.3.3. Influence des paramètres de contrôle	57
Conclusion	59
Chapitre 2 : Mécanique de la mèche en tension	61
2.1. Introduction.....	63
2.2. Description des méthodes de caractérisation de la microstructure d'une mèche	63
2.2.1. Protocole expérimental de la mise en tension de la mèche.....	63
2.2.2. Analyse d'image quantitative.....	65
2.3. Analyse morphologique du méso-composite en tension	68
2.3.1. Isotropie transverse du méso-composite	68
2.3.2. Influence de la tension appliquée au méso-composite	71
2.3.3. 01Corrélation entre la tension et la porosité.....	80
Conclusion	83
Chapitre 3 : Analyse de l'imprégnation d'une mèche par une suspension aqueuse.....	85
Introduction.....	87
3.1. Analyse des essais préliminaires sur la ligne d'imprégnation semi-industrielle.....	88
3.1.1. Protocole expérimental.....	88
3.1.2. Influence des paramètres du procédé	90

3.1.3. Bilan des essais.....	94
3.2. Nouveau banc d'imprégnation instrumenté.....	95
3.2.1. Contrôle des paramètres du procédé	95
3.2.2. Contrôle des paramètres intrinsèques	98
3.3. Etude paramétrique de l'imprégnation	101
3.3.1. Campagne d'essais sur l'influence des paramètres du procédé.....	101
3.3.2. Résultats et Discussion	102
3.3.3. Conclusion de l'étude paramétrique.....	121
3.4. Modélisation de l'imprégnation par l'étude des effets conjugués.....	122
3.4.1. Influence de la concentration du bain sur le taux d'emport	122
3.4.2. Influence de la vitesse de défilement sur le taux d'emport	123
3.4.3. Effets de synergie des paramètres U_{En} et $C_{m,B}$	124
3.4.4. Détermination des fenêtres de process.....	133
Conclusion	134
Conclusion et perspectives.....	135
Conclusion générale	137
Perspectives	139
Annexe I : Fiche technique HexTow® AS7	141
Annexe II : Fiche technique PEKK Kepstan™ 7002 PT	143
Annexe III : Forces appliquées à une particule polymère dans le procédé d'imprégnation par une suspension aqueuse	145
Annexe IV : Calcul des incertitudes	147
Références.....	149

Liste des Abréviations

B	Bain d'imprégnation
C	Concentration
d	dépôt
D	Module de déroulage
E	Eau
En	Module d'enroulage
E _t	Module d'étalement
F	Fibre
F _o	Module de foulardage
I	Module d'imprégnation
M	Flocons → Matrice
M _d	Matrice dans le dépôt
M _p	Matrice dans le perméat
p	perméat
P	Pore
PAEK	poly (Aryl Ether Ketone)
PEKK	poly (Ether Ketone Ketone)
R	Mèche → Ruban
Re	Module de réalimentation
S	Suspension
TA	Tensioactif
TD	Thermodurcissable
TP	Thermoplastique

Liste des Symboles

$A_A(X)$	Taux surfacique de la phase X	%
C_m	Concentration massique	% _m
D_{50}	Diamètre médian des particules	μm
E_t	Nombre de rouleau bloqué (Module d'étalement)	
H_R^{tot}	Hauteur d'une mèche imprégnée	μm
H_d	Hauteur du dépôt	μm
H_R	Hauteur de la mèche sèche	μm
L_R	Largeur de la mèche	mm
l_R	Longueur de l'échantillon	m
$\overline{L(P)}$	Libre parcours moyen	μm
m	masse	g
$M_m(X)$	Taux massique de la phase X	% _m
N_F	Nombre de filaments	
Q_v	Débit volumique	$\text{m}^3.\text{min}^{-1}$
r_F	Rayon du monofilament	μm
S_R	Section de la mèche	m^2
T_c	Tension contrôlée	N
T_{mes}	Tension mesurée	N
U_{Ag}	Vitesse d'agitation du bain	$\text{tr}.\text{min}^{-1}$
U_{En}	Vitesse de défilement de la mèche	$\text{m}.\text{min}^{-1}$
V_M	Volume des particules	μm^3
$V_V(X)$	Taux volumique de la phase X	% _v
ρ	Masse volumique	$\text{g}.\text{cm}^3$
μ_F	Masse linéique de la mèche de carbone	$\text{g}.\text{m}^{-1}$

Introduction générale

Les principaux fabricants d'aérostructures sont constamment soumis à de nombreux défis technologiques dont l'enjeu majeur est la conservation de leur rang auprès des donneurs d'ordre à l'échelle mondiale. Parmi ces défis, figurent en bonne place la maîtrise et la fiabilité de nouveaux matériaux structuraux qui permettront de réaliser les pièces techniques nécessaires pour les aéronefs du futur. Les matériaux composites à matrice thermoplastique dits « hautes performances » se situent dans cette lignée. Ces matériaux à densités faibles permettent un allègement conséquent des structures des avions, ce qui résulte en une réduction de la consommation énergétique. De plus, l'emploi de polymères thermoplastiques permet une meilleure gestion de l'environnement *via* des procédés hors autoclave moins énergivores et la possibilité de réparation et de recyclage des aéronefs.

Cependant, du fait de leur forte viscosité, l'emploi de polymères thermoplastiques hautes performances exige parfois des modifications dans les méthodes de fabrication des pièces composites pour conserver une bonne santé matière et les performances mécaniques.

Les procédés de mise en forme par voie sèche tels que la dépose de ruban automatisée (ATL) ou de placement de fibres automatisé (AFP) ont été développés pour répondre à ces différentes problématiques. Ils permettent de fabriquer des pièces à géométrie complexe et dotés d'une grande homogénéité tout en minimisant la consommation de ruban préimprégné.

Un préimprégné est un semi-produit constitué d'un renfort imprégné par un polymère. La maîtrise de l'élaboration du semi-produit est un enjeu majeur pour répondre aux cahiers des charges de l'aéronautique (propriété mécaniques, taux volumique de fibres, porosité...) tout en ayant une bonne répartition de la matrice en surface et à cœur du ruban. Par rapport aux rubans préimprégnés thermodurcissables, les semi-produits thermoplastiques sont plus respectueux de l'environnement (consolidation hors autoclave, conformité à la législation REACh) sans induire de surcoûts notables (conditions de stockage moins contraignantes, possibilité de cycles courts de mise en œuvre, dépose de bande automatisée, économie de matière...).

Ce mémoire de thèse présente une étude de l'imprégnation de mèches de fibres de carbone par une suspension aqueuse de polymère polyEtherKetoneKetone (PEKK). La complexité du procédé d'élaboration de ces semi-produits s'explique par le grand nombre de paramètres interdépendants, ce qui rend très ardue la détermination des paramètres optimaux de fabrication. Ainsi, nous avons focalisé nos efforts sur la compréhension des mécanismes d'imprégnation des mèches de fibres, ainsi que les rôles et les effets des paramètres les plus influents. Cela a permis de quantifier les effets de ces paramètres et de proposer une modélisation du procédé de fabrication de ruban.

Ce travail de thèse fait partie du projet METEOR (coMpEtitive ThErmoPlastic pRepreg), coordonné par l'Institut de Recherche Technologique Saint-Exupéry (IRT SE à Toulouse). Ce projet regroupe de nombreux acteurs industriels et académiques : Airbus, Arkema, Chomarat Textiles, Hutchinson, Hexcel, Porcher Industries, SDTech, Mines d'Albi-Carmaux, CNRS, CNRT Matériaux à Caen et Normandie Université.

METEOR a pour objectif la maîtrise et l'optimisation des semi-produits thermoplastiques issus d'une filière d'approvisionnement française (synthèse et transformation du PEKK, élaboration de bandes préimprégnées...) à partir de la compréhension du procédé permettant la réduction des coûts de fabrication de pièces composites (consolidation en étuve, hors autoclave...).

A noter que l'engouement pour ces nouvelles solutions thermoplastiques s'explique par les espoirs suscités dans le secteur aérospatial (structure de lanceurs et satellites) et dans le secteur de l'énergie (tubes flexibles pour l'extraction en grande profondeur).

Ces solutions permettraient, notamment, de fabriquer des pièces de géométries plus complexes et mieux maîtrisées, tout en diminuant les coûts par la substitution de solutions coûteuses en termes du nombre d'étapes de fabrication.

Les matières de départ sont des particules polymères PEKK KEPSTAN® 7002 PT de chez ARKEMA®, et un renfort constitué de filaments de carbone du grade AS7, non ensimé, de chez HEXCEL.

L'objectif de ce travail de thèse est la compréhension des mécanismes d'imprégnation des mèches de fibres de carbone par une suspension aqueuse de PEKK en vue de fabriquer un semi-produit sous la forme de rubans. Plus particulièrement, nous chercherons : i) à déterminer les mécanismes d'imprégnation par l'étude du processus de filtration tangentielle de la suspension par les fibres, ii) à étudier et quantifier l'influence des paramètres liés aux constituants et produits (paramètres intrinsèques), ainsi que ceux dépendants des moyens et méthodes expérimentaux (paramètres extrinsèques), et iii) à étudier l'effet de synergie entre ces paramètres afin de pouvoir établir des abaques et définir des fenêtres de process.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante.

Le **premier chapitre** s'attache à présenter les généralités sur les composites à matrice thermoplastique, leur mise en œuvre et l'élaboration de préimprégnés. Une attention particulière sera portée à l'élaboration de semi-produits par imprégnation d'une mèche avec une suspension aqueuse de particules polymères. Les mécanismes régissant l'imprégnation seront présentés en prenant soin d'identifier le mode qui correspond à notre étude, c'est-à-dire la filtration tangentielle.

Puis, le **deuxième chapitre** abordera l'analyse morphologique d'une mèche de fibres de carbone sollicitée par traction axiale. La morphologie de la mèche sous tension sera étudiée aux échelles macroscopique et microscopique, en termes de distribution des tailles de vides entre les filaments de carbone. Un lien entre l'évolution de la microstructure de la mèche et la tension appliquée à celle-ci sera établi.

Enfin, dans le **troisième chapitre** sera étudiée l'influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques sur l'imprégnation, à l'aide d'un banc d'imprégnation instrumenté conçu et fabriqué au CNRT Matériaux à Caen, afin de compléter les premières études menées à l'IRT SE à Toulouse. Les études paramétriques de l'imprégnation ont porté sur les effets de la tension, de la vitesse de défilement de la mèche de fibres et de la concentration de particules polymères dans la suspension aqueuse. L'analyse de ces données a effectivement permis de mieux comprendre les mécanismes liés à ce mode d'élaboration, de prédire le taux d'emport, de proposer des voies d'optimisation du procédé et de définir des fenêtres de process sous la forme d'abaques.

Chapitre 1 : Etat de l'art sur la mise en œuvre de bandes préimprégnées thermoplastiques

1.1. LES COMPOSITES A MATRICE THERMOPLASTIQUE

1.1.1. GENERALITES SUR LES COMPOSITES A MATRICE ORGANIQUE

Un composite peut être défini comme un solide hétérogène formé de plusieurs constituants distincts non miscibles et dont l'association confère au matériau des propriétés qu'aucun des constituants, pris séparément, ne possède. Un composite est donc une association d'au moins deux matériaux à l'échelle macroscopique. Concrètement, il se compose d'une phase continue (la matrice) et d'une phase discontinue (le renfort). Puisque le concept de matériau composite consiste à renforcer une matrice, celle-ci est, par principe, le constituant de base. Elle a un rôle liant, transmet les efforts et protège le renfort contre les agressions chimiques, thermiques, mécaniques, etc.

Une classification usuelle des matériaux composites consiste à les distinguer selon la nature de la matrice, et celle-ci dépend des applications souhaitées. Une matrice organique sera choisie pour ses spécificités (température de transition vitreuse, densité, disponibilité, coût, etc.) à condition qu'elle supporte également les contraintes environnementales liées aux conditions d'emploi du composite qui appartient alors à la famille des composites à matrice organique dite CMO. Si les contraintes d'emploi sont trop sévères, il faudra recourir à une matrice métallique (famille des CMM) voire une matrice céramique (famille des CMC).

Une fois que la nature de la matrice est choisie, la recherche des propriétés pour le composite guidera le choix de la nature du renfort (organique, métallique, céramique), de sa morphologie (particules, fibres courtes ou fibres continues), du revêtement éventuel du renfort (ensimage), de sa teneur (taux volumique ou massique), etc. L'emploi de renforts fibreux se justifie par la possibilité de jouer sur le facteur de forme (rapport longueur/diamètre) pour tirer avantage de la morphologie des fibres (directionnalité) et leurs propriétés physiques et mécaniques. Dans le composite, le renfort fibreux a notamment pour rôle de supporter la charge appliquée via le mécanisme de cisaillement à l'interface fibre/matrice. La fibre de renfort est choisie pour pallier les insuffisances de la matrice eu égard aux applications visées : rigidifier une matrice trop déformable ou augmenter la ténacité d'une matrice rigide mais trop fragile. Elle est également choisie pour sa compatibilité avec la matrice (propriétés physico-chimiques) ; si nécessaire des traitements spécifiques d'adaptation fibre-matrice peuvent être appliqués.

En fonction du cahier des charges, les renforts les plus utilisés en association avec les matrices polymères sont les fibres synthétiques (carbone, kevlar, verre ...), minérales (silice, basalte ...) ou d'origine végétale (lin, bambou, kéraf, jute ...). Les matrices polymères les plus usitées sont les thermodurcissables (TD) et les thermoplastiques (TP).

On dénomme polymère thermodurcissable un matériau polymère ne pouvant être mis en œuvre qu'une seule fois et qui devient infusible et insoluble après polymérisation.

Cette polymérisation est irréversible, et une fois le matériau durci, sa forme ne peut plus être modifiée.

La polymérisation peut être induite par une montée en température, l'action d'irradiations UV ou de produits chimiques tels des catalyseurs ou des durcisseurs. Concrètement, des liaisons (appelées ponts) se créent entre les chaînes macromoléculaires, c'est-à-dire qu'il y a formation d'un ou plusieurs réseaux tridimensionnels par des processus chimiques ou physiques. Après polymérisation et durcissement, une nouvelle montée en température ne permettra pas au produit de revenir dans son état initial. Ainsi, les matériaux à matrice thermodurcissable sont difficilement, voire non recyclables.

Parmi les polymères thermodurcissables les plus usités, ressortent :

- Les polyesters insaturés qui sont bon marché, mais dont les performances mécaniques sont moyennes. On les trouve dans les coques de bateaux ou dans les colles ;
- Les époxydes qui sont plus onéreux, ont des performances plus élevées. Ils sont utilisés dans les colles, les adhésifs ou les macrostructures aéronautiques ;
- Les phénoliques qui sont résistants à la chaleur et à l'humidité, mais dont la couleur a tendance à se ternir. Ils sont utilisés, notamment, pour la fabrication de pièces automobiles et aéronautiques ;
- Les polyimides (tels les polybismaléimides, PBI) aux coûts élevés sont surtout utilisés dans l'aéronautique.

Notons qu'un inconvénient majeur des polymères thermodurcissables est leur instabilité thermique et hydrique (tendance à réticuler au cours du temps), ce qui nécessite des investissements importants pour le conditionnement des résines. Les thermodurcissables sont les polymères les plus abondamment utilisés aujourd'hui dans l'industrie des matériaux composites.

1.1.2. LES POLYMERES THERMOPLASTIQUES

Une différence essentielle entre les polymères thermodurcissables et les thermoplastiques est que ces derniers sont transformés sans réaction chimique irréversible. Il n'apparaît aucune dégradation thermique et la structure moléculaire du polymère n'est pas modifiée en cours de la transformation.

Un matériau thermoplastique est donc potentiellement recyclable, contrairement aux polymères thermodurcissables. La recyclabilité des polymères thermoplastiques et la possibilité de séparer la matrice des renforts en fin de vie d'une pièce composite expliquent l'engouement dont ces polymères font l'objet.

En outre, du fait de leur structure, certains thermoplastiques sont dotés de propriétés mécaniques (ténacité, résistance à l'impact et à l'abrasion) supérieures à celles des thermodurcissables, et sont bien plus résistants à l'humidité et à la corrosion. Une autre de leur grande propriété est leur bonne tenue en température, ce qui permet l'utilisation des composites en substitution des métaux comme, par exemple, dans le domaine aéronautique [1]–[3].

Les polymères thermoplastiques sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées qui sont enchevêtrées entre elles. Cette structure influe fortement sur les propriétés, pour des groupements moléculaires donnés. Ils sont disponibles sous forme de granulés, de films ou de poudres, mais depuis quelques années, ces matières synthétiques sont proposées également sous forme injectable (PA 6,6 ; résines acrylates thermoplastiques...).

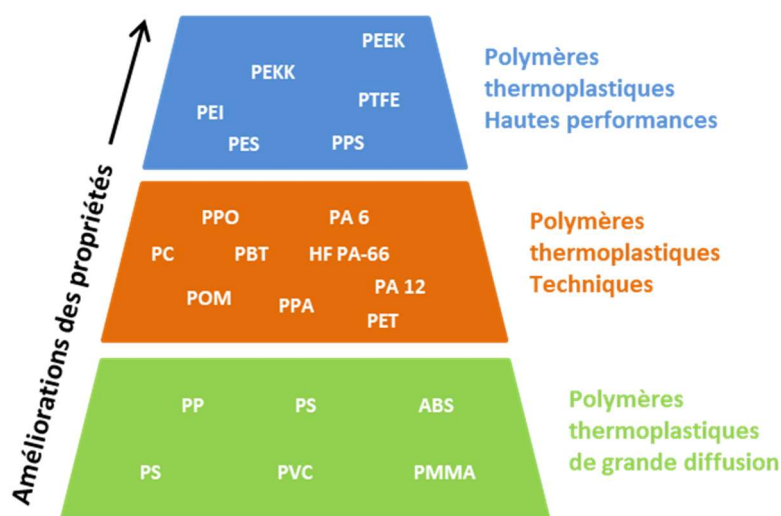


Figure 1.1 : Pyramide des thermoplastiques

Il est possible de regrouper les polymères thermoplastiques en trois grandes catégories (Figure 1.1) :

- Les polymères de grande diffusion (aussi appelés polymères de commodité), dont la production annuelle s'évalue en centaines de millions de tonnes [4]. Leurs propriétés mécaniques sont faibles mais leurs bas coûts sont très intéressants pour une production de grande série. Le polypropylène, le polystyrène et le polyéthylène font partie de cette catégorie.
- Les polymères techniques (polyamide, polycarbonate ...) ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent d'être substitués, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques ...) dans de nombreuses applications.
- Les polymères hautes performances (polyétherimides, fluoropolymères, polyaryléthercétone ...) possèdent des propriétés mécaniques, chimiques et une tenue en température supérieures aux deux précédentes catégories. Leurs productions sont limitées.

La cristallinité dans les polymères hautes performances joue un rôle important sur leurs propriétés chimiques et mécaniques. La teneur et l'organisation de la phase cristalline contrôlent la rigidité et la résistance mécanique tandis que la phase amorphe gouverne l'absorption de l'énergie d'impact.

De plus, ces polymères conservent d'excellentes propriétés mécaniques dans des gammes de température étendues comme celles rencontrées par des structures aéronautiques (plus de 40°C sur les tarmacs dans certains cas, et jusqu'à -60°C en altitude en cours de vol).

Par ailleurs, leur très faible sensibilité à l'humidité garantit une grande stabilité dimensionnelle et la conservation de leurs propriétés. Grâce à leurs bonnes propriétés et leurs potentiels de mise en œuvre par des procédés à cycle court (dépose de bande automatisée, consolidation hors autoclave), ils sont la voie privilégiée pour des programmes de développement de l'industrie du transport. Les polymères poly(aryléthercétone) (PAEK) sont une des solutions choisies par les constructeurs aéronautiques.

La famille des PAEK se définit aujourd'hui principalement autour des produits poly(étheréthercétone) (PEEK) et poly(éthercétonecétone) (PEKK). L'utilisation de ces polymères dans les structures aéronautiques se justifie par des besoins d'économie d'énergie (pas de post-cuisson, ni de conservation dans des chambres froides, pas de limite d'utilisation). De plus, ils sont moins sujets aux restrictions des réglementations REACH et permettraient un recyclage des pièces composites.

La température de mise en œuvre des polymères thermoplastiques hautes performances est bien supérieure à celle des thermodurcissables. La viscosité à la température de mise en œuvre d'un thermoplastique (Figure 1.2) est le plus souvent bien plus élevée (100 à 10 000 Pa.s) que celle d'un thermodurcissable (0,1 à 10 Pa.s). Ces différences peuvent amener des difficultés à mettre en œuvre, des pièces composites.

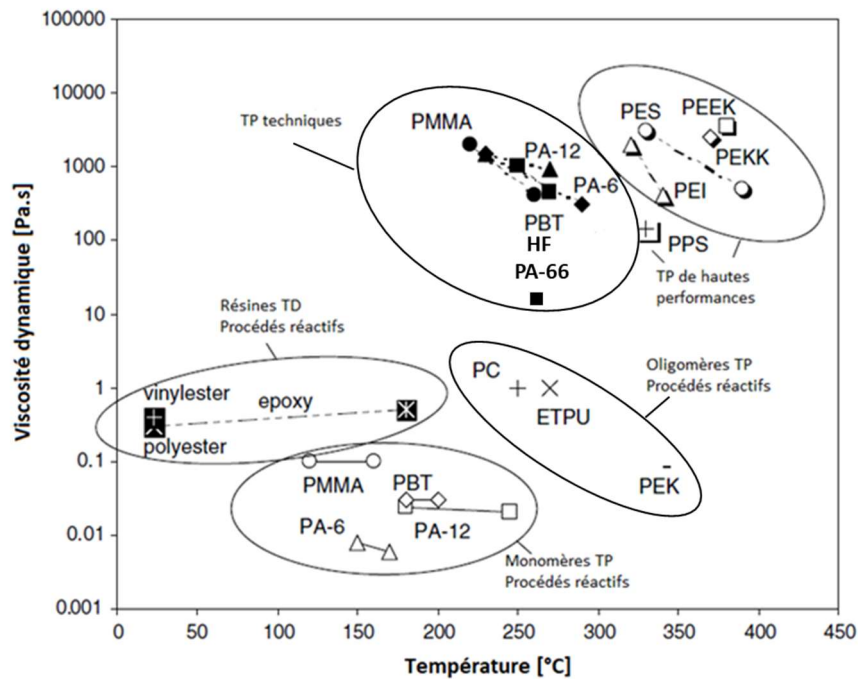


Figure 1.2 : Viscosité dynamique de différents polymères en fonction de la température de mise en œuvre de matériaux composites [5], [6]

Une fois le polymère sélectionné, il faut choisir un renfort qui permet de répondre aux sollicitations mécaniques désirées. Dans les structures aéronautiques, le renfort usuellement utilisé est la mèche de carbone.

1.1.3. LES RENFORTS DANS LES COMPOSITES

La première fibre de carbone a été obtenue à partir de la carbonisation d'une fibre de bambou par Thomas Edison en 1880 qui cherchait à fabriquer un filament de lampe à incandescence. La première utilisation de la mèche de carbone en tant que matériau de renfort commence en 1968 dans les pales d'hélicoptère de type Gazelle en Europe et dans les volets d'atterrissage de l'avion de chasse A-4 aux Etats-Unis. Suite aux résultats encourageants de ces applications et aux gains de masse et d'énergie obtenus, ces mèches de carbone ont servi pour des pièces mobiles (trappes du train principal par exemple) de l'avion supersonique Concorde. Ces expériences sont la base des développements des produits composites sur les avions Airbus, Boeing et plus récemment Comac.

Les fibres de carbone proviennent de différents précurseurs tels que la rayonne, le brai et le polyacrylonitrile (PAN) qui leur confèrent des propriétés particulières. Par exemple, la rayonne et le brai donneront des fibres de carbone pour un usage thermique, tandis que le brai de mésophase et les mèches de PAN serviront dans les applications de renfort.

La Figure 1.3 représente les différentes étapes du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN [7].

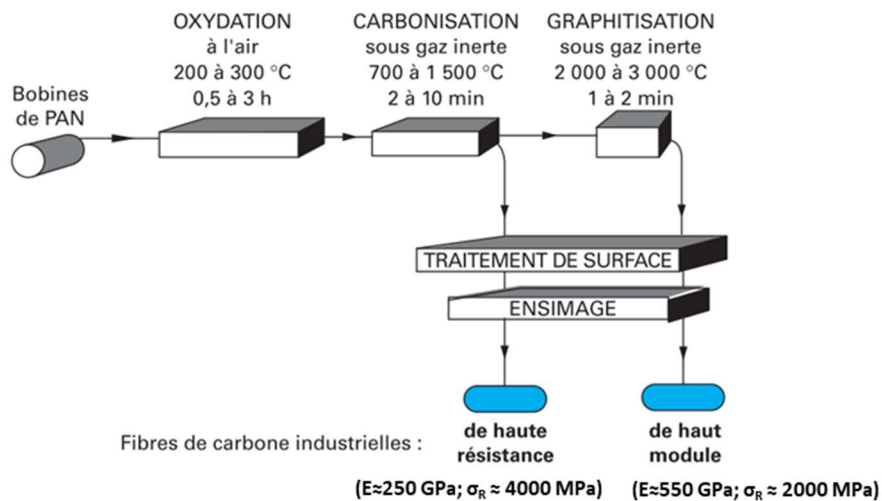


Figure 1.3 : Procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN [7]

L'étape d'oxydation permet la formation de groupes fonctionnels oxygénés indispensables pour réticuler les chaînes macromoléculaires, cycliser et déshydrogéner le carbone. Une tension est appliquée pour aligner les chaînes. Lors de l'étape de carbonisation, un réarrangement des plans polyaromatiques se produit de façon continue, ce qui va déterminer directement les caractéristiques mécaniques et chimiques de la fibre.

A l'issue de la carbonisation, la fibre de carbone obtenue est une fibre haute résistance (HR). La valeur maximale de tenue en traction est alors atteinte. Si la température de traitement augmente, en particulier lors de la graphitisation, cette propriété diminue au profit du module, qui lui augmente. L'étape de graphitisation permet d'atteindre une teneur massique en carbone supérieure à 99% (élimination des atomes d'azote et d'oxygène de la structure). Dans ce cas, les fibres de carbone sont dites de « haut module » (HM). Il est possible d'obtenir des fibres à « module intermédiaire » en jouant sur les différentes étapes thermiques [8].

Le traitement de surface de la fibre a pour but d'améliorer l'affinité entre la fibre de carbone, très peu réactive, et les polymères. Il peut être de nature physique. La whiskérisation en est un exemple [9]. Cette technique consiste à créer des fibrilles sur les monofilaments qui serviront de point d'ancrage aux polymères. Le traitement de surface peut être aussi chimique, en oxydant la fibre par différentes méthodes [10]. Ces oxydations permettent de créer des fonctions chimiques polaires à la surface de la fibre, en plus d'une légère rugosité, améliorant l'adhésion avec le polymère.

L'ensimage consiste à déposer soit un agent de liaison pour assurer la cohésion des filaments entre eux, diminuer l'abrasion et faciliter les manipulations de tissages (on parlera alors d'ensimage « textile »), soit un agent de pontage pour assurer la liaison physico-chimique entre les monofilaments et le polymère (ensimage « plastique »).

Dans ces travaux de thèse, les fils ou les mèches de carbone HexTow® AS7-12k non ensimés de grade aéronautique produits par Hexcel ont été choisis. Une mèche est un assemblage de quelques milliers de monofilaments, éventuellement maintenus ensemble par friction ou

torsion. Les mèches de carbone sont disponibles avec plusieurs titres : 3K, 6K, 12K, en standard et de 24K à 96K pour des renforts plus spécifiques. Ce titre correspond au nombre de monofilaments dans la section de mèche. Le titre de 12K, par exemple, correspond à 12000 monofilaments unitaires en section.

Les fibres de carbone AS7 sont de type Haute Résistance avec un module en traction compris entre 200 et 250 GPa. Quelques propriétés de la fibre, données par le fournisseur, sont référencées dans le tableau suivant (Tableau 1.1).

Propriété	Unité
Nombre de filaments	12 000
Diamètre moyen d'un filament	6,9 μm
Masse volumique	1,79 g/cm^3
Masse linéique	0.8 g/m
Concentration en carbone	94%
Contrainte ultime en traction	4 895 MPa
Module de traction	244 GPa
Déformation à rupture	1,7%

Tableau 1.1 : Synthèse des propriétés des mèches HexTow® AS7-12K

1.1.4. LES PROCÉDES DE MISE EN ŒUVRE DES CMO

Les différents procédés de mise en œuvre des pièces en composites à matrice organique ont été développés pour répondre aux exigences de différentes industries : la forme de la pièce à produire, la taille de la série ou encore les propriétés mécaniques finales attendues.

Ces procédés peuvent être classés selon différentes grandes familles : ceux qui sont dédiés aux fibres courtes (cadences de production très élevées), et ceux destinés aux fibres longues. On distingue notamment les procédés par imprégnation directe « voie humide » ou les procédés par imprégnation indirecte « voie sèche » [11]. Différentes cadences de productions sont possibles selon le procédé utilisé et les pièces présentent de hautes propriétés mécaniques.

Sur la base des informations recueillies par les bureaux d'étude, les procédés de mise en œuvre peuvent donc être classés selon la forme de la pièce (profilé, révolution, tridimensionnelle) et selon la voie d'imprégnation (sèche ou humide).

Les procédés dits « voie sèche » (ou voie indirecte) utilisent des semi-produits comme des bandes de fibres de carbone préimprégnées de polymère (« tape » en anglais) ou des tissus préimprégnés par le polymère (« prepreg » en anglais).

Dans les procédés dits « voie humide » (ou voie directe), le polymère est porté à l'état liquide par chauffage afin de pouvoir imprégner le renfort. L'avantage de ce type de procédé est l'utilisation des procédés permettant la mise en œuvre de composites à matrices TP, en prenant soin d'ajuster les systèmes de thermorégulation.

Le choix du procédé de mise en œuvre se fait en fonction de nombreux critères (Tableau 1.2) : la complexité géométrique de la pièce, les performances désirées, le nombre de pièces...

Forme de la pièce	Procédés Voie humide	Procédés Voie sèche
Profilé	Pultrusion	
Révolution	Enroulement filamentaire	
Forme 3D	Sans Presse	LRI, RFI, RTM
	Avec Presse	Moulage par injection, RTM/C-RTM
		AFP, ATL, Autoclave, Etuve
		Moulage par thermocompression

Tableau 1.2 : Tableau des procédés de mise en œuvre des CMO thermoplastiques

Lors de l'élaboration d'une pièce composite, des défauts de mise en œuvre peuvent apparaître tels que le gauchissement induit par des contraintes résiduelles, le délaminage ou la présence de pores qui peuvent être des microcavités ouvertes sur l'extérieur du matériau ou fermées, générées par l'emprisonnement de gaz (air, solvant, produits de réaction).

1.1.4.1. Fabrication de profilés

La pultrusion est le tirage d'un support fibreux préimprégné à travers une filière à l'aide d'un banc de traction. La pultrusion des thermoplastiques est à ce jour peu répandue dans le secteur industriel car l'endommagement des fils ne permet pas toujours des transformations aisées. Par ailleurs, l'apport thermique important nécessaire pour fluidifier le polymère avant l'entrée dans la filière est une forte limitation. Ce procédé permet la fabrication de profilés, pleins ou creux, rectilignes ou courbes, à section constante.

La bobine de renfort est déroulée à travers le cantre, permettant aux fibres d'être guidées et assemblées avant leur passage dans un four, dont la température dépend de la nature du polymère et de la vitesse de pultrusion (Figure 1.4) [12].

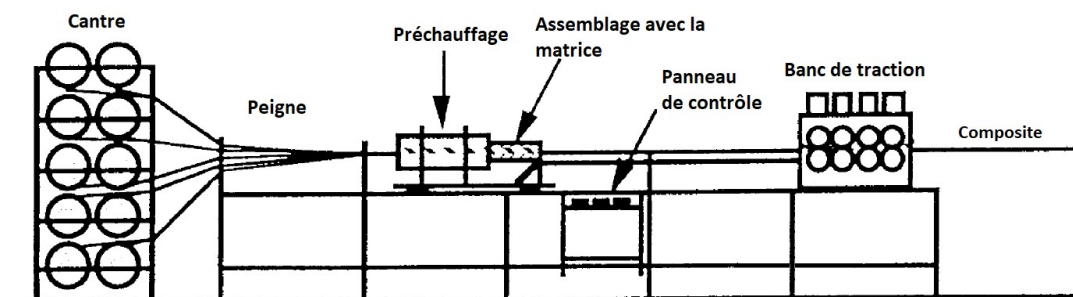


Figure 1.4 : Schéma d'une ligne de pultrusion [13]

1.1.4.2. Fabrication de pièces de révolution

L'enroulement filamentaire est une technique de mise en forme conventionnelle permettant la fabrication de pièces de révolution, telles que des réservoirs.

Son principe, relativement simple à mettre en œuvre, permet d'obtenir des pièces généralement de très grands volumes. La fabrication de ces pièces de révolution peut se faire par :

- l'utilisation d'un renfort sous la forme de mèches qui seront imprégnées dans un bain contenant un polymère liquide et de haute fluidité ou d'un polymère fondu à l'aide d'une extrudeuse juste avant sa dépose sur un mandrin [14] ;
- l'utilisation d'un semi-produit thermoplastique (voie sèche) [15].



Figure 1.5 : Procédé de fabrication par enroulement filamentaire [15]

La mèche imprégnée ou une nappe imprégnée est enroulée via une tête de dépose autour d'un mandrin jouant le rôle d'un moule interne (corps creux). Une nappe est un assemblage de plusieurs mèches de renfort.

La tête de dépose est équipée d'une source de chauffage (laser, infrarouge ...) permettant la fusion locale du polymère nécessaire pour l'adhésion entre les couches en cours de dépose, mais également la consolidation du matériau (Figure 1.5).

1.1.4.3. Fabrication de pièces tridimensionnelles

1.1.4.3.1. Procédé sans presse

➤ Moulage par autoclave

La mise en œuvre de pièces composites par moulage en autoclave consiste à compacter un empilement de préimprégnés sur un moule rigide, par l'intermédiaire d'une membrane flexible, et à consolider le matériau sous une pression contrôlée (1 à 20 bars). L'application de la pression sur la pièce a un rôle primordial sur la génération de pores. Celle-ci décroît de manière exponentielle avec l'augmentation de la pression [16].

L'ensemble est chauffé sous vide ; la viscosité du polymère décroît et la matière visqueuse permet de lier l'ensemble des plis. La consolidation de la pièce composite se déroule au cours de la phase de refroidissement.

Ce procédé dit « sous autoclave » est adapté à la consolidation de préimprégnés textiles et permet d'obtenir des pièces composites structurales pour des applications aéronautiques et aérospatiales. Il permet de fabriquer des pièces de forme complexe (Figure 1.6) avec une épaisseur relativement faible et un taux volumique de fibres supérieur à 50% [17].



Figure 1.6 : Préparation de pièces composites pour une cuisson en autoclave [17]

La mise en œuvre par moulage en autoclave s'accompagne de coûts d'acquisition élevés, d'un fonctionnement intensif en énergie et de longues durées de processus.

L'industrie aéronautique change difficilement de moyens de fabrication car cela entraîne une modification complète de la chaîne de production. Hors, devant la multiplication du nombre de pièces élémentaires à réaliser pour les futurs avions, le développement et la qualification de procédés « hors autoclave » et de procédés rapides deviennent un enjeu majeur pour les industriels [18].

➤ Moulage par procédé d'infusion

On désigne par « Liquid Composite Molding » (LCM), les procédés par écoulement de polymère liquide au sein d'une préforme fibreuse. Cette famille de procédés peut être catégorisée en deux sous-familles. D'une part, l'infiltration par injection de résine « Resin Transfer Molding » (RTM), dans laquelle le polymère imprègne la préforme fibreuse sous l'action d'une pression supérieure à la pression atmosphérique exercée par l'utilisation d'une presse ou d'un système d'injection à pression ou débit imposé. Et d'autre part, l'infiltration par infusion de résine dans laquelle le polymère imprègne la préforme fibreuse sous l'action d'une pression inférieure à la pression atmosphérique [19].

❖ Resin Film Infusion (RFI)

Le principe du procédé RFI (Figure 1.7) est d'infiltrer une résine (initialement sous la forme d'un film solide partiellement polymérisé) dans une préforme fibreuse sèche placée à l'intérieur d'un moule. Un contre-moule perforé peut être utilisé pour améliorer le compactage.

Des ports d'évent et un tissu de pompage peuvent être éventuellement placés afin d'absorber l'excès de résine. Sous les effets de la température et de la pression, la viscosité du film de résine diminue, ce qui permet son infiltration dans la préforme fibreuse. La pression permet de chasser l'excès de résine pour consolider la pièce et de diminuer la porosité. Tout comme dans le procédé par autoclave, les choix des cycles de température et de pression ont une grande influence sur la formation de porosité [20].

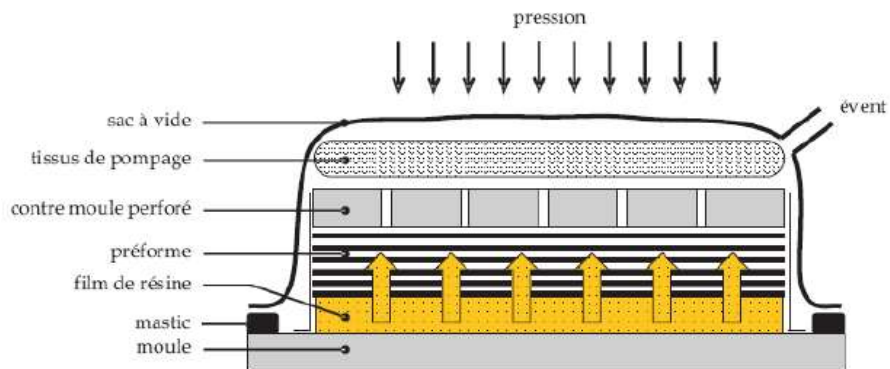


Figure 1.7 : Principe du procédé RFI [21]

❖ Liquid Resin Infusion (LRI)

Le procédé LRI s'apparente au procédé RFI mais diffère par l'état physique de la résine polymère (Figure 1.8). La préforme fibreuse sèche est placée dans le moule et recouverte d'un tissu drainant. L'ensemble est mis sous vide et sous pression permettant la compaction des renforts et l'infusion de la résine à travers le tissu drainant, soit planaire, soit à travers l'épaisseur de la pièce [19]. Un cycle de température permet de mieux contrôler l'infusion et la polymérisation de la pièce. De même que le procédé RFI, un contre-moule perforé et des ports d'évent permettent d'assurer un meilleur compactage [22].

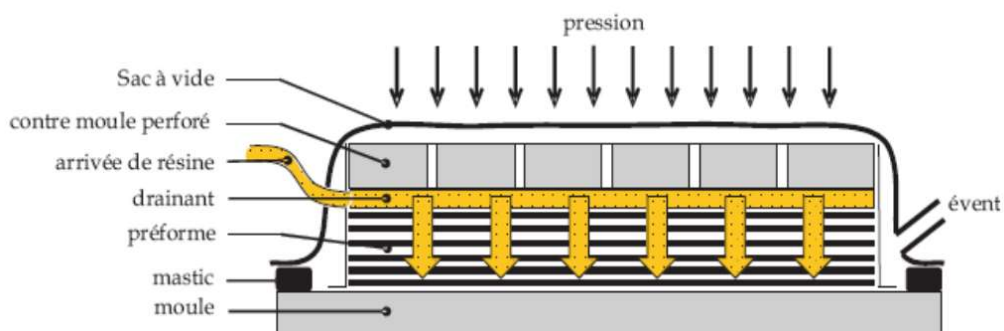


Figure 1.8 : Principe du procédé LRI [21]

1.1.4.3.2. Procédé de dépose de bandes automatisée

La dépose automatique de bande (ATL pour Automated Tape Laying) et le placement automatisé de fibres (AFP pour Automated Fiber Placement) sont les deux principales technologies utilisées pour la dépose automatique de préimprégnés.

Un préimprégné est un produit semi-fini constitué d'un polymère (thermoplastique ou thermodurcissable partiellement polymérisé) imprégnant une mèche ou une nappe de mèches.

L'automatisation permet d'améliorer la qualité de dépose par rapport au drapage manuel, et de baisser le coût de cette étape chronophage de la fabrication des composites à fibres. L'opération de drapage consiste à déposer des plis ou bandes de préimprégnés sur un support de forme complexe ou sur une table de drapage. De plus, l'utilisation de ces procédés génère peu de déchets durant la fabrication de pièces. Ces modes de fabrication sont en plein essor dans les secteurs de l'aérospatial, de l'aéronautique, de l'automobile et de l'énergie éolienne (Figure 1.9) [23].



Figure 1.9 : Exemple de robot du procédé de dépose de bande automatisée par ATL [23]

❖ Dépose de bande automatisée (ATL)

Le procédé de placement de bande relève des procédés dits additifs, c'est-à-dire qui procèdent par ajout de matière (contrairement à l'usinage par perçage, alésage...). Il permet de déposer des bandes de préimprégnés de manière séquentielle à la surface d'un support de forme complexe. Cette technologie permet ainsi de draper des bandes d'une largeur de 75 à 300 mm. Les bandes de préimprégnés utilisées pour la fabrication des pièces en composite sont bobinées sur des mandrins directement stockés sur la tête de drapage (Figure 1.10). Elles sont ensuite acheminées vers le support *via* un système de guidage de la matière.

Une zone de chauffe est présente dans la tête de dépose, permettant ainsi de chauffer localement les bandes afin de favoriser leur mise en œuvre.

La présence d'un rouleau soumis à un effort de compactage permet ensuite de les positionner directement sur l'outillage ou de favoriser leur adhésion avec celles déjà drapées. Un système de coupe présent sur la tête offre également la possibilité de couper les bandes en fonction des trajectoires de drapage préalablement définies [23].

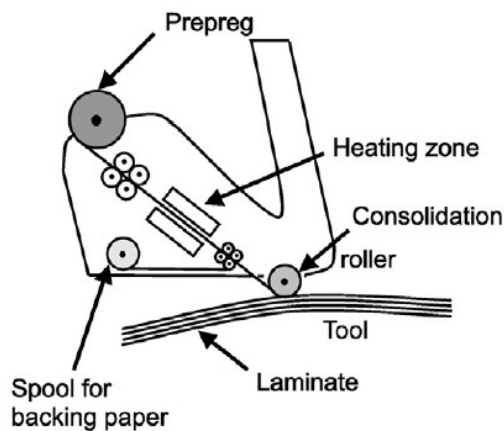


Figure 1.10 : Tête de dépose ATL [23]

En raison de la masse de la tête de dépose ainsi que de son encombrement, les procédés ATL sont montés sur des portiques horizontaux ou sur un système avec une colonne verticale. De nombreux déplacements et rotations sont alors possibles pour permettre de s'adapter au mieux aux différentes géométries de pièces à fabriquer. La programmation des trajectoires de drapage permet ainsi d'établir des chemins prédéterminés qui sont à la fois précis et reproductibles, cela accroît notablement la qualité de drapage. La majorité des systèmes ATL peuvent atteindre une vitesse de drapage linéaire maximale de 1 m.s^{-1} [23].

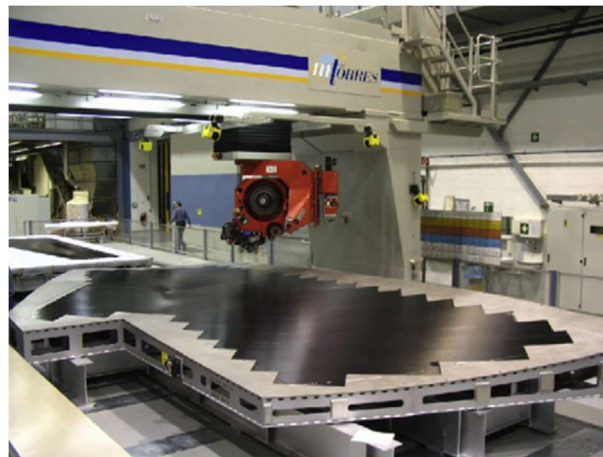


Figure 1.11 : Exemple de pièce fabriquée en ATL [23]

Le procédé de placement de bande (Figure 1.11) est aujourd'hui utilisé pour la fabrication de structures primaires aéronautiques en composites thermodurcissables. Le rendement et la précision de la dépose sont les principaux avantages de cette technologie mais son intérêt est limité par son coût ainsi que par les géométries simples de pièces réalisables, *c.à.d.*, présentant de faibles variations de courbure [23].

❖ Placement de fibre automatisé (AFP)

Ce mode de fabrication permet de draper des semi-produits sur des moules aux formes plus ou moins complexes, à l'aide de têtes de dépose montées sur des bras robotisés (Figure 1.12). Ces têtes de dépose sont équipées d'une source de chauffage (laser, infrarouge ...) permettant la fusion locale du polymère nécessaire pour l'adhésion entre les couches in situ, mais également la consolidation du matériau. Une tête de dépose peut déposer jusqu'à 32 bandes en parallèle avec une vitesse de 1 m.s^{-1} . Les préimprégnés utilisés sont généralement d'une largeur de 3,2 mm à 12,7 mm et sont fournis sous forme de bobine à l'instar de ceux utilisés en drapage manuel [23].

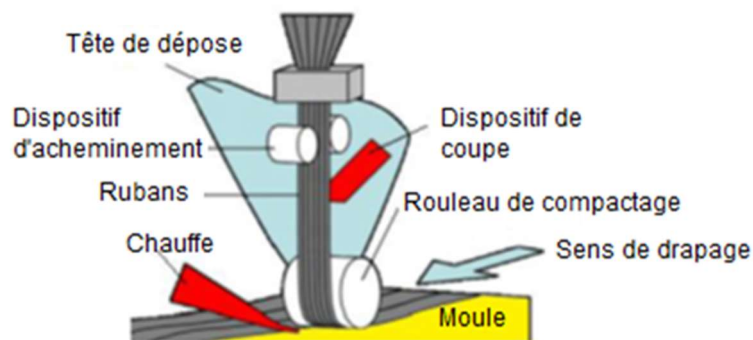


Figure 1.12 : Schéma d'une tête de dépose d'AFP [24]

L'orientation des plis, la précision de drapage, la reproductibilité et la fiabilité des pièces fabriquées sont ainsi assurées. La technologie AFP permet également le pilotage individuel des rubans c'est-à-dire leur acheminement et leur découpe en fonction de la trajectoire souhaitée lors du drapage de la pièce. Cette découpe s'effectue perpendiculairement au ruban. La technologie AFP présente l'avantage de permettre la réalisation de formes complexes, à simple ou double courbure, dans le but d'optimiser les structures composites (Figure 1.13). Il est également possible de fabriquer des pièces avec de grandes variations d'épaisseur [23].

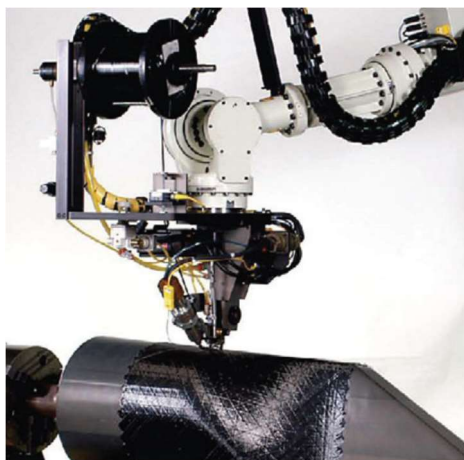


Figure 1.13 : Exemple de pièce fabriquée en AFP [25].

1.1.4.4. Procédé avec presse

L'investissement dans l'installation d'un autoclave peut représenter quelques dizaines de millions d'euros pour un industriel. La taille des pièces n'est limitée que par celle de l'autoclave disponible. Les grands autoclaves sont coûteux à construire et à exploiter. Étant donné que l'investissement de l'équipement fait partie du coût total d'un produit, l'industrie aéronautique et spatiale explorent des moyens de produire à partir de procédés qui s'affranchiront de l'utilisation d'un autoclave. Cependant, ces procédés hors autoclave, dénommés parfois « Out Of Autoclave » (OoA), permettent dans certains cas de transférer cet investissement dans les têtes de dépose ou de réduire ces coûts grâce à des procédés voie humide comme les procédés LCM.

➤ Moulage par thermocompression (Voie sèche)

Le procédé de moulage par thermocompression est relativement simple car il permet l'obtention d'une pièce dont les deux faces sont moulées (moule/contre-moule). Les tissus préimprégnés placés dans un moule chauffé en épousent la forme dès la fermeture. La pièce consolidée est éjectée à la fin du cycle (Figure 1.14). Ce procédé permet un volume de production élevé [26].

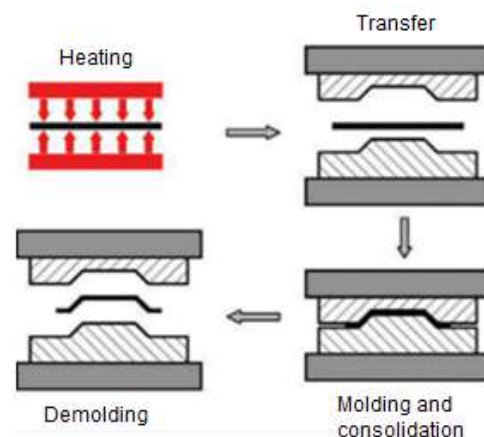


Figure 1.14 : Principe du procédé de moulage par compression [3]

➤ Moulage par procédé RTM ou C-RTM (Voie humide)

Le moulage par injection est un procédé manuel ou semi-automatique qui s'effectue entre un moule et un contre-moule rigide (Figure 1.15), avec l'emploi d'une presse.

Les procédés RTM (Resin Transfer Molding) ont l'avantage de mettre en œuvre des pièces en une étape des pièces complexes intégrant de multiples fonction (évite des assemblages) et de nécessiter une seule étape, mais leurs cycles très longs dans le cas des matrices TD réduisent considérablement la cadence de production [6]. Dans certains cas, les procédés RTM peuvent être utilisés sans presse avec les matrices TP. Il existe deux types de procédés : le RTM par voie non réactive et le RTM par voie réactive.

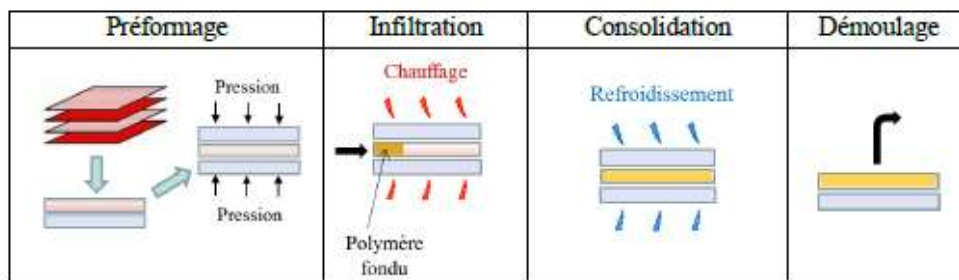


Figure 1.15 : Principe du procédé RTM [6]

❖ RTM de thermoplastiques à Haute Fluidité

Le procédé RTM par voie non réactive consiste à utiliser des polymères thermoplastiques à haute fluidité. Il se déroule suivant quatre étapes principales. La première étape dite de « préformage » consiste à découper et déposer les éléments de la préforme fibreuse à l'intérieur d'un moule. Il sera fermé et mis sous pression avec un contre-moule permettant d'assister le procédé par une compression contrôlée en force ou en déplacement.

La deuxième étape appelée « infiltration » consiste à porter le moule et le système d'injection à une température supérieure à celle de la fusion du polymère afin de réduire sa viscosité. Les polymères utilisés dans ce type de procédé ont des viscosités assez faibles pour des TP (environ 10 Pa.s), ce qui facilite l'imprégnation des préformes.

L'injection peut se faire en un ou plusieurs points autour de la préforme fibreuse selon le procédé, mais nécessite en général l'usage d'une presse contrôlée en déplacement ou en force comme dans le procédé C-RTM (Compression-RTM). L'étape suivante est la « consolidation ».

Une fois la préforme imprégnée de thermoplastique, la chauffe est arrêtée et le refroidissement est opéré à une vitesse contrôlée pour maîtriser le taux de cristallinité et la porosité dans la pièce finie. La dernière étape de « démoulage » intervient lorsque le moule est suffisamment refroidi. Le contre-moule est alors retiré et la pièce est éjectée du moule [6].

❖ RTM TP par voie réactive

Les procédés RTM TP par voie réactive sont assez similaires aux procédés RTM TP à Haute Fluidité. Lors de l'étape d'« infiltration », des monomères ou des oligomères remplacent les polymères haute fluidité. Ils sont plus fluides que le polymère (environ 0,1 Pa.s) et vont pouvoir imprégner la préforme plus rapidement et la régulation thermique du moule va pouvoir déclencher la réaction de polymérisation. Cependant, cette réaction, rarement complète, est cruciale et délicate à maîtriser ce qui en fait une difficulté de ce procédé de fabrication notamment dans le domaine de l'Automobile [27].

Dans une logique de s'affranchir de l'utilisation d'un autoclave et d'essayer de réduire les coûts de production, les principaux fabricants d'aérostructures sont à la recherche de solutions innovantes ou d'améliorations substantielles des procédés actuels. Les travaux sur les semi-produits thermoplastiques à hautes performances sont au cœur d'un enjeu majeur qui réunit les besoins techniques et environnementaux. L'utilisation de ces matériaux permettra non seulement des gains de masse, mais également des gains de productivité dans les cadences et sur la qualité de la production.

1.1.5. LES PROCÉDES DE FABRICATION DE BANDES PREIMPREGNEES

Un préimprégné est un produit semi-fini constitué d'un polymère thermoplastique associé à des fibres. Les procédés de fabrication des préimprégnés peuvent être divisés de la même manière que les procédés de mise en œuvre des composites à matrice organique : les procédés dits « voie humide » et les procédés dits « voie sèche » [3], [28], [29].

Formes/aspect du polymère	Procédés Voie humide	Procédés Voie sèche
Fibres		Assemblage par fibres de polymères
Particules	Imprégnation - par solvant organique - par suspension aqueuse	Pénétration de particules dans une mèche
Fluide	Imprégnation par un polymère fondu	

Tableau 1.3 : Tableau des procédés de fabrication de bandes préimprégnées

L'imprégnation désigne la pénétration d'une substance (généralement à l'état fluide) dans un corps à l'intérieur duquel elle se répand de façon diffuse.

1.1.5.1. Procédés par voie sèche

Dans les techniques dites par voie sèche, la mèche et le polymère thermoplastique, sous forme solide, sont "assemblés » afin de produire un semi-produit.

1.1.5.1.1. Pénétration de particules dans une mèche (« Powder impregnation » en anglais)

Ce procédé consiste à faire pénétrer une poudre thermoplastique, initialement à l'état solide, dans la mèche. Au contact de la préforme fibreuse portée à température, la poudre thermoplastique se ramollit et adhère aux fibres (Figure 1.16).

Cette technique a été utilisée pour la première fois par Price [30], qui a fait passer une mèche de fibre de verre à travers un lit fluidisé ou directement dans un lit de poudre thermoplastique. Les particules adhèrent aux fibres grâce à l'attraction électrostatique. L'ensemble mèche-particules est ensuite chauffé et passé à travers une filière pour produire un préimprégné.

L'imprégnation est dite macroscopique, c'est-à-dire que les amas de particules fondues recouvrent des groupes de fibres plutôt que chaque monofilament. Ces méthodologies d'incorporation de polymère dans une mèche de fibres sont bien décrites dans la littérature et ont fait l'objet de plusieurs brevets [31]–[33].

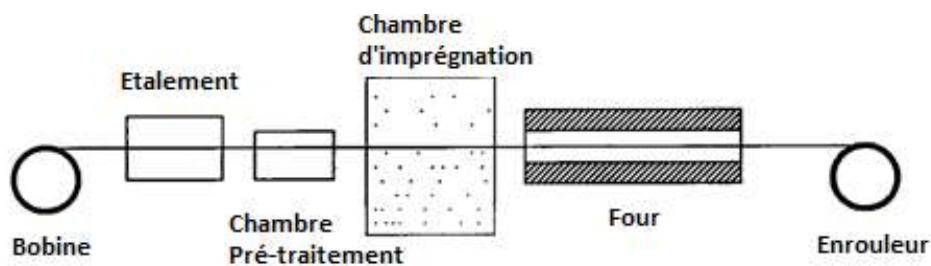


Figure 1.16 : Dispositif expérimental du procédé de fabrication « Powder impregnation » [28]

Il existe quatre technologies différentes pour élaborer des semi produits thermoplastiques à partir de particules de polymère : le lit fluidisé, la pulvérisation électrostatique, le saupoudrage gravitationnel et le lit de poudre.

❖ Lit fluidisé

Cette technologie repose sur la mise en suspension de poudres de polymère dans une enceinte fermée, à l'aide d'un fluide (de l'air comprimé, par exemple) ou de dispositifs mettant en œuvre des ondes acoustiques. Dans ce procédé, la teneur en poudre dans l'enceinte est maintenue constante grâce à une alimentation en continue en poudre qui compense la quantité de poudre emportée par la mèche. La mèche qui passe à travers l'enceinte emporte le dépôt de particules qui s'est formé à sa surface.

Afin de fixer la poudre sur la mèche, différentes méthodes peuvent être utilisées pour créer une interaction électrostatique entre les deux solides :

- un frottement entre monofilaments pour créer des charges en surface [32].
- des chocs de particules entre elles pour provoquer des arrachements d'électrons. La mèche se charge alors positivement permettant l'attraction de la poudre [28].
- l'application d'un champ électrique dans l'enceinte [34].

❖ **Pulvérisation électrostatique**

Ce procédé utilise un pistolet électrostatique pour pulvériser un volume de poudre sur la mèche. L'alimentation en poudre du pistolet électrostatique se fait à partir d'un lit fluidisé de poudre. Le principe du pistolet électrostatique est de créer un champ électrique entre celui-ci et la surface de la mèche. La poudre portant des électrons en sortie du pistolet est attirée par la mèche chargée positivement. Plus la taille de la particule polymère est importante, plus la charge est élevée et plus l'attraction électrostatique entre la poudre et les fibres sera importante [35].

❖ **Saupoudrage gravitationnel**

Cette technologie repose sur un simple phénomène de saupoudrage. La teneur en poudre est gérée à l'aide d'un cylindre doseur. Au contact de la mèche, les particules rebondissent et forment un aérosol. Un dispositif produisant un champ électrique alternatif ou un dispositif vibratoire peut être utilisé en complément afin de favoriser le déplacement des particules dans l'épaisseur de la mèche [33].

❖ **Lit de poudre sèche**

La technologie lit de poudre sèche consiste simplement à faire passer une mèche dans un bac contenant un lit de poudre sèche. La poudre se dépose entre ou sur les fibres par piégeage mécanique, mais des phénomènes électrostatiques ou de vibration mécanique peuvent aussi être induites afin que la poudre adhère ou s'insère plus facilement sur les fibres. La littérature fait état de techniques pour étaler les fibres [30].

Précisons que l'utilisation de la technologie « voie sèche » engendre des risques ATmosphères EXplosives (ATEX). La littérature décrit la formation d'aérosol de poudre pouvant induire des risques sanitaires pour les opérateurs en fonction de la granulométrie de la poudre et des concentrations utilisées. Ces risques non négligeables sont à prendre en compte lors de l'installation de ce type de technologie d'imprégnation et peuvent engendrer des frais importants sur le coût global des procédés [36].

1.1.5.1.2. Assemblage par fibres de polymère/ renfort (dit comelés, « commingled fibers » en anglais)

Cette technique consiste à assembler des monofilaments de la mèche et des fils de polymère afin de minimiser la distance d'écoulement. Il existe plusieurs arrangements de mèches comelées qui sont représentés dans la Figure 1.17 [37]–[40].

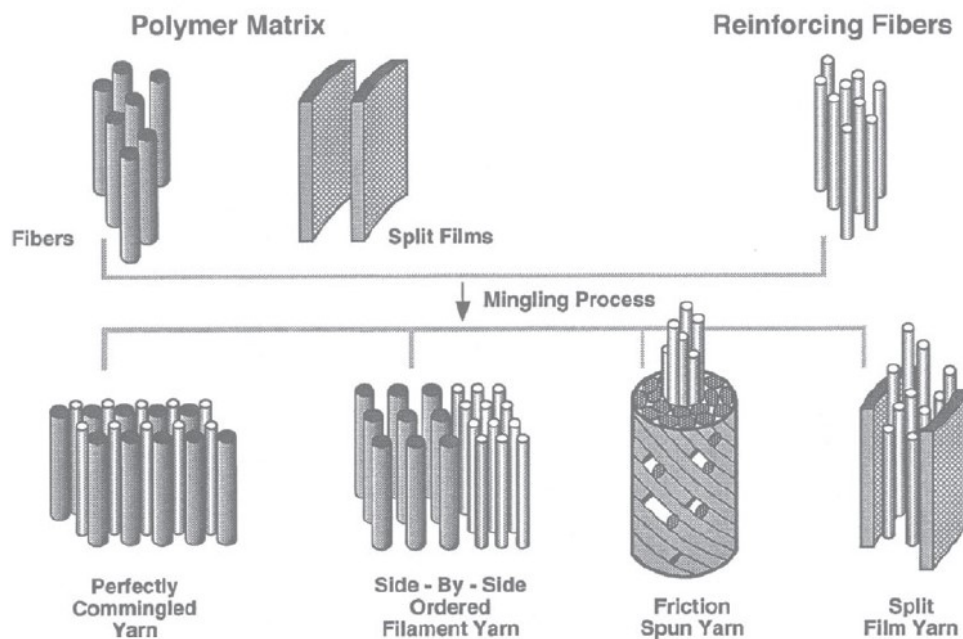


Figure 1.17 : Schéma des différents arrangements/structures d'une mèche comélee [40]

1.1.5.2. Procédés par voie humide

Les procédés « voie humide » consistent à imprégner une mèche par un polymère thermoplastique à l'état « liquide » ou par l'intermédiaire d'une suspension aqueuse contenant des particules polymères à l'état solide.

1.1.5.2.1. Imprégnation par un polymère fondu (pultrusion thermoplastique, « thermoplastic pultrusion » en anglais)

Ce procédé consiste à imprégner une mèche à l'aide d'un polymère fondu. Deux approches peuvent être utilisées. La première consiste à fondre un polymère à l'aide d'une extrudeuse. L'imprégnation se fait à l'aide d'une tête d'extrusion dans laquelle passe la mèche (Figure 1.18).

La deuxième approche consiste à faire passer la mèche dans un bain de polymère fondu équipé de rouleaux d'imprégnation chauffants, ce qui permet de diminuer localement la viscosité et d'améliorer l'infiltration du polymère dans la mèche. Dans les deux cas, les forces exercées sur les fibres sont extrêmement élevées et peuvent provoquer des endommagements sur celles-ci [29], [41], [42].

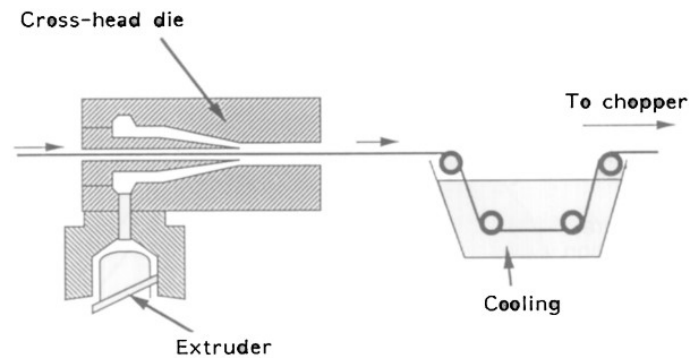


Figure 1.18 : Melt impregnation [29]

1.1.5.2.2. Imprégnation à l'aide d'un solvant (« solvent impregnation » en anglais)

Ce procédé consiste à imprégner le renfort fibreux dans une solution comprenant le polymère et un solvant adapté permettant de réduire sa viscosité. L'évaporation du solvant doit être totale afin d'éviter la génération de pores durant la consolidation du matériau. Ce procédé, très utilisé dans l'industrie, emprunte les mêmes mécanismes que ceux des techniques d'imprégnation de mise en œuvre des composites thermodurcissables. Un des inconvénients majeurs est le nombre limité de polymères solubles dans un solvant donné. De plus, l'utilisation de solvant est un risque sanitaire pour les opérateurs, référencé par REACH [29][43].

1.1.5.2.3. Imprégnation par une suspension aqueuse (« Slurry impregnation » en anglais)

Ce procédé consiste à élaborer des semi-produits thermoplastiques à l'aide d'une suspension aqueuse de particules de polymère. Ce processus garantit une production rapide de thermoplastiques avec une haute teneur en fibres et avec un minimum de dommage aux fibres. L'utilisation d'une base aqueuse pour l'élaboration de la suspension a également été choisie afin de réduire les risques sanitaires et de trouver une alternative à l'imprégnation en solvant.

Les suspensions aqueuses ont généralement une très faible viscosité (moins de 100 mPa.s), ce qui permet de s'affranchir du problème de viscosité élevée dans l'imprégnation d'un polymère fondu. L'utilisation d'un bain permet également de réduire les frictions entre la mèche et les rouleaux de guidage qui peuvent générer un endommagement des monofilaments [44], [45].

Le principe de cette méthode d'imprégnation peut être schématisé en quatre phases (Figure 1.19) : l'étalement de la mèche, son imprégnation, le séchage de l'eau et la fusion du polymère présente dans la mèche et la consolidation de la bande préimprégnée.

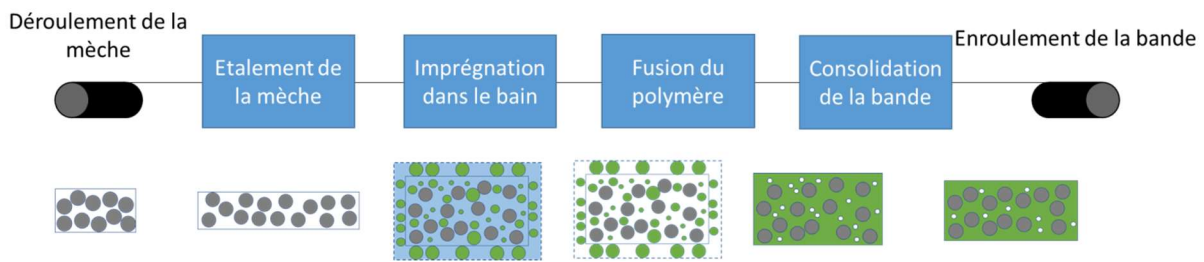


Figure 1.19 : Principales étapes de l'imprégnation par voie aqueuse, en vert le polymère (phase solide), en gris les monofilaments de carbone, en bleu l'eau (phase liquide) et en blanc l'air (phase gaz).

La mèche est tirée en continu sous une tension constante et aiguillée par un mécanisme de guidage sur des rouleaux.

Une étape supplémentaire peut être ajoutée si plusieurs bobines sont utilisées simultanément, afin d'assembler les mèches en une seule nappe [46], [47]. L'étalement de la mèche est une étape critique pour ce mode d'imprégnation (Figure 1.20). Un bon « étalement » des monofilaments augmente la section efficace d'imprégnation des particules sur la mèche et diminue le trajet des particules vers le centre de celle-ci.

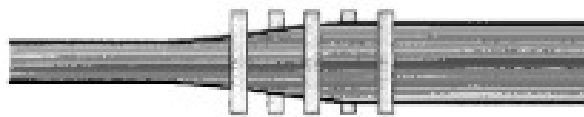


Figure 1.20 : Effet de l'étalement sur la mèche [48]

La mèche « sèche » non imprégnée offrant une surface latérale étendue, traverse le bain d'imprégnation en captant les particules de la suspension (Figure 1.21).

Le bain est constitué de trois éléments : les particules de polymère, le tensioactif et l'eau. Le tensioactif permet la création de micelles autour des particules de polymère hydrophobe et facilite leur dispersion dans l'eau en évitant la formation d'agrégats de particules. Le bain est maintenu sous agitation afin d'éviter la sédimentation rapide des particules [44].

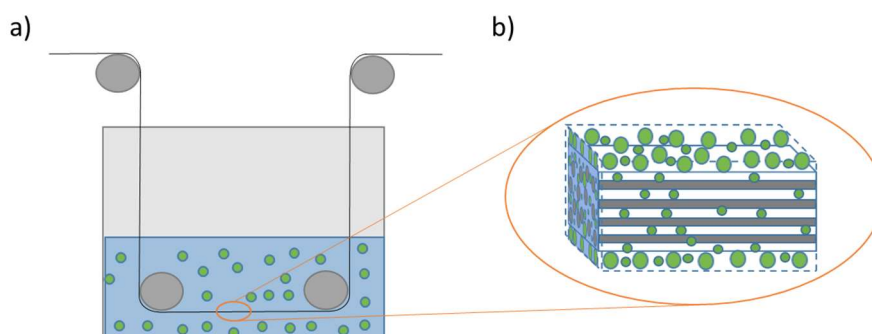


Figure 1.21 : a) schéma d'un bain d'imprégnation par voie aqueuse et b) schéma de la capture des particules lors de l'imprégnation d'une mèche. En gris les monofilaments de carbone, en bleu l'eau et en vert les particules de polymère.

La quantité de polymère retenue par la mèche dépend principalement de la concentration du bain en polymère, de la taille des particules, de la densité de monofilaments, de l'étalement de la mèche, de la vitesse et de la tension appliquées à la mèche.

Après être passée dans le bain, la mèche humide doit être séchée dans un four afin de faire évaporer l'eau, d'éliminer le tensioactif, et faire fondre le polymère. Il est important de noter que le tensioactif peut avoir une température de dégradation supérieure à la température de fusion du polymère entraînant une dégradation partielle du tensioactif. Il n'existe aucune étude à ce jour de cet impact sur les performances du composite ou sur son effet durant la vie de la pièce composite. Cette fusion s'accompagne de la coalescence des particules menant à une phase solide continue qui lie les fibres (Figure 1.22) [49]. Une porosité, plus ou moins importante peut exister dans la mèche imprégnée en sortie du four.

Le préimprégné subit ensuite un calandrage afin d'homogénéiser la microstructure et de compacter le préimprégné (Figure 1.22). Cette opération permet également de fixer l'épaisseur du semi-produit et de réduire la porosité à cœur. A l'issue du calandrage, le ruban est enroulé en bande continue sur un support (bobine). La qualité de l'imprégnation est évaluée par de nombreux paramètres, notamment les dimensions géométriques de la bande, la porosité à cœur, le taux d'emport défini comme étant la teneur massique en polymère dans la bande (ou tape) consolidée.

Dans ce procédé, plusieurs paramètres influent sur le taux d'emport :

- Paramètres extrinsèques liés au procédé : vitesse de défilement, tension de la mèche, vitesse d'agitation du bain, nombre et diamètre des rouleaux, distances entre ces rouleaux, hauteur du bain d'imprégnation ;
- Paramètres intrinsèques liés au matériau : concentration en polymère du bain, granulométrie de la poudre de polymère, masse linéique de la fibre, ensimage des fibres, viscosité de la suspension, nature du tensioactif.

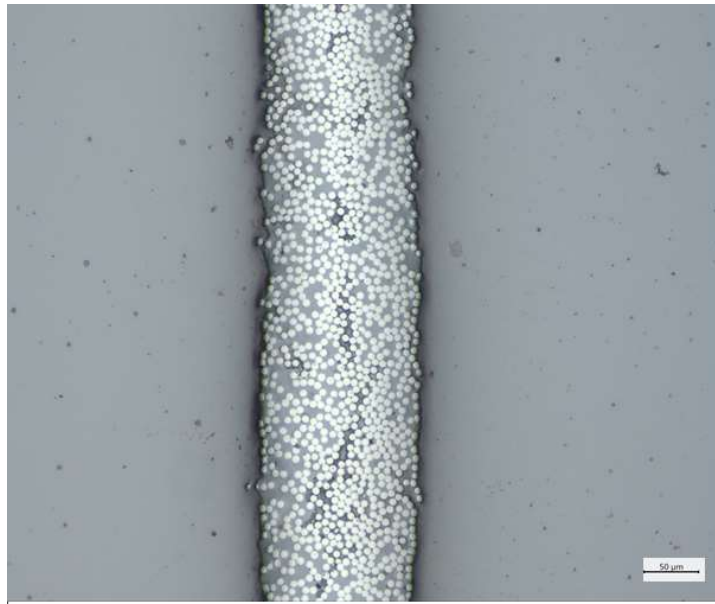


Figure 1.22 : Image d'une partie de bande consolidée C-PEKK

Les procédés d'élaboration des semi-produits sont complexes et sensibles aux variations de plusieurs paramètres. Il est très difficile de déterminer les paramètres optimaux en les étudiant tous indépendamment. De plus, très peu d'informations sont disponibles dans la littérature sur les mécanismes d'élaboration des rubans préimprégnés thermoplastiques. La compréhension et la modélisation de ces mécanismes d'imprégnation des poudres polymères dans un matériau fibreux et la consolidation du semi-produit sous température et pression représentent des verrous majeurs à l'optimisation de semi-produits à microstructure contrôlée. Des modélisations de la coalescence ou de la consolidation des prépregs sont proposées dans la littérature. De même, des études sur l'influence de certains paramètres sont également disponibles, mais elles se focalisent uniquement sur les impacts sur les propriétés mécaniques du semi-produit.

Très peu d'études décrivent les mécanismes d'imprégnation ou l'impact des paramètres de procédé sur ceux-là. Il est nécessaire de mieux appréhender ces mécanismes qui consistent, notamment dans cette étude, en la pénétration de particules d'une suspension aqueuse dans une mèche constituée de filaments de carbone étirée à vitesse constante. Nous ferons l'hypothèse que ce processus peut s'apparenter à un mécanisme de filtration d'une suspension aqueuse (appelée solution) présente dans un bain à travers une mèche de carbone (appelée filtre).

1.2. MECANISMES D'IMPREGNATION

Dans cette étude, la substance pénétrante est la suspension d'imprégnation qui est un système polyphasique. Rappelons qu'un système polyphasique est constitué d'au moins deux phases, par exemple : une phase continue (gaz ou liquide) et une phase dispersée composée de particules solides (grains, fibres), liquides (gouttes) ou gaz (bulles).

Ces particules peuvent être déformables ou indéformables, sphériques ou non. Le Tableau 1.4 recense les différents systèmes polyphasiques selon l'état des matières constitutives. Le système polyphasique le plus adapté pour décrire le bain d'imprégnation dans lequel seront présentes les particules de thermoplastique est la suspension.

		Phase disperse		
		Gaz	Liquide	Solide
Phase continue	Gaz	N/A	Aérosol	
	Liquide	Mousse	Emulsion	Suspension

Tableau 1.4 : Dénomination des différents systèmes polyphasiques

La filtration désigne le processus de séparation des constituants de la suspension considérée (dénommée solution) lorsque l'un d'eux est en phase liquide et l'autre en phase solide. Le schéma de la Figure 1.23 résume le processus de filtration et les mécanismes associés. Le filtre, dans notre cas la mèche, permet de retenir les particules solides qui peuvent être plus grosses que les pores du filtre considéré. Le liquide qui rentre en interaction avec le filtre est appelé solution alors que le solide qui est recueilli dans le filtre est appelé résidu, incluant le perméat ou filtrat (au sein du filtre) et le dépôt (en surface du filtre). La partie de la solution qui n'est pas retenue par le filtre est le rétentat.

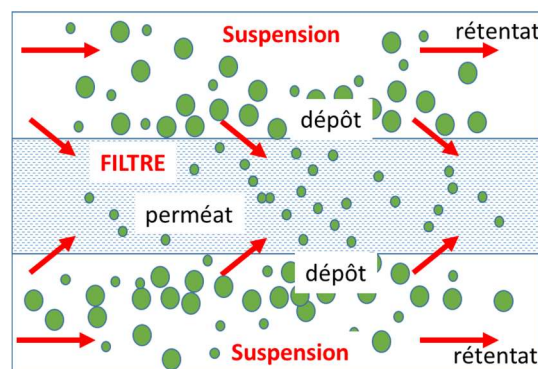


Figure 1.23 : Schéma du processus de la filtration.

Les mécanismes mis en jeu lors de l'imprégnation d'un milieu fibreux par une suspension chargée de particules s'apparentent donc à ceux de la filtration. Un parallèle sera fait entre les différents éléments du procédé de filtration et les éléments du procédé d'imprégnation afin de comprendre au mieux les mécanismes mis en jeu.

Plus particulièrement, la rétention (dépôt et perméat) de particules solides transportées par un écoulement dans un milieu fibreux sera étudiée. Les paragraphes qui suivent détaillent les constituants du procédé d'imprégnation et leurs caractérisations respectives puis le mécanisme de filtration.

1.2.1. LA SUSPENSION AQUEUSE

La suspension aqueuse est constituée d'un tensioactif et de particules de polymère thermoplastique micronisées. Les tensioactifs (que l'on appelle aussi agents de surface), partiellement solubles dans l'eau, ont la propriété de se concentrer, de s'agréger aux interfaces entre l'eau et les particules TP qui sont insolubles dans l'eau. Le résidu, ici, correspond aux particules TP retenues par le filtre. Le polymère retenu pour élaborer la suspension est le PolyEtherCetoneCetone (PEKK) et nous allons préciser dans ce qui suit quelques caractéristiques du polymère.

1.2.1.1. Polymère PolyEtherCetoneCetone (PEKK)

Le PEKK a été commercialisé pour la première fois dans les années 80 par la société Dupont pour le secteur aérospace [50]. Au début des années 2000, l'entreprise Oxford (rachetée par Arkema en 2009) a commercialisé différents grades ce même polymère. Ce polymère fait partie de la même famille que le polyEtherEtherKetone (PEEK). La principale différence entre ces deux polymères réside dans le ratio éther/cétone : le PEKK (Figure 1.24) possède davantage de liaisons cétones que de liaisons éthers. Cette différence permet d'augmenter la rigidité des chaînes polymères, ce qui accroît les températures de transition vitreuse et de fusion.

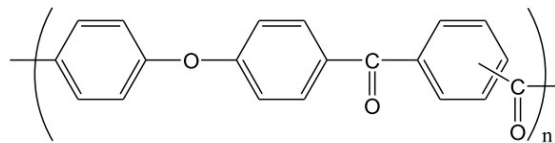


Figure 1.24 : Formule générale du PEKK [51]

Le PEKK présente une très bonne résistance à l'abrasion ainsi qu'aux agressions chimiques. Il est en effet capable de résister à de nombreux solvants, comme le benzène. Ce polymère possède également une très bonne stabilité diélectrique et des propriétés d'isolation, avantages clés dans le domaine de l'électronique. Enfin, le PEKK est ininflammable et ne dégage pas de fumées toxiques.

Le PEKK est très prisé dans les secteurs aérospace et automobile, mais aussi dans le secteur pétrolier et gazier grâce à sa résistance aux fortes pressions et aux hautes températures.

Le matériau présente un ratio élevé poids/résistance, ce qui en fait une solution idéale pour la fabrication de pièces stratégiques dans l'aéronautique où la course à l'allègement est lancée depuis plusieurs années.

1.2.1.1.1. Synthèse du PEKK

La synthèse du PEKK se fait par une réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Ce procédé consiste à faire réagir un chlorure d'acide avec un composé aromatique en présence d'un solvant chloré et d'un catalyseur de type acide de Lewis tel que le chlorure d'aluminium (Figure 1.25). C'est une réaction de substitution électrophile qui permet la formation d'une liaison C-C sur le cycle aromatique.

Les PAEK se caractérisant par une excellente résistance chimique et une température de fusion élevée, il est donc très difficile de trouver des conditions de polymérisation facilement praticables industriellement. Dans la littérature, il est décrit des conditions dans des solvants chlorés à une concentration relativement faible [51]

La réaction de polymérisation est dans ce cas dite précipitante. Elle débute en phase homogène puis le polymère précipite sous forme de particules poreuses. Cela conduit à l'occupation d'un volume important dans les réacteurs de synthèse et à une production en volume faible. La synthèse, utilisant notamment du chlorure d'aluminium, entraîne une série de traitements de purification afin d'éliminer toutes les impuretés pouvant affecter les propriétés finales du polymère synthétisé.

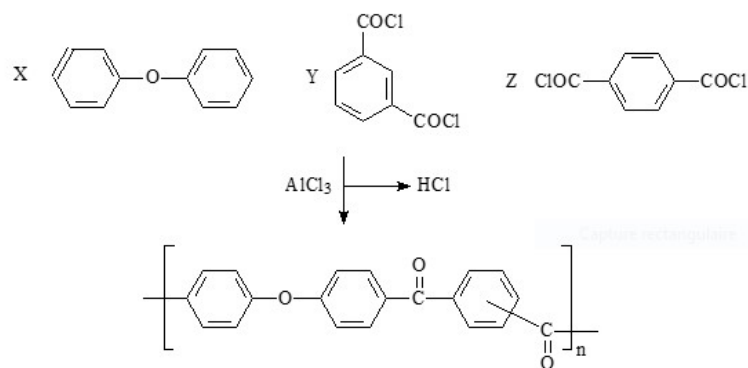


Figure 1.25 : Schéma de principe de la réaction

Une fois purifié, le produit synthétisé est séché et se présente sous forme de flocons poreux (flakes en anglais) qui sont ensuite micronisés pour obtenir de la poudre ou refondus au moyen d'une extrudeuse pour obtenir des granulés.



Figure 1.26 : Photos de flocons de PEKK (Kepstan® 7002PT)

1.2.1.1.2. Micronisation des flocons de PEKK

Les flocons de PEKK sont trop volumineux pour pénétrer entre les fibres de carbone constituant une mèche. Il faut réduire leur taille pour faciliter l'imprégnation. L'objectif de cette étape est de réduire les flocons d'environ 1 millimètre de diamètre à une dizaine de microns pour faciliter sa rétention par la mèche. La réduction de matière en petits fragments ou en poudre peut être obtenue par une opération de broyage. Les modes de fragmentation classiques consistent à soumettre le solide à une contrainte créée par des forces de contact. En fonction de la taille de poudre souhaitée, les forces mises en œuvre vont être différentes (Figure 1.27). Une fragmentation fine permet d'obtenir des particules de taille entre 1000 μm et 10 μm en mettant en jeu principalement des forces d'impact. Une fragmentation ultrafine (particules de tailles entre 5 μm et 10 μm) met en jeu des forces de compression, cisaillement, impact et attrition.

Les procédés de broyage des polymères sont très divers. Le broyage ou micronisation des particules peut se faire avec les flocons secs (voie sèche) ou avec une suspension de flocons de PEKK (voie humide).

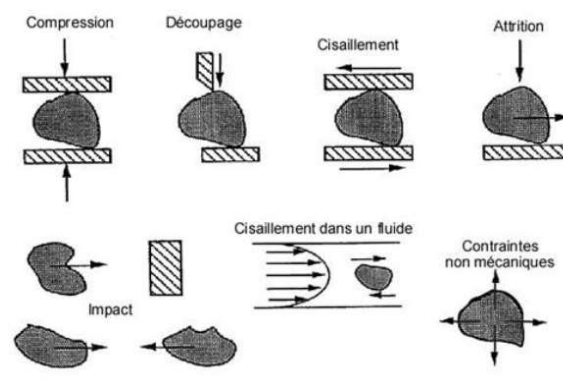


Figure 1.27 : Principaux modes de sollicitation [52]

Un exemple de broyage par voie sèche est la technologie de broyage par jet d'air. Le broyage est le résultat de collisions entre particules provoquées par leur circulation à des vitesses différentes sous l'effet de jets de gaz dans une enceinte fermée.

Cette micronisation est dite autogène. Aucun outil de broyage (billes par exemple) n'est utilisé, afin de limiter les risques de pollution de la poudre [53]. Les broyeurs à lit fluidisé ou de type attriteur sont d'autres exemples utilisés pour le broyage par voie sèche.

La micronisation par ultrason est un exemple de broyage par voie humide. L'effet du broyage des particules est basé sur une intense cavitation à ultrason. La cavitation est un phénomène qui génère de très hautes pressions et de forts courants de liquide qui permettent la dispersion, la désagglomération et le broyage selon l'intensité mise en jeu [54]. Les broyeurs à microbilles ou les moulins colloïdaux sont également des exemples pour le broyage par voie liquide. A la fin de la micronisation, une analyse morpho-granulométrie de la poudre est menée (Figure 1.28).

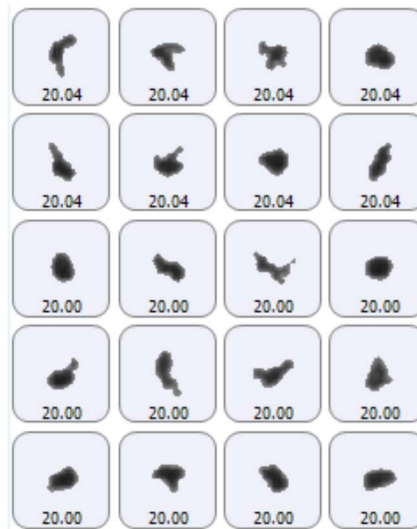


Figure 1.28 : Exemple de photos prises par Morpho-granulomètre (Morphologi G3 de Malvern ©SDTech, 2021).
Reproduit avec permission

Le diamètre des particules peut être mesuré de différentes manières. Usuellement, on mesure le diamètre de Féret, le diamètre de Martin ou le diamètre équivalent surfacique. Le diamètre de Féret est la distance entre les deux tangentes extrêmes, parallèles à des côtés opposés des particules. Le diamètre de Martin est la longueur de la corde qui partage la section projetée en deux parties égales. Le diamètre équivalent surfacique est le diamètre de la sphère ayant la même surface externe que la particule. C'est cette dernière méthode qui a été employée dans ce travail [55].

L'analyse de la taille des particules renseigne sur la distribution granulométrique de la poudre (Figure 1.29). A partir de cette distribution, le diamètre médian D_{50} et les diamètres de différentes populations peuvent être déterminés. Généralement, les diamètres D_{10} et D_{90} sont donnés en plus du D_{50} (médiane de la distribution). Ainsi, dire que $D_{10} = 12 \mu\text{m}$ signifie que 10% de la population a un diamètre moyen inférieur à $12 \mu\text{m}$. En plus de mesurer la taille des particules, la caractérisation de leur morphologie (circularité, élongation, convexité, solidité) fournit des informations complémentaires importants. Connell, Zhu et Bassi ont observé l'influence de la forme des particules sur les procédés de filtration [56].

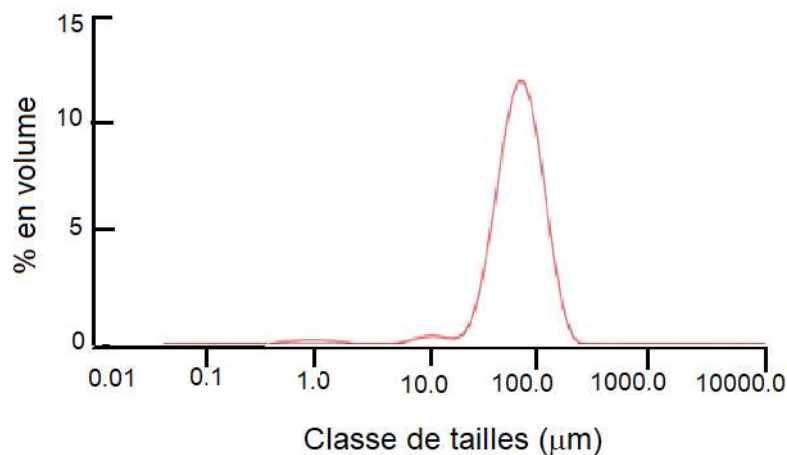


Figure 1.29 : Distribution du PEKK après micronisation – Kepstan® 7002 PT

Durant ces travaux de thèse, une poudre fine micronisée de PEKK Kepstan® 7002 PT pouvant être dispersée dans l'eau et permettant l'imprégnation des mèches de fibres de carbone, est utilisée. Le diamètre D_{50} des particules est d'environ 20 microns. Il est possible d'élaborer des suspensions avec une poudre d'une distribution monodisperse différente de la nôtre ou une distribution polydisperse.

1.2.1.2. Tensioactif

L'incorporation des particules de PEKK dans l'eau est rendue difficile par le caractère hydrophobe du polymère. Il est alors nécessaire de rajouter un tensioactif pour promouvoir la dispersion dans l'eau. Les tensioactifs (TA) sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties ayant des polarités différentes : l'une hydrophobe (sans affinité avec l'eau) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. Le choix d'un tensioactif est très important quand une suspension aqueuse est utilisée en vue d'élaborer un préimprégné.

Le tensioactif idéal pour la préparation de suspensions devrait avoir certaines caractéristiques :

- i. solubilité dans l'eau.
- ii. capacité de stabiliser les particules polymères. Cela permet de disperser la poudre de PEKK dans l'eau. Le tensioactif va former une micelle autour de chaque particule si l'on dépasse la concentration micellaire critique sinon les molécules de tensioactifs s'adsorbent à la surface de la particule sans totalement la recouvrir, ce qui permet leur dispersion dans l'eau. De plus, le TA recouvrant la surface de chaque particule rend plus difficile la formation d'agrégats. La concentration micellaire critique est la concentration en tensioactif dans une solution au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément.
- iii. utilisables en concentration micellaire critique afin de maximiser la formation de micelles et par conséquent l'efficacité de cet agent.

- iv. dégradation complète durant l'étape de fusion du polymère dans le cas idéal. Dans le cas contraire, il doit être éliminé un maximum, ne pas relâcher de sous-produits durant la consolidation et ne pas dégrader les propriétés de la matrice.

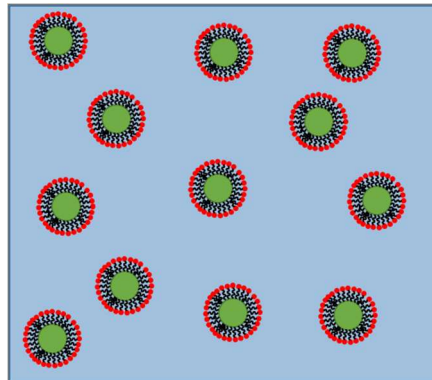


Figure 1.30 : Schéma de l'effet du tensioactif sur les particules de polymère. En vert les particules polymères, en bleu l'eau, en rouge et noir le tensioactif

Texier a utilisé des tensioactifs anioniques (partie hydrophile chargée négativement), non ioniques (ne comportant aucune charge) ou polymériques. Des exemples de tensioactifs utilisés dans la préparation de suspensions aqueuses de PEEK sont les tensioactifs non ioniques de type octylphenol ethoxydé (ce type de TA est depuis janvier 2021 interdit d'utilisation dû à la réglementation REACH) [57]. Plusieurs tensioactifs seront utilisés dans l'élaboration des suspensions pour étudier leurs impacts sur la dispersion des particules.

1.2.1.3. Caractérisation de la suspension

1.2.1.3.1. Teneur/Concentration de la suspension

La concentration de la suspension est exprimée en taux massique. En effet, du fait de la forme solide de la poudre de PEEK et du tensioactif utilisé, il est plus simple de peser les différents éléments pour préparer la suspension. De plus, la quantité de tensioactif est calculée à partir de la masse de polymère. La concentration massique de polymère est le rapport de masse des particules PEEK sur la masse totale. Cette caractérisation permet de suivre en continu l'évolution de la concentration du bain et de la réajuster si nécessaire.

1.2.1.3.2. Granulométrie de la suspension

La répartition des tailles de particules présentes dans la suspension est obtenue par granulométrie laser (Mastersizer 2000 de Malvern Instrument SA). La mesure du diamètre médian des particules de polymère est basée sur une technique de diffraction de la lumière.

L'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction dépendent de la taille des particules. Cette caractérisation renseigne sur la distribution statistique des tailles de particules dans la suspension et sur la présence éventuelle d'agglomérats.

1.2.1.3.3. Rhéologie de la suspension

Dans les suspensions dites « diluées » (Figure 1.31), la fraction volumique en espèce solide est très faible (<2%). Les particules étant très éloignées les unes des autres, aucune interaction à courte ou longue distance ne vient perturber leur trajectoire. Pour ce type de suspension, la viscosité augmente linéairement en fonction de la concentration en éléments solides. Les suspensions sont dites "concentrées" quand les concentrations volumiques sont comprises entre 2% et 60% [58]. La littérature présente de nombreux modèles décrivant la viscosité dynamique d'une suspension à partir de la viscosité dynamique du fluide hôte et de la fraction volumique en espèces solides [59]–[62]. Au-delà d'une concentration limite (60%), la suspension est considérée comme un solide.

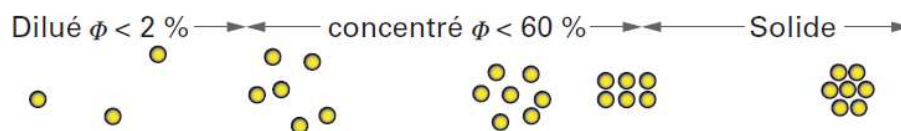


Figure 1.31 : Définition d'une suspension en fonction de sa concentration [58]

La gamme de suspensions utilisées dans cette étude se situe dans le domaine des suspensions dites « concentrées » (concentration entre 2% et 60%). Les valeurs maximales de viscosité des suspensions utilisées dans ce travail sont de 5 mPa.s (pour une concentration de 20%_m, soit 16%_v) obtenues pour une vitesse de cisaillement de 28 s⁻¹.

1.2.2. LA MECHE (FILTRE)

1.2.2.1. Définition d'une mèche

Le filtre considéré dans cette étude est une mèche de carbone constituée d'un agencement de fibres. Les mèches de carbone AS7 ne sont pas ensimées et sont constituées de 12 000 monofilaments de diamètre nominal 6,9 μm (Annexe I).

L'étude de l'imprégnation nécessite de connaître l'espace accessible aux particules à l'intérieur de la mèche en fonction de la concentration des particules dans le bain d'imprégnation et de la fraction volumique de fibre.

Un renfort de fibres longues est généralement décrit dans les catalogues des fournisseurs par les caractéristiques des mèches (rayon du monofilament, masse linéique, densité de fibre, nombre de monofilaments).

1.2.2.2. Etude microstructurale de la mèche

Pour observer les différentes microstructures des fibres au sein d'une mèche, nous pouvons utiliser deux types de méthodes :

- les méthodes dites « non destructives » qui procède par l'observation directe par diffraction d'une onde (rayons X, par exemple). La tomographie permet en effet d'observer plusieurs échelles caractéristiques, du monofilament à la préforme fibreuse, en passant par la mèche.
- les méthodes dites « destructives » nécessitent l'utilisation d'une résine pour figer la structure de la mèche afin de découper l'échantillon pour l'observer sous un microscope optique ou électronique.

1.2.2.2.1. Etudes non destructives

La tomographie à rayons X est une méthode de contrôle non-destructif de la matière. Elle permet d'obtenir l'image en 3D d'un objet volumique à partir de nombreuses coupes planes. La combinaison de vues prises sous différentes orientations permet de calculer et de construire une image numérique de l'objet étudié.

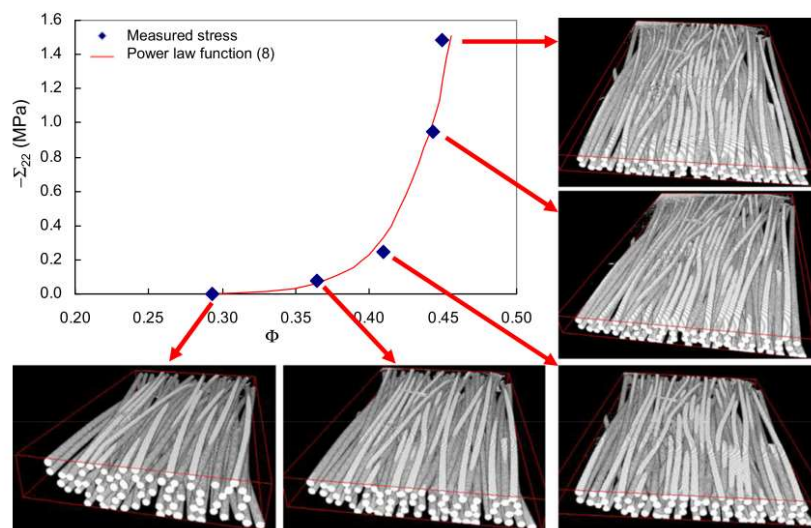


Figure 1.32 : Evolution de la contrainte de compression en fonction du taux volumique de fibres dans la mèche [63].

Latil [63] a procédé à des observations détaillées de la déformation microscopique et des mouvements des monofilaments au sein de mèches modèles comportant 69 monofilaments de diamètre 150 μm et sollicitées par compression transverse (Figure 1.32). De manière plus précise, la position, l'orientation, le déplacement et la déformation de chaque monofilament ainsi que la position et l'évolution de chaque contact fibre-fibre ont été suivis lors d'essais de compression.

Le suivi *in situ* de ces descripteurs de la microstructure permet d'analyser les micro-mécanismes de compaction des mèches et fournit des informations utiles pour les modèles théoriques ou numériques utilisés pour prédire la déformation des mèches sèches.

Ces techniques d'analyse par tomographie X avec des résolutions de 10 à 20 $\mu\text{m}/\text{voxel}$ bien adaptées pour identifier visuellement les contours des mèches, mais elles ne permettent pas d'examiner précisément les espaces intra-mèche sur une mèche réelle (6K, 12K ...) [64].

Les observations de mèches modèles ont permis à Latil [63] de documenter les géométries mésoscopiques réelles des préformes fibreuses (formes des sections de mèches), mais elles ne permettent pas d'accéder aux espaces intra-mèche. De plus, les images de microtomographie sont difficiles à utiliser telles quelles et font l'objet d'études spécifiques afin de permettre leur utilisation directe.

1.2.2.2. Etudes destructives

En procédant sur des images de microscopie électronique à balayage (MEB), Abbe et al. [65] ont étudié par analyse d'image des composites céramique-céramique afin d'en définir la morphologie et la microstructure. Bizet [66] a utilisé la technique d'analyse d'image quantitative pour caractériser l'espace poral au sein d'une architecture de mèches, plus particulièrement la microstructure d'un renfort unidirectionnel de fibres de verre dans un composite à matrice polyester insaturé.

Les sections transverses des mèches ont été observées par MEB en effectuant des coupes sériées sur un même échantillon (Figure 1.33). Des analyses métriques et stéréologiques ont été effectuées dans différentes directions pour caractériser l'anisotropie du milieu fibreux.

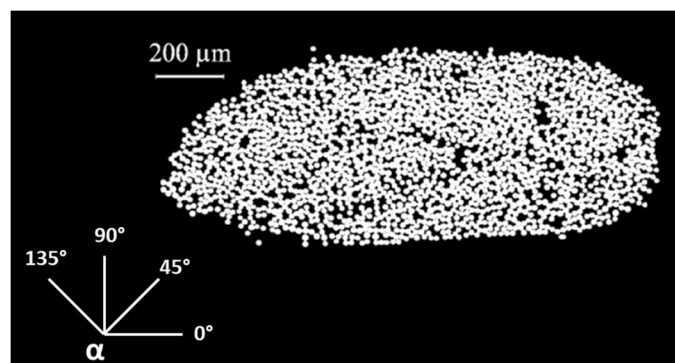


Figure 1.33 : Image MEB d'une coupe transversale d'un quasi UD fibre de verre/polyester insaturé avec α l'angle d'analyse de la microstructure [66]

La morphologie des pores (P) dans les mèches a été caractérisée en distinguant les macropores et les micropores, en termes de la fraction surfacique $A_A(P)$ et du libre parcours moyen $\overline{L(P)}$.

Le libre parcours moyen correspond à la médiane de la densité granulométrique en nombre des pores. Les variations de taille des mèches ont été mesurées sur les coupes sérielles en utilisant des mesures globales de surface de la mèche ou des mesures granulométriques au cœur des mèches (isotropie et variation en taille des pores).

Des exemples de mesures granulométriques en termes de densité de distribution en nombre des pores f_p , et de densité de distribution en mesure des pores g_p , obtenues par analyse d'image sont données pour plusieurs orientations angulaires α (Figure 1.34) [67].

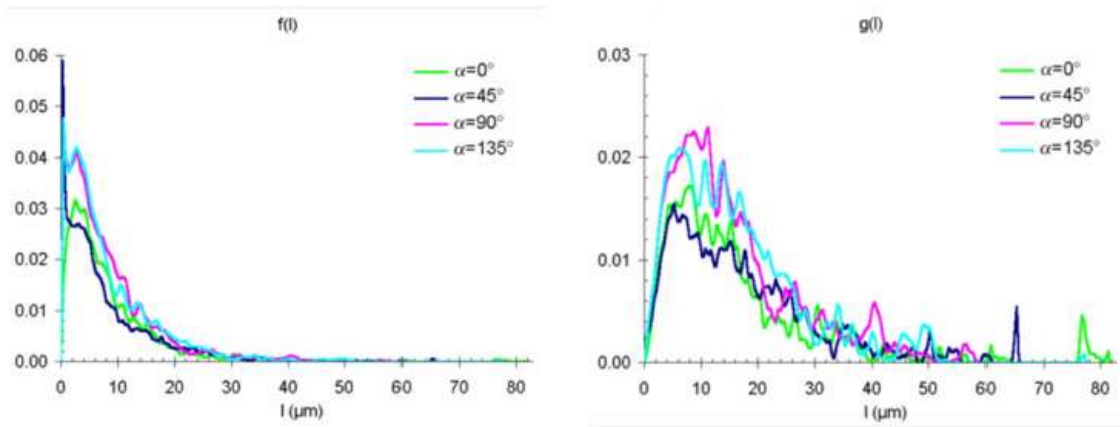


Figure 1.34 : Densités granulométriques en nombre et en mesure des pores d'un Quasi UD fibre de verre/polyester insaturé[67]

L'exemple d'une série de tamis d'ouverture décroissante permet de bien appréhender la différence entre une distribution en nombre et une distribution en mesure. Si des particules de tailles diverses (r , $2r$ et $4r$) sont tamisées, alors les grosses particules seront retenues en premier, puis les moyennes et enfin les petites. L'analyse statistique peut alors être faite en termes de nombre de particules par catégorie de taille (granulométrie en nombre) ou en pondérant le nombre par la taille (granulométrie en mesure) (Figure 1.35). On remarque que contrairement à l'analyse en nombre, l'analyse en mesure exacerbe les particules de plus fortes dimensions.

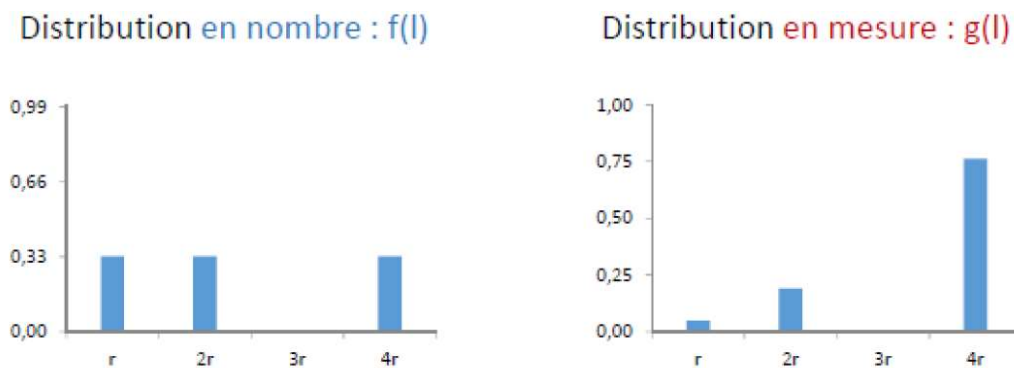


Figure 1.35 : Exemple de distribution en nombre et en mesure des particules

Pour la suite de notre étude, nous utiliserons une méthode d'analyse d'image quantitative pour caractériser la microstructure de la mèche. Cette analyse permettra de connaître l'espace poral accessible aux particules au sein d'une mèche.

La corrélation entre les distributions granulométriques en taille des pores et des particules polymères permettra de mieux appréhender la capacité des particules à pénétrer au sein de la mèche.

1.2.2.2.3. Comportement mécanique de la mèche en tension

Dans le procédé d'imprégnation de la mèche, celle-ci est soumise à un effort de traction lié à la tension appliquée au système d'enroulement et aux frottements des rouleaux d'étalement. Il en résulte une modification morphologique de la mèche.

➤ Etude expérimentale du comportement d'une mèche

❖ Comportement de la mèche en tension

Dans un essai de traction quasi-statique sur une mèche de fibres de carbone AS7 12K [8], on peut distinguer quatre domaines de comportement (Figure 1.36). Le début de la courbe peut être décrit par un premier domaine non-linéaire (A) expliqué par la déformation nécessaire pour que toutes les fibres soient effectivement chargées. Cet écart au comportement linéaire dépend du matériau et du procédé de fabrication de la mèche.

Suit un domaine de linéarité (B) correspondant au comportement élastique de la mèche. L'endommagement du réseau de fibres se traduit par un troisième domaine de comportement non linéaire (C). Dans la dernière partie de la courbe, les ruptures successives des fibres (D) entraînent la rupture globale de la mèche.

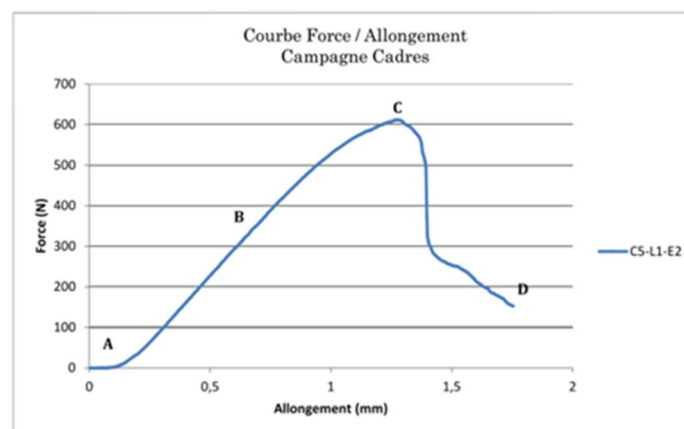


Figure 1.36 : Comportement en tension d'une mèche de carbone AS7 12K [8]

La notion de contrainte est parfaitement définie dans les matériaux continus, elle est moins évidente pour une mèche. Par exemple, si un essai de traction est fait sur deux mèches ayant des sections apparentes S_1 et S_2 et contenant le même nombre de fibres avec des densités de fibres différentes tels que décrit sur la Figure 1.37.

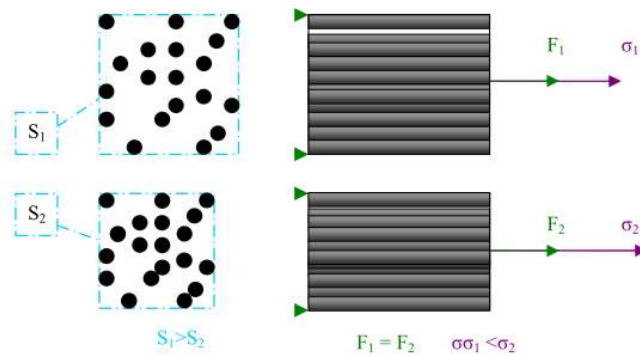


Figure 1.37 : Difficulté de la définition d'une contrainte, liée au changement de section apparente de la mèche [68]

Le nombre de fibres étant le même dans les deux sections, le comportement de la mèche en tension sera identique dans les deux cas. La définition d'une contrainte dans la mèche par le rapport de l'effort appliqué à l'aire de la section apparente n'a que peu de sens, celle-ci n'ayant pas une influence directe sur la réponse en effort du matériau. Le comportement en traction de la mèche n'est finalement pas caractérisé par un module d'Young mais par une rigidité, c'est-à-dire, le rapport de l'effort à la déformation dans la partie linéaire d'un comportement en tension, et par un effort maximal [68].

Lors de la fabrication de bandes préimprégnées, les tensions appliquées aux mèches dans le module d'imprégnation sont faibles (moins de 10N) et deviendront plus importante dans le module d'enroulement. Cette gamme de tension se situe dans le domaine de comportement linéaire en début de chargement. Ces phénomènes sont accentués quand le nombre de fibres est élevé. Comme le montre Florimond [69], les interactions fibre-fibre dans une mèche ayant un nombre de fibres élevé ont une forte influence sur la rigidité.

Cela est perceptible sur les graphiques issus des essais de traction sur des mèches de fibres de verre de 300 tex (600 fibres de diamètre 14 μm) ou de 900 tex (2000 fibres de diamètre 16 μm) (Figure 1.38). Ce comportement est expliqué par des effets de surlongueurs et des ondulations des monofilaments dans la mèche.

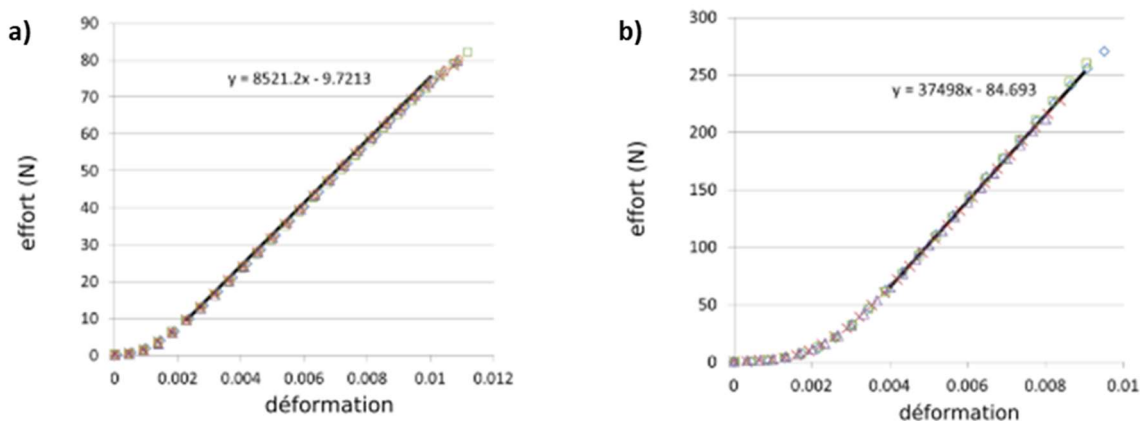


Figure 1.38 : Courbe effort - déformation sur une mèche de bobine 300 tex (a) et 900 tex (b) [69]

Chudoba [70], [71] a proposé un modèle décrivant l'effet de la mise en tension différée de fibres (comportement non-linéaire) lors de la mise en tension d'une mèche. L'origine de cette mise en tension différée correspond à une sur-longueur des fibres par rapport à la longueur de la mèche. Leca [8] a utilisé ces travaux pour modéliser des essais de traction sur mèche afin d'appréhender l'influence des fibres rompues sur le comportement global de la mèche en tension. Le modèle proposé permet de prendre en compte une partie des variabilités (effet de surlongueur, prise dans les talons, contrainte à rupture des fibres) dans l'analyse du comportement en tension des mèches.

❖ Compaction de la mèche dans le plan transverse

La compaction est la réduction de l'aire de la section transverse de la mèche, c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à la direction principale de la mèche. La compaction d'une mèche comporte plusieurs étapes : les fibres commencent par se réorganiser de façon à combler les vides, cela survient généralement par la flexion des fibres et confère un comportement élastique à la mèche. Un blocage est ensuite progressivement atteint (interaction entre les fibres) et la rigidité de compaction de la mèche tend vers celle du matériau constitutif des fibres [68].

Latil [11] a procédé à des observations minutieuses de la déformation microscopique et des mouvements au sein d'une mèche de verre de fibres pendant des essais mécaniques de compression simple (flancs libres) et de compression en déformation plane (flancs bloqués) dans un tomographe à rayons X (Figure 1.39).

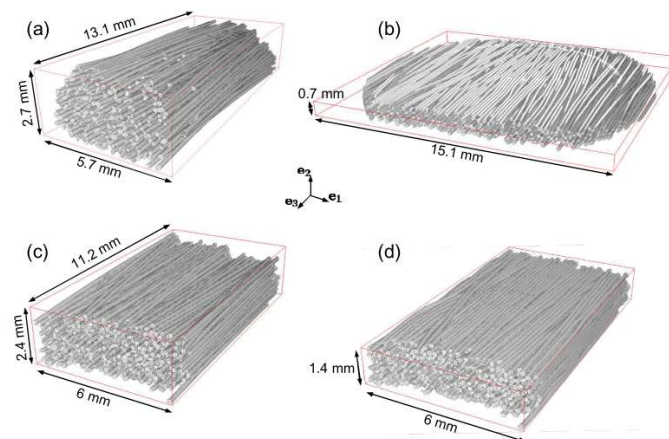


Figure 1.39 : Rendu 3D des images de tomographie. (a) État initial et (b) final lors de l'essai de compression simple; (c) État initial et (d) final lors de l'essai de compression en déformation plane) [11].

Les rendus tridimensionnels des images de tomographie (Figure 1.39) permettent la détermination de la fraction volumique de fibres ϕ et de l'évolution des dimensions de la mèche. La contrainte de compression est calculée à partir de la force appliquée sur la mèche et des dimensions de la boîte. En corrélant ces données, Latil a pu suivre l'évolution de la contrainte en fonction de la fraction volumique de fibres (Figure 1.40).

Il en a conclu que pour une même fraction volumique de fibres, les niveaux de contrainte requis pour compacter les mèches de fibres en compression simple sont plus importantes que ceux enregistrés dans le cas de la compression en déformation plane.

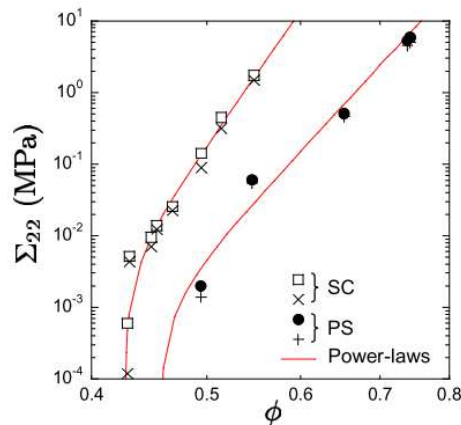


Figure 1.40 : Graphe log-log de la contrainte macroscopique en compression Σ_{22} (MPa) en fonction de la fraction volumique Φ [11]

Chen [72] a explicité le comportement à la compression transverse d'une mèche de section ellipsoïdale à l'aide d'un modèle micromécanique. Il a ainsi exprimé l'effort de compression en fonction de l'écrasement de la mèche et du module d'Young axial des fibres selon une relation empirique.

Valette et al. [73] ont mis au point un dispositif permettant de caractériser le comportement en compression transverse de mèches sollicitées simultanément en compression et en tension. Ces auteurs rapportent une variation non linéaire de l'épaisseur et de la largeur, ceci pour une tension de 9 N et un effort un en compression qui varie jusqu'à 150 N sous une tension de 9 N. Cette même constatation a été faite pour la largeur de mèche. Ces résultats sont conformes aux comportements rapportés dans la littérature pour des mèches sans tension [63]. Soumise à un effort de compaction, la réponse en déformation transverse est classiquement non linéaire.

➤ Etude numérique du comportement en tension d'une mèche

La modélisation d'une mèche en tension doit répondre à un grand nombre de conditions. En fonction des informations recherchées, une approche semblera mieux adaptée qu'une autre, mais il est certain que les méthodes numériques doivent être choisies en fonction des objectifs à atteindre. Plus grande est la précision recherchée, plus les modèles devront être complexes et plus les paramètres des modèles seront difficiles à identifier.

❖ Modélisation à l'échelle microscopique

Une modélisation de la mèche à l'échelle microscopique se fait en considérant l'ensemble des monofilaments. Le comportement de la fibre est considéré orthotrope linéaire, et ses grandeurs caractéristiques sont bien identifiées. La difficulté de cette approche est la gestion des nombreuses fibres constituant la mèche, et notamment le contact entre les fibres. Dans la littérature, de nombreux articles portent sur la simulation des cordes et des câbles, qui s'apparentent à des mèches comportant moins de fibres et étant fortement torsadées. Durville [74] propose une approche numérique pour analyser les mécanismes de déformation des fibres au sein d'une mèche suivant différentes sollicitations. Ses travaux permettent notamment de visualiser au cours d'une sollicitation mécanique, le réarrangement des fibres au sein d'une mèche et les contraintes dans chaque fibre. Il utilise une modélisation par éléments finis, appliquée à des milieux enchevêtrés (logiciel *Multifil*), ce qui permet d'analyser finement les interactions contact-frottement au sein d'un ensemble de fibres [75], [76]. La méthode qu'il utilise dans *Multifil* permet une détection automatique des contacts le long des fibres.

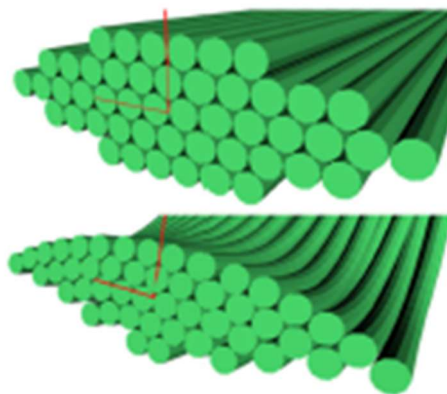


Figure 1.41 : Simulation d'une section de mèche [74]

Moustacas et al [77] se sont intéressés à la géométrie et aux déformations d'une mèche de fibres de carbone soumise à une compression transverse. *Multifil* ne permettant pas de simuler une mèche de 48K, Moustacas a opté pour une modélisation de « macrofibres » représentant un certain nombre de fibres. Le comportement de ces « macrofibres » est analysé par une approche d'homogénéisation en fonction du nombre de fibres traitées (Figure 1.41). Ces auteurs ont simulé la variation de la largeur et de l'épaisseur en faisant l'hypothèse d'un assemblage elliptique et d'une évolution du taux volumique de fibres suivant un arrangement hexagonal compact avec l'introduction d'un certain « désordre » dans l'arrangement initial des monofilaments (ondulations, effet de surlongueur ...). Cette modélisation a été comparée à des valeurs obtenues expérimentalement. L'introduction de ce désordre conduit à un meilleur accord entre les résultats numériques (courbe orange de la Figure 1.42) et les mesures expérimentales (courbe bleu de la Figure 1.42), en particulier au début du chargement en compression transverse.

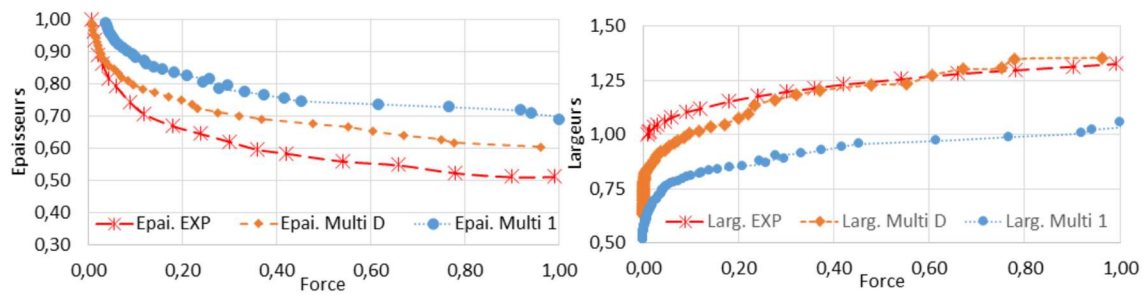


Figure 1.42 : Courbes de compaction : variation, de la largeur en fonction de la force (gauche) et de l'épaisseur en fonction de la force (gauche) (Valeurs adimensionnées) ; Données expérimentales, résultats des simulations sans désordre (Multi1) et avec désordre (MultiD) [77]

Même si cette approche microscopique semble appropriée pour décrire les réarrangements locaux des monofilaments, elle ne permet pas de décrire une mèche de 12000 fibres. Une description avec des « macrofilaments » reste envisageable.

❖ Modélisation à l'échelle macroscopique

La modélisation à l'échelle macroscopique se fait pour une mèche considérée comme un milieu continu et à comportement isotrope transverse. Des approches analytiques ont été développées afin d'accéder aux grandeurs géométrique et mécanique. Elles sont basées sur une forme simple de la mèche et sur des hypothèses du comportement mécanique de celle-ci. Plusieurs modèles ont été élaborés afin d'obtenir la géométrie finale des mèches.

Lomov a proposé un modèle associé au logiciel *Wisetex*. La géométrie de la mèche est obtenue par minimisation de l'énergie de déformation jusqu'à l'équilibre statique en prenant en compte les différentes contributions mécaniques (tension, flexion, torsion, compressions, interactions fibre/fibre) [78], [79].

D'autres approches plus phénoménologiques tentent de proposer des lois de comportement de mèches vues comme des milieux continus soit hypoélastique [63], [69], [80]–[84] soit hyperélastique [68], [85], [86] isotropes transverses. Les résultats obtenus par Latil [11] tendent à montrer un caractère hyperélastique marqué des mèches lorsqu'elles sont sollicitées en flexion et un caractère hypoélastique prononcé en compression ; la mèche se comporte ainsi comme un milieu granulaire bidimensionnel avec de forts réarrangements et une micromécanique liée aux réseaux de contacts.

En se basant sur les observations expérimentales, Badel [80] a proposé un modèle phénoménologique continu et hypoélastique pour les mèches de fibres. Charmetant [68] a poursuivi avec une démarche similaire dans un cadre hyperélastique.

- Loi Hypoélastique

L'approche proposée par Boisse [84] pour simuler la mise en forme des milieux fibreux est une approche hypoélastique non linéaire notamment présentée dans les travaux de Badel [80]. La mèche est considérée comme un milieu continu et isotrope transverse. La loi hypoélastique permet de relier un incrément de contrainte au taux de déformation subie par le matériau.

Les paramètres de la loi dépendent de l'état de déformation du matériau et peuvent être caractérisés à l'aide de manipulations expérimentales dédiées. Le principal avantage de ce type de loi de comportement est la facilité à être enrichie de manière à formaliser un comportement non linéaire viscoélastique ou viscoplastique. Cette approche est principalement destinée à simuler la mise en forme de préformes fibreuses.

- Loi Hyperélastique

Charmetant [68] a mis en place une loi hyperélastique pour les mèches constituant les préformes fibreuses, basée sur une description de leurs modes de déformation. Ces modes de déformation découlent d'invariants porteurs de sens physique dans le cadre de modélisations numériques sous *Abaqus*. L'avantage de ce type d'approche réside dans le découplage des modes de déformation, permettant ainsi de les mettre en évidence et de les identifier séparément. Quatre modes de déformation de la mèche peuvent être alors identifiés : l'élongation, le cisaillement, la compaction et la distorsion (cisaillement dans le plan transverse).

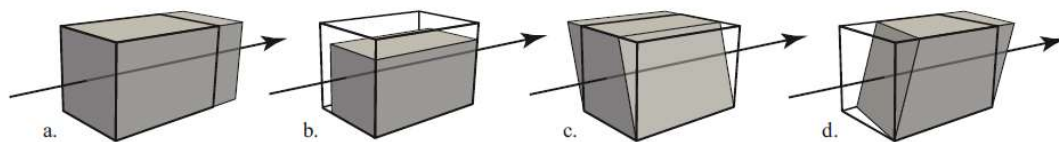


Figure 1.43 : Modes de déformation de la mèche (la flèche désigne la direction des fibres) : (a) élongation (b) compaction (c) distorsion (d) cisaillement transverse [68]

La modélisation macroscopique en considérant un milieu continu à l'échelle de la mèche est moins gourmand en temps de calcul. Cependant, l'utilisation d'une loi hypoélastique ou hyperélastique ne permet pas une visualisation des réarrangements locaux des monofilaments au sein d'une mèche mais peuvent offrir l'avantage de simuler l'évolution de la section de la mèche en fonction des différentes sollicitations /déformations durant son défilement dans les différents modules de la ligne d'imprégnation.

Les modèles microscopiques, certes très coûteux en temps du fait du nombre de fibres considérés, permettent de modéliser une mèche à partir de fibres qui la constituent. Leur principal avantage provient de la visualisation de la déformation de la mèche et de l'évolution de sa microstructure.

1.2.3. PROCESSUS DE FILTRATION

1.2.3.1. Mécanismes de filtration

Les filtres retiennent les particules par deux principaux mécanismes de colmatage. Quand les particules sont de taille significativement supérieure à celles des pores du filtre, elles forment un dépôt (ou gâteau) sur la surface. Le colmatage est dit externe (Figure 1.44A). En revanche, si les particules sont de taille inférieure à la taille des pores et que la suspension est faiblement concentrée, le colmatage se forme à l'intérieur du filtre : il est dit interne (Figure 1.44B).

Un phénomène de pontage a lieu quand la concentration est plus élevée : plusieurs particules arrivant simultanément sur un pore forment alors un pont à l'entrée et sont bloquées (Figure 1.44C) [87].

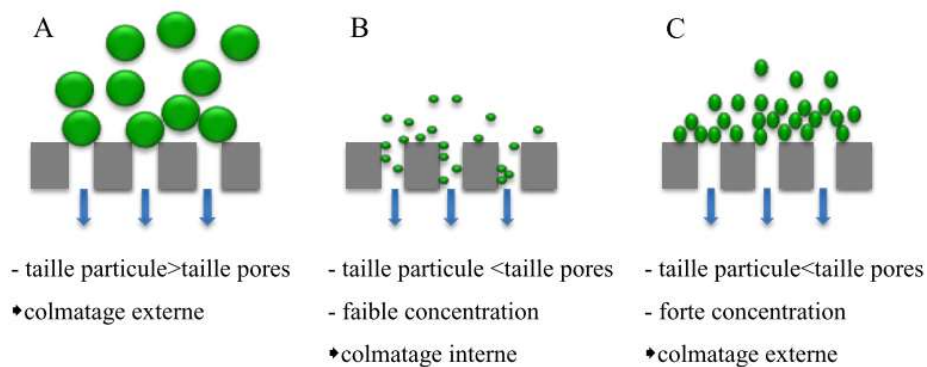


Figure 1.44 : Effet de la taille et de la concentration des particules sur le colmatage [88]. En vert les particules polymères, en gris les monofilaments et en bleu l'écoulement.

L'analyse du processus de filtration tangentielle peut être résumé par le schéma de la Figure 1.45.

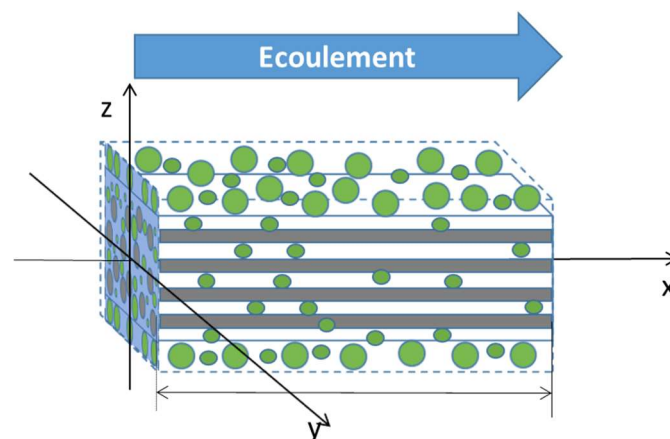


Figure 1.45 : Schéma de la filtration tangentielle. En vert les particules polymères, en gris les monofilaments et en bleu l'écoulement.

La taille des particules est une donnée très importante afin de connaître les mécanismes et les forces mis en jeu durant la filtration. De manière générale, les forces de gravitation et hydrodynamique sont les principales forces mises en jeu dans la filtration. Avec de très petites particules (moins de 10 μm), les forces d'interactions entre les particules seront à prendre en compte (Annexe III) [87].

1.2.3.2. Analyse du processus de filtration

L'analyse du processus de filtration tangentielle doit ainsi permettre de mieux appréhender les mécanismes physiques de transport et de rétention de particules solides dans un milieu fibreux.

Comme décrit précédemment, le taux d'emport est la quantité de polymère embarqué par la mèche. Il peut être divisé en deux parties : le taux d'emport à cœur (rétentat) et le taux d'emport en surface (le dépôt). Le taux d'emport à cœur est la proportion de particules pouvant entrer dans la mèche.

Le taux d'emport en surface représente la proportion de polymère qui se dépose en surface. Le taux d'emport à cœur peut être estimé à partir de la caractérisation de l'espace poral et la répartition cumulée des tailles de particules. Mais, il reste plus difficilement quantifiable que le taux d'emport en surface. Ce dernier illustre un dépôt ou une couche de polymère en surface de la mèche.

Plusieurs travaux ont été menés sur la formation du dépôt [68]-[69] mais aucun adapté aux problèmes posés lors des procédés de mise en œuvre des composites. L'approche classique évalue le colmatage de manière globale par le biais du suivi des paramètres physiques (pression, perméabilité...) au cours des essais de filtration. Le suivi local en temps réel de la formation du dépôt est indispensable pour comprendre les mécanismes impliqués.

Les différentes techniques qui permettent l'étude de la formation du dépôt peuvent être répertoriées selon plusieurs critères :

- techniques non-invasives : la génération et la détection du dépôt doivent être externes au module de filtration.
- analyse en temps réel : l'étude de phénomènes dynamiques nécessite de mettre en œuvre des techniques qui ont des temps de réponse très rapides.
- résolution du système de mesure : elle doit être de l'ordre de grandeur ou plus petite que la taille des particules afin de pouvoir analyser l'organisation et la structure des dépôts.

En pratique, il est difficile d'observer en temps réel des événements au voisinage d'un pore avec une bonne résolution. La plupart des techniques de caractérisation des dépôts nécessitent le développement de dispositifs spécifiques.

1.2.3.2.1. Méthodes non optiques

Ces techniques présentent plusieurs avantages tels qu'une forte résolution et une acquisition rapide. En revanche, la complexité de ces méthodes et l'interprétation des données peuvent se montrer difficile d'utilisation.

➤ Réflectométrie ultrasonique

La réflectométrie ultrasonique est une des premières méthodes mise au point pour caractériser un dépôt (Figure 1.46). Lorsqu'une onde sonore rencontre une interface, une partie est transmise et l'autre est réfléchi.

L'analyse de la réponse permet de mesurer la position ou le déplacement d'une interface. Elle renseigne sur les caractéristiques physiques des milieux traversés.

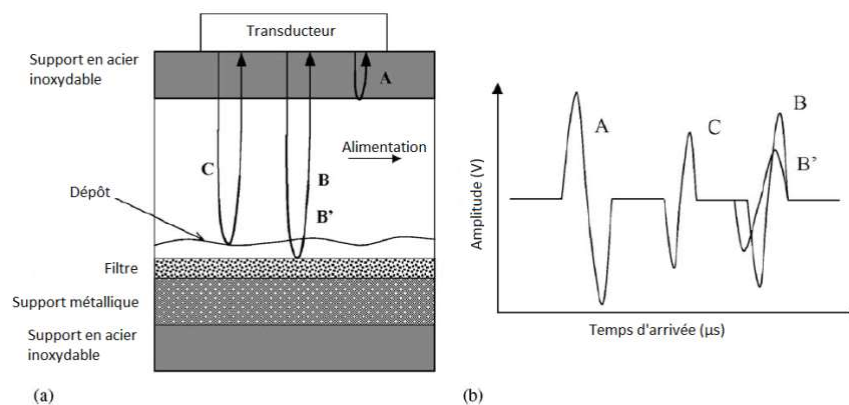


Figure 1.46 : Principe de la réflectométrie ultrasonique : (a) : Diagramme de la réflexion du signal sur une section d'une membrane colmatée, (b) Signal de l'onde sonore réfléchi [89].

Cette technique a été utilisée par Li [91] pour caractériser les différentes interfaces d'un dépôt formé sur une membrane plane durant le traitement d'un effluent. L'épaisseur et la densité du dépôt ont pu être déterminées par la comparaison entre l'amplitude et le temps d'arrivée du signal réfléchi pour un filtre sans et avec colmatage.

➤ Imagerie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN rend possible la caractérisation chimique et spatiale du colmatage, la visualisation de l'écoulement et la détermination de la concentration locale du dépôt. Son principe repose sur l'excitation et la relaxation des protons dans un échantillon soumis à un champ magnétique. La modification de l'alignement des protons sous l'effet d'une fréquence magnétique provoque une résonance.

Lors du retour à leurs états d'équilibre, les protons émettent une onde électromagnétique dont l'intensité est proportionnelle au nombre de protons présents dans l'échantillon. L'analyse des données est très complexe, ce qui limite très fortement l'intérêt pour la RMN.

1.2.3.2.2. Méthodes optiques

Les techniques optiques sont généralement utilisées avec un microscope équipé d'un appareil photo ou d'une caméra. Elles nécessitent la fabrication d'un dispositif spécifique.

➤ Microscopie électronique à balayage

Boissier [92] a utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier l'impact des particules présentes dans le vin rouge (*Saccharomyces cerevisiae*, bactéries lactiques et colloïdes) sur les performances de la filtration tangentielle dans différentes conditions hydrodynamiques notamment pour estimer la réversibilité du dépôt. Les MEB « traditionnels » ne permettent pas une observation précise en temps réel. Avant l'observation du filtre, celui-ci doit être retiré du dispositif de filtration et subir un traitement (métallisation ...). Ces traitements peuvent détruire ou déstructurer le dépôt formé. Avec les MEB dits « environnementaux » (faibles vides ou utilisation de gaz), les problèmes d'observation directe et de traitement sont fortement réduits mais l'observation de la formation d'un dépôt n'est toujours pas possible.

➤ Observation directe

Les techniques d'observation directe utilisent des microscopes équipés de caméra vidéo permettant un suivi, en temps réel et *in situ* de la formation d'un dépôt.

Li et al. [93] ont été les premiers à observer des dépôts en utilisant une membrane transparente et en plaçant l'objectif du côté du perméat (DOTM : Direct Observation Through Membrane).

La résolution de cette technique est de l'ordre de 1 μm et peut être améliorée en utilisant un microscope à épifluorescence. Les travaux utilisant les observations par DOTM n'ont été possibles qu'en utilisant des membranes et des dispositifs de filtration transparents.

Mores et Davis [94] ont modifié la DOTM en plaçant le microscope du côté de l'alimentation (DVO : Direct visual observation). Grâce à cette nouvelle configuration (DVO), ils ont pu observer le dépôt et le retrait de levure coloré sur des membranes d'alumine et d'acétate de cellulose. La DVO peut être utilisée avec des membranes non transparentes.

En revanche, la solution doit être transparente. Dans notre cas, la suspension de PEKK et la mèche de carbone étant toutes les deux non transparentes, il est impossible d'utiliser ces techniques pour la visualisation du dépôt de particules sur la mèche.

➤ La triangulation laser

Cette technique optique repose sur le principe de la réflexion d'un rayon laser lorsqu'il entre en contact avec la surface de la membrane ou celle du dépôt.

L'angle de ce rayon change en fonction de l'épaisseur du dépôt ce qui permet de l'estimer. La trigonométrie laser nécessite une chambre de filtration munie d'une fenêtre d'observation. (Figure 1.47).

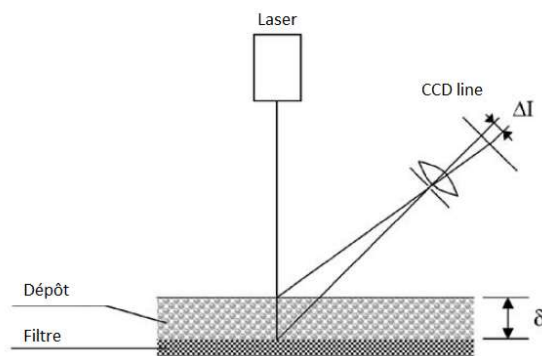


Figure 1.47 : Schéma du principe de la triangulation laser [89]

➤ Capteur optique

Hamachi et Mietton-Peuchot [95] ont mis au point une méthode de mesure de la hauteur du dépôt et de son évolution. Le principe de la technique repose sur l'absorption de la lumière d'un faisceau de laser Hélium par le dépôt. Le faisceau laser est focalisé tangentiellement à la surface du filtre, l'image du point focal est captée par un capteur optique (photomultiplicateur), ce qui permet une mesure immédiate du signal. La variation de l'intensité de signal correspond directement à l'épaisseur de gâteau. Une étape de calibrage doit être réalisée avec des dépôts de hauteurs connues permettant de déterminer la corrélation entre intensité du laser et hauteur du gâteau.

Cette technique se révèle être une méthode de caractérisation de colmatage efficace qui permet la mesure de l'épaisseur de la couche de gâteau *in situ* et en temps réel, sans perturbation des phénomènes menant au dépôt des particules. Elle peut être utilisée pour des suspensions contenant des particules qui absorbent la lumière du laser. Toutefois, la concentration de la suspension constitue le facteur de limitation de cette technique.

Notre objectif est de déterminer le taux d'emport dans un processus de filtration tangentielle. Les techniques d'analyse optique ne peuvent être employées car les concentrations utilisées dans l'élaboration de suspensions induisent une opacité du milieu. Par conséquent, nous devons rechercher d'autres méthodes d'analyse permettant de quantifier le taux d'emport sur un banc d'imprégnation en continu.

1.3. LIGNES D'IMPREGNATION A L'IRT SAINT-EXUPERY

Les mécanismes d'imprégnation par une suspension aqueuse ont été décrits précédemment. L'IRT Saint-Exupéry a fait l'acquisition d'une ligne d'imprégnation semi-industrielle et a élaboré un pilote expérimental pour élaborer des bandes préimprégnées à microstructures contrôlées. Ces bancs permettent d'étudier l'imprégnation des mèches en fonction des paramètres procédés aux moyens de critères de qualité.

1.3.1. DESCRIPTION DES LIGNES D'IMPREGNATION A L'IRT SAINT-EXUPERY

1.3.1.1. Ligne d'imprégnation semi-industrielle

La ligne d'imprégnation semi-industrielle (Figure 1.48) permettant la production de bandes composites thermoplastiques/mèche de carbone UD continues peut être décrite par la combinaison de sept modules (Figure 1.49).



Figure 1.48 : Photo de la ligne semi-industrielle de l'IRT Saint-Exupéry

Le premier module est celui du déroulage. C'est un cantre où plusieurs bobines de mèches sont positionnées et dont la tension de déroulage est contrôlée. Les mèches vont passer par un système d'assemblage afin de former une nappe (module d'assemblage).

La nappe passe ensuite par un module d'étalement dont le rôle est d'écartier les monofilaments constituant celle-ci. Le module suivant est celui d'imprégnation basé sur une technologie d'imprégnation plein bain (« slurry » en anglais). Pour cette raison, il est composé d'un récipient accueillant la suspension dans lequel le renfort s'imprègne de particules polymères.

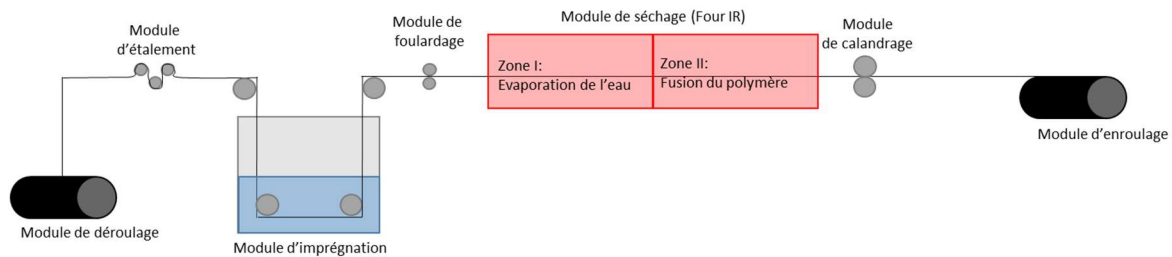


Figure 1.49 : Schéma de la ligne d'imprégnation semi-industrielle

Un four constitue le module de séchage. Il permet d'évaporer l'eau et de faire fondre le polymère au sein de la mèche. Une fois la bande thermoplastique sortie du four, elle passe dans un module de calandre afin d'ajuster ses dimensions géométriques et réduire sa porosité. En bout de ligne, un module d'enroulage constitué d'un tracteur pilotant la vitesse de défilement de la ligne et d'un enrouleur permet de réaliser des bobines de rubans préimprégnés TP (« Tape » en anglais).

1.3.1.2. Pilote expérimental d'imprégnation

Le pilote expérimental d'imprégnation (Figure 1.50) permettant la production de bandes composites thermoplastiques à partir de mèches de carbone UD continues se compose de cinq parties. Les principales différences avec la ligne semi-industrielle sont le nombre de bobines positionnables sur le cantre (trois maximum), l'absence de module de calandrage et d'un système d'assemblage des mèches.



Figure 1.50 : Photo du pilote expérimental d'imprégnation

1.3.2. CRITERES DE QUALITE DES BANDES PREIMPREGNEES

Il est important de définir des critères pour évaluer la qualité de fabrication de la bande préimprégnée et pour constituer la fiche produit du préimprégné susceptible d'intéresser les industriels.

Parmi ces critères se trouvent :

- les dimensions géométriques (largeur et épaisseur), mesurées en continu durant le processus de fabrication.
- le taux d'emport, c'est-à-dire l'emport du polymère par la mèche, qui est mesuré à chaque arrêt de production. Pour rappel, le taux d'emport massique est défini comme étant le taux de polymère dans le renfort consolidé.

$$M_m(M) = \left(1 - \frac{\mu_F L_R}{m_{tot}}\right) \quad (1.1)$$

Avec : le taux d'emport $M_m(M)$ (%m), la masse linéique de la mèche μ_F ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$), la longueur de l'échantillon L_R (m) et la masse totale de l'échantillon m_{tot} (g)

Des analyses microscopiques peuvent être faites sur le préimprégné final (Figure 1.51). Le plan transverse informe sur la répartition de la matrice dans l'épaisseur (présence de porosité ouverte et fermée, imprégnation à cœur ...). L'observation de la surface permet de mesurer de manière qualitative la présence de matrice.

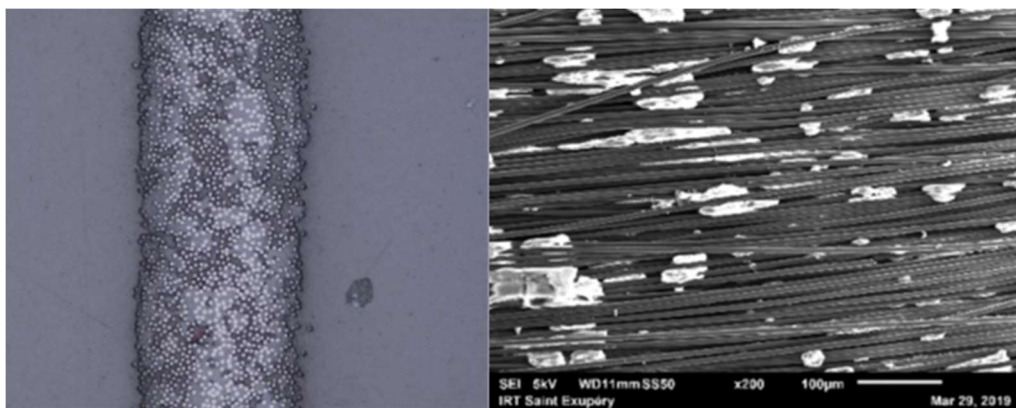


Figure 1.51 : Observations en microscopie à balayage de la section transverse et de la surface d'un préimprégné

L'enjeu de maîtriser l'emport de polymère est double. D'un côté, il faut maîtriser le taux massique en polymère dans le préimprégné lors de sa fabrication pour garantir les propriétés mécaniques recherchées. Pour cette étude, un taux massique en polymère de l'ordre de 34% est visé. De l'autre côté, il faut adapter la morphologie globale du préimprégné au procédé de mise en œuvre.

1.3.3. INFLUENCE DES PARAMETRES DE CONTROLE

Pour rappel, ce procédé d'imprégnation a été développé dans les années 1980. La bibliographie décrit principalement la consolidation de la bande préimprégnée mais il existe très peu d'informations sur les mécanismes d'imprégnation. En effet, peu d'études mettent en relation les paramètres de procédé et le taux d'emport ou le taux volumique de fibres, par exemple.

1.3.3.1. Influence de la tension

Ho et al [96] ont appliqué différentes tensions et une vitesse de défilement de $1 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ sur une mèche de carbone 12K en modifiant la position des rouleaux dans le bain. Ils ont utilisé des suspensions avec des particules de PEKK d'un diamètre D_{50} de $10 \mu\text{m}$ et d'autres avec des particules de polyfluorure de vinylidène (PVDF) d'un diamètre D_{50} de $5 \mu\text{m}$. Ils ont relevé les dimensions de la mèche (largeur et épaisseur) et le taux volumique de fibres. Ils ont montré qu'une tension de 3N donne une mèche non imprégnée à cœur et dont la largeur fluctue beaucoup.

Pour une tension de 9N, la largeur de la bande préimprégnée varie en fonction du temps et l'équilibre n'est toujours pas atteint au bout d'une heure de fonctionnement. Cependant, ils ont obtenu de bons résultats pour une tension de 6N, aucune explication n'ayant été avancée pour soutenir ce constat.

1.3.3.2. Influence de la vitesse

L'influence de la vitesse de déroulement de la mèche sur le taux d'emport a été analysée (Figure 1.52). Vodermayer a imprégné des rubans de mèche de fibres de carbone 12K avec une suspension de particules de polysulfure de phénylène (PPS) d'un diamètre D_{50} de $22.5 \mu\text{m}$ [48]. Ramani a imprégné des mèches de fibres de verre avec des particules de Nylon11, de PEKK et de polystyrène syndiotactique (sPS) [49]. Le nombre de monofilaments de verre et les tailles des différentes particules ne sont pas communiqués. Les auteurs de ces études [48], [49], [96] ont constaté que la vitesse affecte le volume de particules retenues dans la mèche : si la vitesse est trop élevée, les particules ne peuvent pas se déposer sur la mèche.

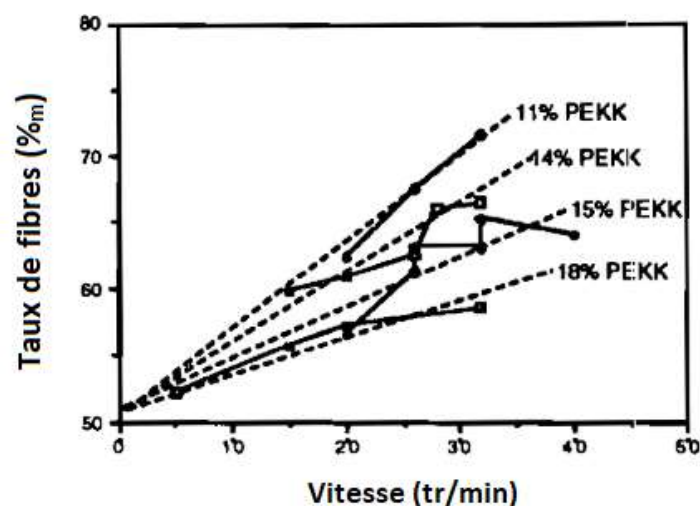


Figure 1.52 : Influence de la concentration du bain et de la vitesse de défilement sur le taux de fibres [49]

1.3.3.3. Influence de la concentration et de la composition de la suspension

Ramani a également étudié l'influence de la concentration de particules du bain sur le taux de fibres (Figure 1.52). Pour un même jeu de paramètres, il a montré qu'une concentration élevée entraîne un plus fort taux d'emport de particules polymère (soit un taux de fibres plus faible) [49].

Du peu de données de la littérature, il en ressort que la tension et la vitesse sont les deux paramètres les plus influents pour une même concentration de particules dans la suspension. Il est à noter que les bancs d'essais reprennent les grands principes de l'imprégnation par voie aqueuse mais l'outillage est différent pour chaque étude. Il est ainsi difficile de comparer les valeurs obtenues entre ces différentes études. Les tendances ou observations sont les seuls éléments que nous pouvons comparer.

CONCLUSION

Pour développer de nouvelles solutions permettant de réduire les coûts de production des aérostructures, il est nécessaire de faire évoluer d'une part les matériaux et d'autre part les procédés de mise en œuvre. L'emploi de polymère PEKK dans les composites à matrice thermoplastique haute performance est très intéressant : possibilité de recyclage, résistances thermique et chimiques élevées De plus, la maîtrise de la fabrication de bandes préimprégnées à microstructure contrôlées est un enjeu majeur pour remplacer les procédés autoclave par des procédés hors autoclave (OOA) comme, par exemple, les procédés de dépose de semi-produits (AFP ou ATL).

L'étude bibliographique a permis d'identifier les principaux paramètres influents sur la morphologie des bandes obtenues par les procédés d'imprégnation par voie aqueuse. La tension, la vitesse de défilement de la mèche et la concentration des particules du bain sont les paramètres les plus influents sur le taux d'emport. Il ressort également que très peu de travaux de recherche portent sur les phénomènes qui régissent l'imprégnation d'un renfort fibreux par une suspension de particules polymères. L'étude de l'imprégnation d'une mèche par une suspension aqueuse est souvent décrite dans la littérature sous un aspect plutôt qualitatif (variation de la largeur de la mèche, cohésion de la bande en sortie de four, variation du taux d'emport ...). Les lignes d'imprégnations présentes à l'IRT Saint-Exupéry sont conçues pour identifier les paramètres de procédé les plus influents depuis le déroulement de la bobine de fibres jusqu'à l'enroulement de rubans préimprégnés sec. Toutefois, l'instrumentation de ces dispositifs ne permet toujours pas un suivi fin des processus en œuvre qui permette de dé-corréler les effets des principaux paramètres.

Nous avons constaté que les études sur les mécanismes de filtration tangentielle pouvaient être utilisées pour ces travaux sur l'imprégnation de mèches, quand bien même elles n'ont pas été développées pour la fabrication de matériaux.

La littérature rapporte peu de travaux sur l'évolution de l'espace poral dans les milieux fibreux sous l'effet de sollicitations mécaniques. Ces travaux considèrent la mèche comme un assemblage de monofilaments ou un milieu continu. Dans le premier cas, le comportement mécanique est analysé à partir de la connaissance fine de l'enchevêtrement d'un nombre limités des monofilaments (mécanique du contact). Dans l'autre cas, l'analyse du comportement mécanique se heurte à la connaissance des paramètres physiques et mécaniques du milieu (mécanique des milieux fibreux ou mécanique des milieux poreux déformables).

Ces approches très intéressantes ne fournissent cependant pas de données utiles sur l'espace poral entre les monofilaments. Dans ce qui suit, nous proposons donc une étude détaillée de la distribution de l'espace poral dans les mèches en procédant par une méthode d'analyse d'image quantitative.

Chapitre 2 : Mécanique de la mèche en tension

INTRODUCTION

L'étude de la bibliographie présentée ci-dessus indique que la géométrie et la morphologie de la mèche sont gouvernées par les paramètres de contrôle de la ligne d'imprégnation, notamment la tension de déroulage. Dans ce qui suit, nous allons étudier en détail la distribution des pores dans la mèche afin de pouvoir évaluer ses performances de filtration.

2.1. Description des méthodes de caractérisation de la microstructure d'une mèche

2.1.1. Protocole expérimental de la mise en tension de la mèche

La caractérisation de l'espace poral entre les fibres au sein d'une mèche soumise à une tension axiale T n'est pas aisée du fait des faibles dimensions de la mèche constituée de monofilaments. De par le choix de la méthode d'analyse, l'espace poral de la mèche n'est accessible que transversalement à l'axe des fibres.

Le protocole expérimental de fabrication de méso-composites sur lesquels seront prélevés des échantillons est décrit ci-après :

- i. un cadre rectangulaire de mastic d'étanchéité de dimensions 200x100 mm (bloc gris sur la Figure 2.1A) est posé sur une surface démoulable, délimitant un volume de résine ;
- ii. la mèche de fibres déroulée à partir de la bobine est alors disposée sur le cadre et tendue à l'aide d'une masse accrochée à son extrémité (point d'accroche) ;
- iii. afin d'éviter que la résine ne s'écoule hors du cadre au niveau des extrémités de la mèche en tension, des points de colle (bloc violet sur la Figure 2.1) sont déposés sur le mastic d'étanchéité ;
- iv. un second cadre identique au premier est positionné de façon à créer un réceptacle pour le volume de résine ;
- v. la résine (bloc orange sur la Figure 2.1B) est coulée de façon à imprégner les fibres et l'ensemble est maintenu pendant 24h à température ambiante, puis cet ensemble est placé dans une étuve pour une post-cuisson pendant 8h à 80°C afin d'obtenir une plaque consolidée.

Plusieurs précautions sont prises pour l'obtention des échantillons :

- la mèche prélevée sur une bobine doit être manipulée avec grand soin afin de ne pas modifier les positions relatives des fibres, en induisant des chevauchements par exemple ;
- la résine d'enrobage doit être la plus fluide possible afin de bien imprégner à cœur la mèche et induire le moins de retrait possible. Une résine d'infusion de viscosité 200 mPa.s a été choisie ;
- la résine doit recouvrir entièrement la mèche.

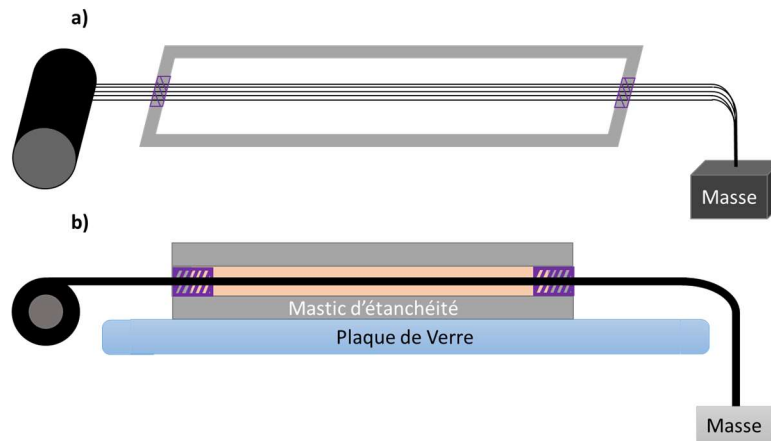


Figure 2.1 : a) schéma du montage utilisé pour la dépose de la mèche sur le mastic d'étanchéité ; b) schéma d'une coupe transverse du montage après versement de la résine.

Les tensions appliquées aux mèches varient de 1 à 10 N par pas de 1 N. Plusieurs coupes transverses ont été pratiquées le long de chaque mèche consolidée aux fins d'analyses destructives de la microstructure (Figure 2.2). L'étude microstructurale par analyse d'image quantitative porte sur des sections de mèche qui ont subi une préparation métallographique minutieuse. L'analyse de la microstructure est faite selon les directions X (direction parallèle aux fibres), Y (direction suivant la largeur de la mèche) et Z (direction suivant l'épaisseur de la mèche).

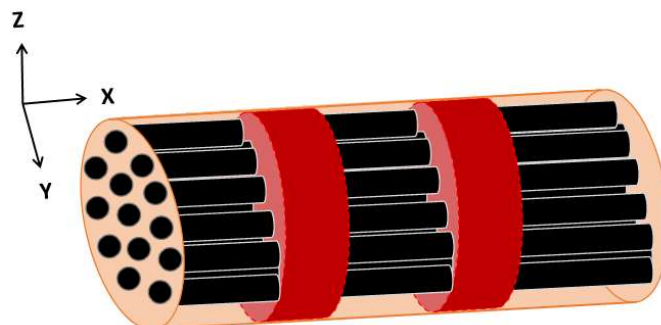


Figure 2.2 : Schématisation du prélèvement des échantillons dans le méso-composite (partie rouge)

2.1.2. ANALYSE D'IMAGE QUANTITATIVE

2.1.2.1. Acquisition des images

Les sections transverses des méso-composites sont observées à l'aide d'un microscope optique Olympus au grossissement $\times 20$. Les champs d'analyse ont une largeur de 2560 pixels et une hauteur de 1920 pixels avec une échelle standard de $0,109 \mu\text{m}/\text{pixel}$. Plus d'une trentaine d'images sont capturées afin de couvrir l'ensemble de la section transverse d'un méso-composite (Figure 2.3). Pour chaque coupe transverse, les paramètres morphologiques tels que la section S_R , l'épaisseur H_R et la largeur L_R de la mèche sont mesurés (Figure 2.6). La section de la mèche étant de forme elliptique, H_R et L_R sont le grand axe et petit axe.

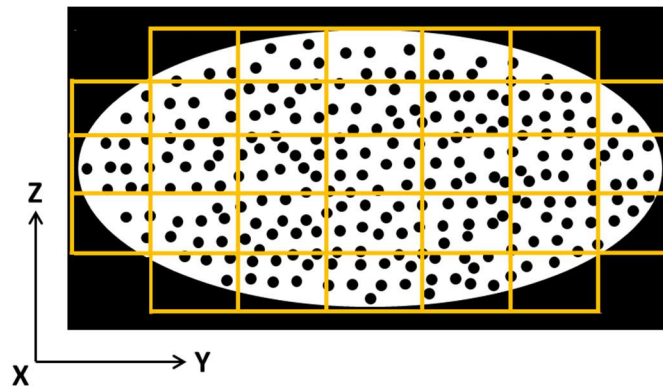


Figure 2.3 : Schéma de la section transverse du méso-composite indiquant le positionnement des champs d'observation

2.1.2.2. Zones d'intérêt dans les images

Dans un premier temps, une analyse de la microstructure est faite selon les directions Y et Z pour vérifier l'isotropie transverse du méso-composite. Puis les différentes coupes transverses obtenues pour une tension donnée T sont analysées afin de vérifier l'homogénéité de la microstructure suivant la direction X.

Ensuite, une analyse macroscopique et une analyse plus fine de la microstructure du méso-composite sont menées en distinguant une zone « cœur » et une autre zone « bord » (Figure 2.4). La zone analysée est définie manuellement, elle comprend une centaine de monofilaments, sur les images de « bord » de section du méso-composite (Figure 2.4).

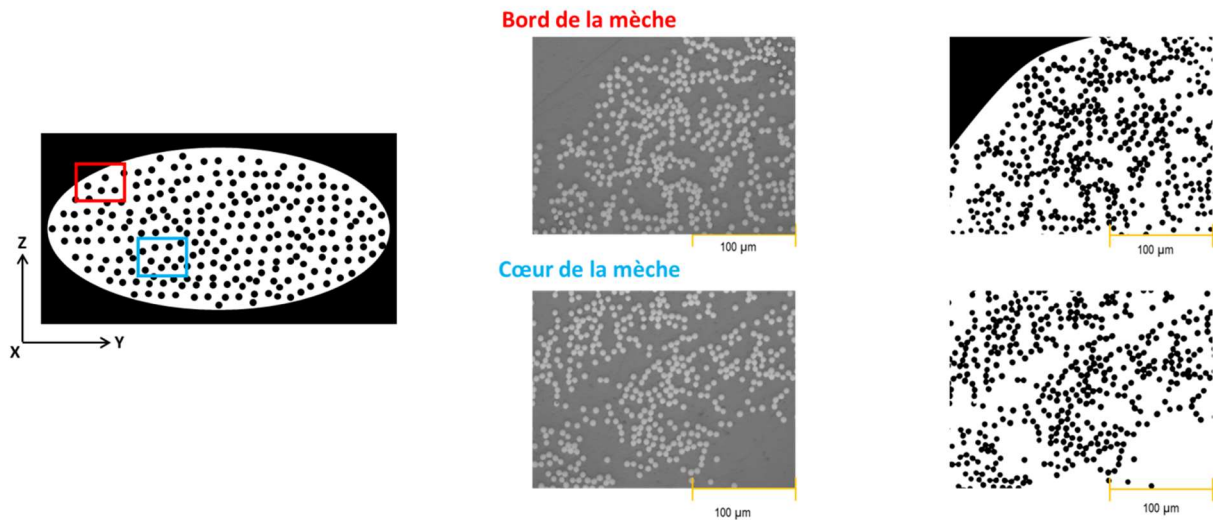


Figure 2.4 : Micrographies optiques brutes et après traitement par analyse d'image d'une zone « cœur » (rectangle bleu) et « bord » (rectangle rouge) de section de méso-composite avant et après binarisation

2.1.2.3. Procédure de traitement des images

Les images sont binarisées à l'aide de l'algorithme Otsu et du logiciel Fiji (Figure 2.5) [97] permettant de définir la phase « fibre » et la phase « pore ». Une opération de fermeture est effectuée afin de lisser les contours des fibres. L'élimination d'artefacts et le remplissage de certaines parties (vides dans la section d'une fibre, impuretés à la surface de l'échantillon ...) sont faits manuellement.

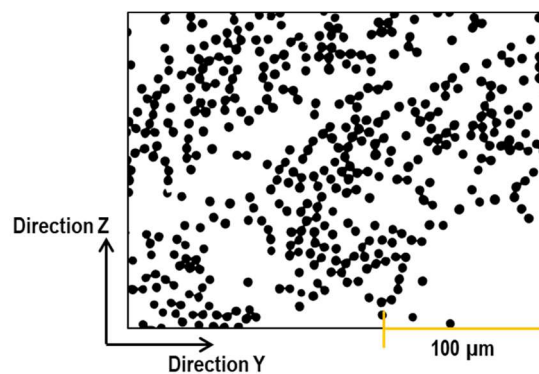


Figure 2.5 : Image binarisée d'une zone de la coupe transversale du méso-composite

Cette phase de traitement d'image permet par la suite des évaluations métriques de la microstructure du méso-composites basées sur une analyse d'image quantitative.

2.1.2.4. Analyse d'image quantitative

L'analyse d'image quantitative est basée sur les concepts de morphologie mathématique. Une mesure morphologique est menée par une succession d'opération d'érosion par un élément structurant linéaire de taille l et d'orientation α sur une phase analysée.

Après chaque opération d'érosion, la mesure de la fraction de surface restante permet de définir une probabilité P en fonction de l et α , c.à.d, la probabilité pour que le segment l soit entièrement contenu dans la phase analysée. A partir de cette fonction $P(l, \alpha)$, les distributions granulométriques en nombre et en mesure, respectivement $f(l)$ et $g(l)$ de la phase analysée sont calculées (phase orange dans la Figure 2.5).

Les valeurs des paramètres descriptifs de la microstructure de la section sont alors mesurées (Figure 2.6). Lorsque $l=0$, la fonction $P(l)$ mesure le taux de vide (porosité), c'est-à-dire, la fraction surfacique de vide dans l'image : $A_A(P) = P(l=0)$. De la même manière que le D_{50} d'une distribution granulométrique de tailles de particules défini dans le chapitre 1, le libre parcours moyen $\overline{L(P)}$ est la valeur médiane de la densité de distribution en nombre de l'espace poral ; il définit la distance moyenne entre deux fibres. Cette distance sera par la suite corrélée avec la taille des particules polymère. L'ensemble de ces paramètres sont déterminés par un outil d'analyse d'image développé au laboratoire.

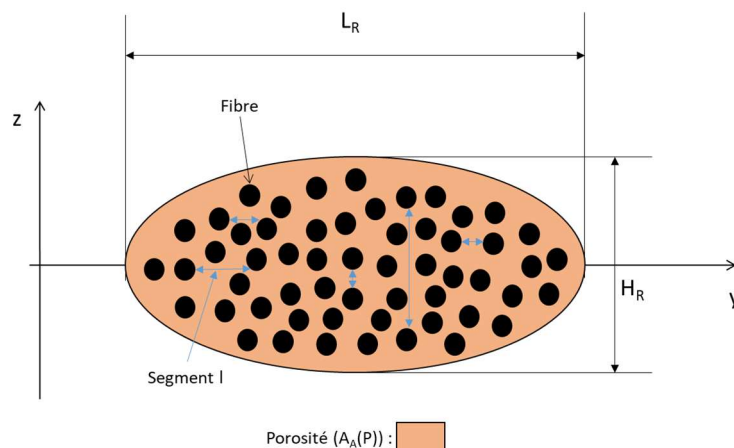


Figure 2.6 : schéma des paramètres dimensionnels et des descripteurs morphologiques

2.2. ANALYSE MORPHOLOGIQUE DU MESO-COMPOSITE EN TENSION

2.2.1. ISOTROPIE TRANSVERSE DU MESO-COMPOSITE

2.2.1.1. Analyse suivant les directions Y et Z

Avant d'entreprendre l'étude de l'espace poral du méso-composite en fonction de la tension appliquée à la mèche, il est important de vérifier si la réorganisation de notre milieu fibreux est définie suivant une direction privilégiée. L'analyse d'une aire de section de mèche par la fonction $P(l,\alpha)$ pour une tension de 2N est représentée sur la Figure 2.7.

Elle indique que les résultats selon les directions X et Y sont identiques, c'est à dire qu'il y a une équivalence de la taille moyenne des pores dans les deux directions. Nous supposons donc par la suite une isotropie de la distribution des tailles de pores dans le plan (Y, Z).

La bibliographie propose diverses méthodes de mesure de distribution des fibres dans une mèche. Souvent, celle-ci est définie comme un assemblage de fibres supposé suffisamment compact pour être assimilé à milieu continu. La distribution des fibres dans une section de méso-composite peut ainsi être analysée à partir d'un calcul de la covariance [80]. La covariance entre deux variables aléatoires est un nombre qui permet de quantifier leurs écarts conjoints par rapport à leurs espérances respectives. La covariance des positions de fibres, calculée dans une direction sur une section transverse du méso-composite, renseigne sur la distribution spatiale des fibres dans cette direction.

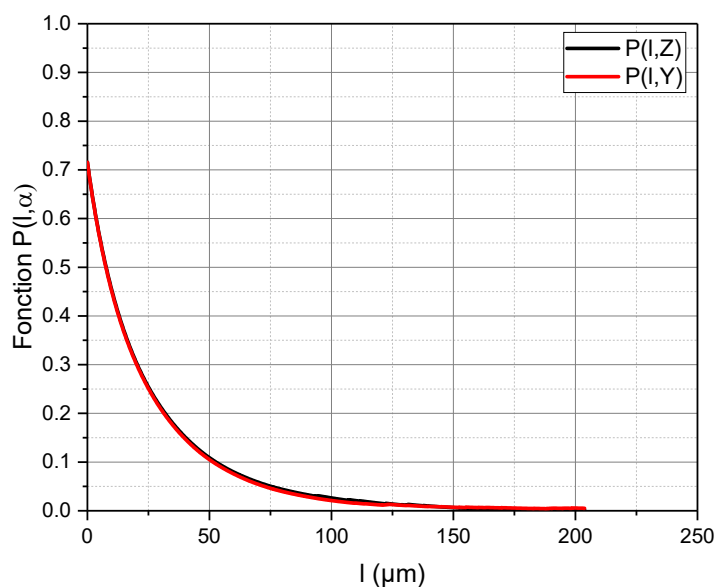


Figure 2.7 : Fonction $P(l)$ pour une section sollicitée sous une tension de 2N

Sur la Figure 2.8, il apparaît que les covariances dans les deux directions perpendiculaires Y et Z de la mèche sont similaires, ce qui permet de valider une isotropie de la répartition des fibres dans le plan transverse de la mèche, ce que nous confirmons également par les mesures de libres parcours moyens.

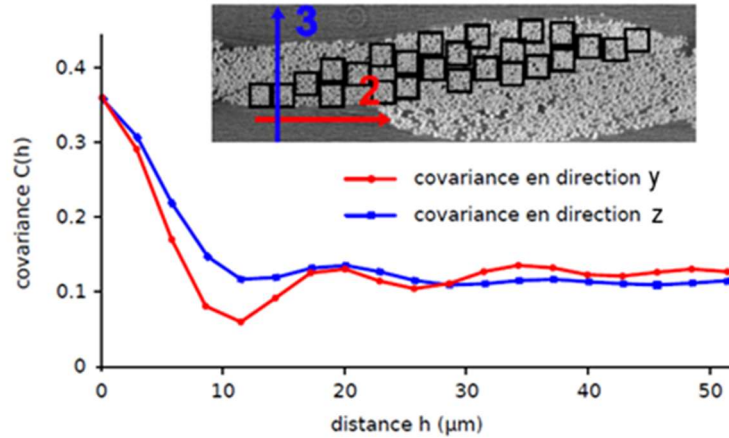


Figure 2.8 : Etude de la covariance dans deux directions perpendiculaires à la section transverse du méso-composite [80]

De ce constat, Badel [80] conclut sur une isotropie transverse avec une direction d'anisotropie parallèle au grand axe des fibres. Dans notre cas, la probabilité $P(l)$ de trouver une taille de pores de dimension l , correspondant à une distance entre deux bords de fibres est la même dans les directions Y et Z. Cela démontre l'isotropie transverse de la répartition des pores dans ces méso-composites. Toutefois, cela ne garantit pas l'isotropie transverse des propriétés mécaniques, bien que cette hypothèse soit généralement admise dans la communauté des milieux fibreux.

2.2.1.2. Analyse suivant la direction X

Différentes sections des méso-composites sont analysées afin de vérifier l'homogénéité de la microstructure suivant la longueur de la mèche. Un exemple de cette analyse d'homogénéité est présenté pour des tensions de 2N, 6N et 9N sur les Figure 2.9 et Figure 2.10 décrivant l'évolution de la porosité et du libre parcours moyen.

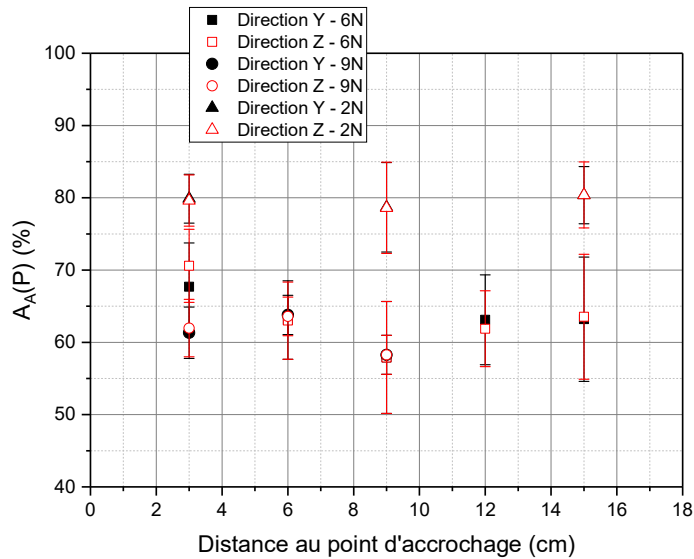


Figure 2.9 : Evolution de la porosité dans les sections transverses d'un méso-composite, en fonction de la distance au point d'accrochage pour les tensions de 2N, 6N et 9N

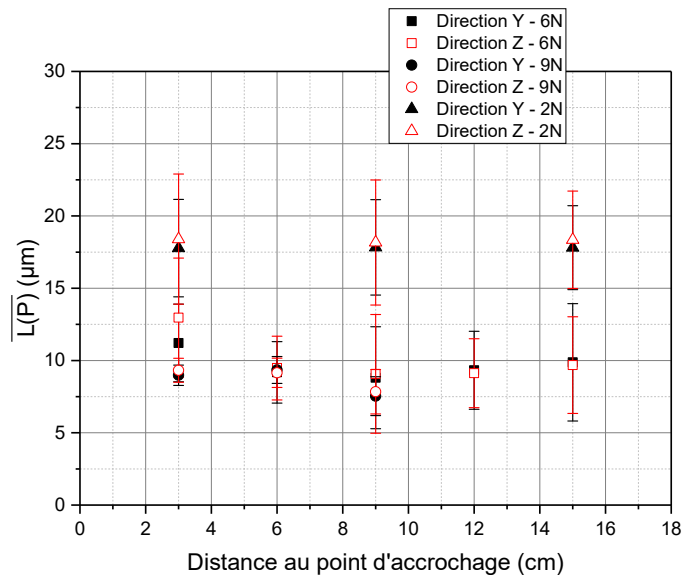


Figure 2.10 : Evolution du libre parcours moyen dans les sections transverses d'un méso-composite, en fonction de la distance au point d'accrochage pour les tensions de 2N, 6N et 9N

En accord avec les analyses précédentes, l'étude réalisée pour les différentes tensions, suivant les directions Y et Z, indique que les valeurs de porosité et de libre parcours moyen en nombre sont sensiblement les mêmes dans les directions Y et Z au sein des sections. Toutefois pour une tension supérieure à 6N, ces valeurs diminuent faiblement quand la section analysée est prise loin du point d'accrochage de la mèche.

Ces résultats confirment l'isotropie transverse des descripteurs morphologiques dans les sections de la méso-composite et révèlent une homogénéité selon la direction X malgré un effet de gradient axial probablement induit par la configuration du chargement.

En utilisant la méthode destructive décrite précédemment, il a ainsi été possible de montrer que la mèche AS7 en tension pouvait être considérée comme un milieu continu isotrope transverse, pour ce qui concerne l'espace poral.

2.2.2. INFLUENCE DE LA TENSION APPLIQUEE AU MESO-COMPOSITE

L'augmentation de la tension appliquée au méso-composite influe sur les descripteurs morphologiques (S_R , L_R , H_R , $A_A(P)$ et $\overline{L(P)}$). La modification de la microstructure du méso-composite en tension aura par la suite des conséquences sur la capacité de celle-ci à filtrer les particules polymères.

2.2.2.1. Paramètres dimensionnels (échelle macroscopique)

Une première analyse des modifications de la microstructure est faite à partir des paramètres dimensionnels S_R , L_R et H_R . Leurs évolutions sont présentées en fonction de la tension appliquée sur les Figure 2.11 et Figure 2.12. La section elliptique S_R est déterminée par une délimitation manuelle à l'aide d'un logiciel du microscope Olympus.

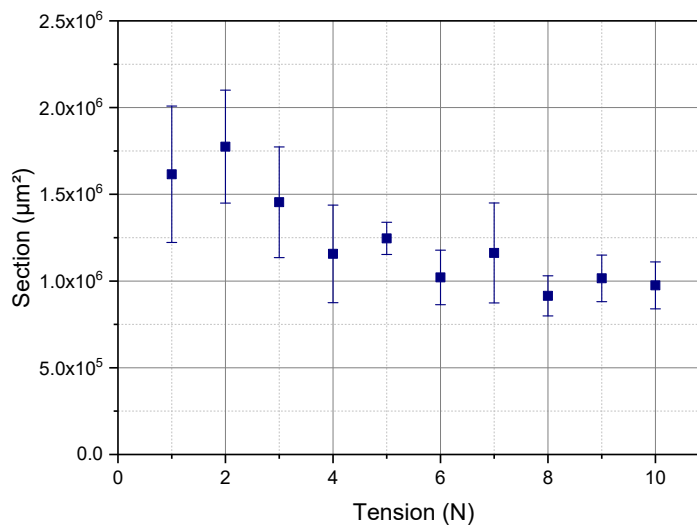


Figure 2.11 : Evolution de la section de méso-composite en fonction de la tension appliquée

L'aire de la section elliptique du méso-composite varie en fonction de la tension appliquée. Elle semble décroître vers une valeur palier dans la gamme de tension explorée (1 à 10N). Cette valeur palier semble survenir à partir d'une tension de 6N. L'épaisseur de mèche semble également diminuer quand la tension est augmentée. En revanche, la largeur du méso-composite ne semble pas évoluer et se caractérise par une valeur moyenne de $1992 \pm 135 \mu\text{m}$ (Figure 2.12).

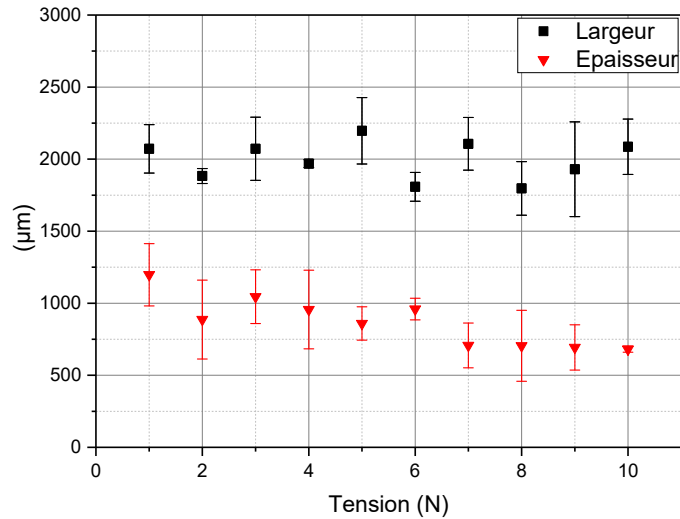


Figure 2.12 : Variations dimensionnelles du méso-composite en fonction de la tension

La sollicitation en tension entraîne un compactage transverse de la mèche. Cela conduit *a priori* à une réduction d'épaisseur du méso-composite sans affecter sa largeur. La section de forme elliptique initialement s'aplatira selon l'intensité de la tension appliquée (Figure 2.13). La diminution de la section du méso-composite sous l'effet de la traction, alors que sa largeur est conservée, peut s'expliquer par la réorganisation du milieu fibreux (densification).

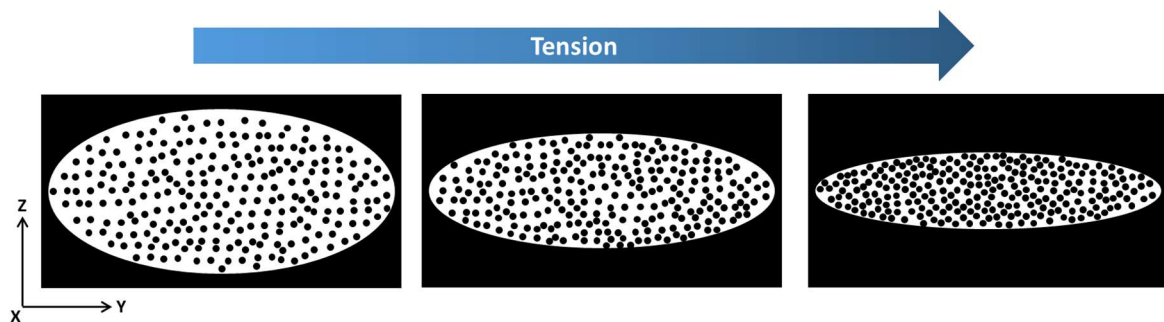


Figure 2.13 : Effet du compactage transverse induit par l'augmentation de la tension appliquée

2.2.2.2. Descripteurs microscopiques (échelle microscopique)

Les évolutions des descripteurs microscopiques en fonction de la tension appliquée au méso-composite, en distinguant les zones de bord et à cœur, sont présentées sur la Figure 2.14 (porosité) et la Figure 2.15 (libre parcours moyen). Lorsque la tension est augmentée, les distances interfilament diminuent, ce qui entraîne une réduction de la porosité. A partir d'une tension de 6N, les descripteurs morphologiques n'évoluent plus car des contacts se créent entre les monofilaments.

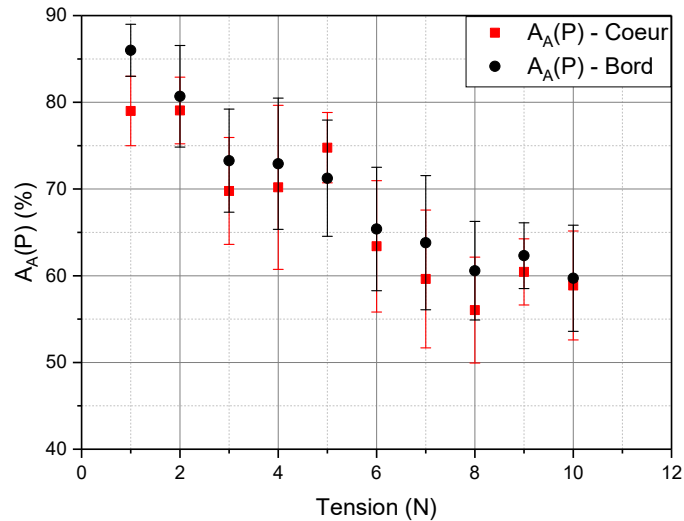


Figure 2.14 : Variation de la porosité en fonction de la tension appliquée

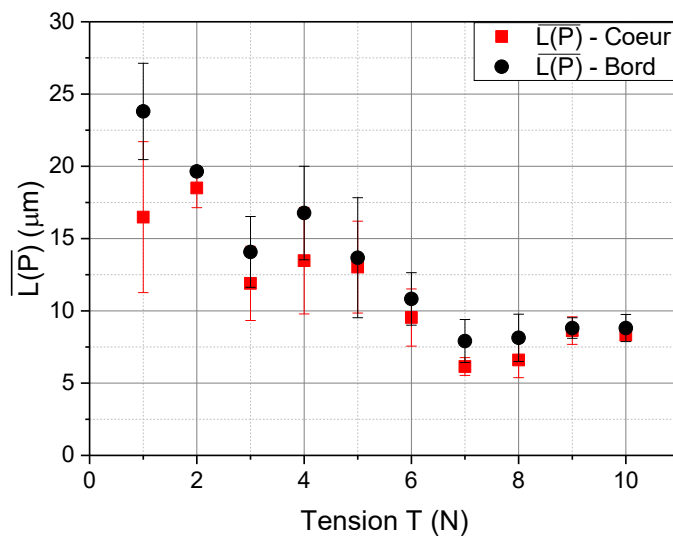


Figure 2.15 : Variations, en fonction de la tension, de la microstructure d'un méso-composite fabriqué avec une mèche d'AS7-12K en termes de libre parcours moyen entre fibres

Lorsqu'un méso-composite est sollicité longitudinalement en tension, toutes les fibres ne sont pas tendues simultanément (ondulations, soyage ...) et les réorganisations internes qui surviennent sont semblables à celles relevées lors du compactage d'un milieu granulaire (Figure 2.16) ou d'un milieu fibreux : diminution de l'espace poral, frottements, basculements

...

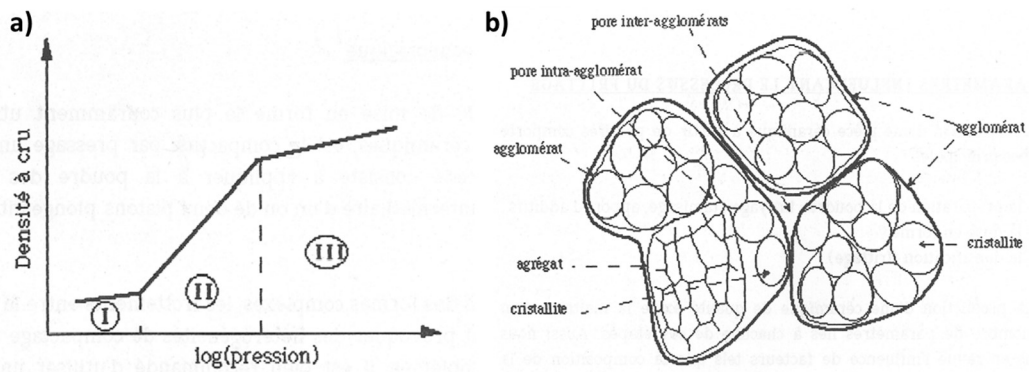


Figure 2.16 : a) Courbe de compactage d'un milieu granulaire. b) Représentation schématique d'une poudre [98].

Trois zones sont caractéristiques des différents processus mis en jeu lors de la compaction d'un milieu granulaire. La première zone (I) correspond au tassement de la poudre par glissement des particules les unes sur les autres. En continuant à augmenter la pression, la porosité va continuer à diminuer par destructions des agglomérats (zone II). Les particules ne peuvent plus se déplacer indépendamment. Aux pressions plus élevées, la porosité intragranulaire diminue (zone III). Le comportement en compression d'un milieu fibreux, comme celui des milieux granulaires, est caractérisé par une réduction de la porosité (densification).

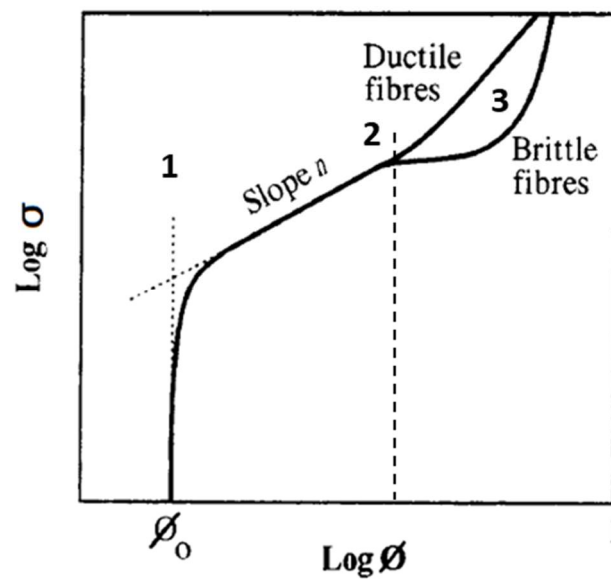


Figure 2.17 : Forme typique de la courbe de charge en compaction d'un milieu fibreux. Contrainte de compression σ en fonction de la fraction volumique de fibres [11].

Dans le cas de renforts fibreux, une augmentation rapide de la contrainte survient sans modification de la compacité (domaine 1). Puis, commence le réarrangement des fibres qui entrent en contact les unes avec les autres dans la partie intermédiaire (domaine 2). A partir d'un certain niveau de l'effort de compression (domaine 3), le comportement des fibres dépendra de leur capacité à se déformer plastiquement.

Le domaine 2 peut être décrit par une loi de puissance (Toll, [99]) dont l'exposant n est relié à l'agencement du réseau fibreux :

$$\sigma \propto \phi^n - \phi_0^n \quad (2.1)$$

Plusieurs études ont porté sur la détermination de l'exposant n selon la nature des fibres (Figure 2.18):

- pour un réseau tridimensionnel de fibres comme la laine, l'exposant n serait proche de 3.
- pour un réseau bidimensionnel de fibres tel un mat ou un renfort tissé, c.à.d un réseau possédant une orientation isotrope dans le plan perpendiculaire à la direction de l'effort, l'exposant n serait de l'ordre de 5.
- pour un réseau unidirectionnel de fibres, l'exposant n serait compris entre 7 et 30.

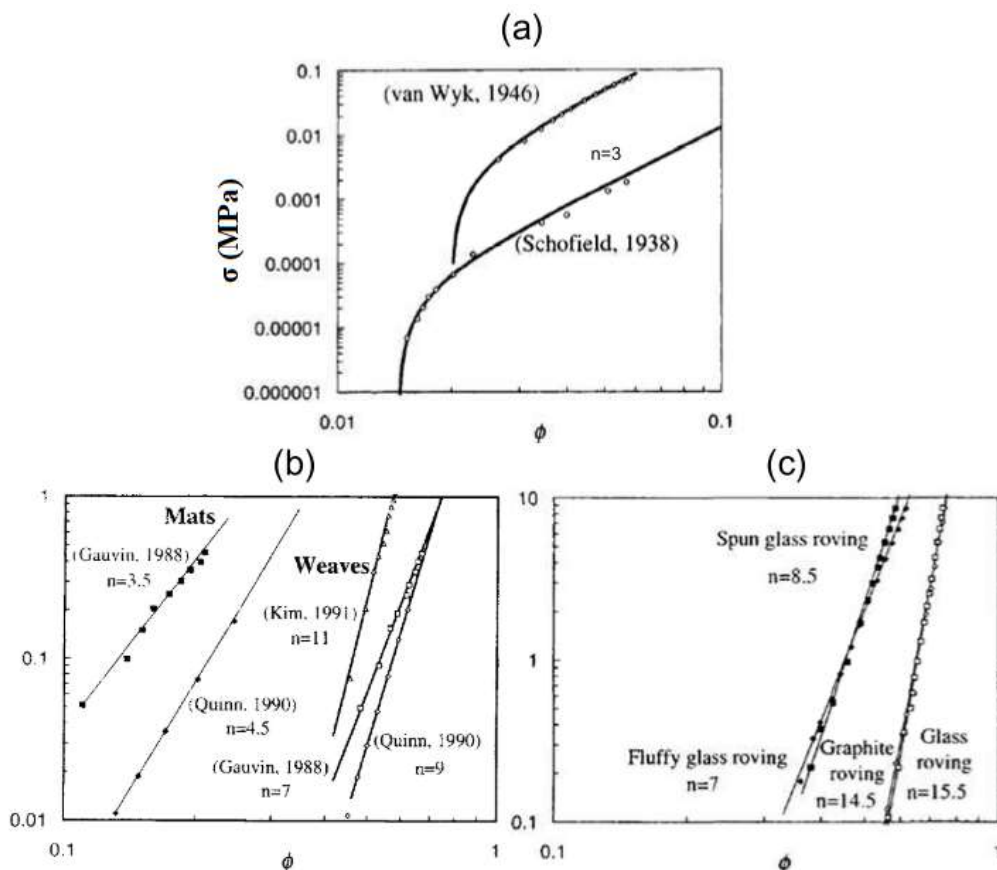


Figure 2.18 : Influence du type de renfort fibreux. (a) Architecture 3D. (b) Architecture 2D. (c) Architecture 1D.[11]

Par la suite, nous allons appliquer cette relation aux données obtenues sur la mèche en tension.

Une analyse plus fine de la microstructure de la mèche en tension, en subdivisant l'évolution des descripteurs microscopiques en partie « cœur » et « bord », indique que la réorganisation des monofilaments entraîne un compactage plus important du cœur de la mèche. La mèche AS7 n'étant pas ensimé dans notre cas, la cohésion des monofilaments reste très faible, ce qui explique de forts écart-types observés sur les valeurs.

Les descripteurs morphologiques $A_A(P)$ et $\overline{L(P)}$ évoluent avec la tension appliquée. Bizet [67] a proposé une relation (2.2) qui exprime le libre parcours moyen en fonction de la fraction surfacique de pores et du rayon des fibres dans le cas d'un matériau composite UD verre/époxyde. L'analyse est développée pour un milieu biphasé et pour une section de fibre circulaire :

$$\overline{L(P)} = \frac{\pi r_F}{2} \frac{A_A(P)}{1 - A_A(P)} \quad (2.2)$$

Avec la porosité $A_A(P)$ et le rayon de la fibre r_F .

Les Figure 2.19 et Figure 2.20 présentent la comparaison entre l'ensemble des valeurs de libre parcours moyen mesurées (Figure 2.15) et celles issues de l'équation (2.2) avec un rayon de fibre donné par le fabricant Hexcel ($r_{F,\text{fabricant}}$, courbe bleue), et un rayon mesuré par analyse d'image ($r_{F,\text{analyse}}$, courbe rouge). Le rayon $r_{F,\text{fabricant}}$ est de 3.45 μm . La mesure du rayon de fibre par analyse d'image est $3.2 \pm 0.4 \mu\text{m}$ pour les images de la zone « cœur » ou de la zone « bord ».

Dans le domaine des renforts fibreux, la compacité maximale d'une mèche dans un plan est assimilée à un arrangement hexagonal compact des monofilaments soit un taux volumique de fibres de 91% ou une porosité minimale de 9%.

Il est très difficile de mesurer la porosité maximale d'une mèche qui peut être définie comme la porosité sans sollicitation du renfort fibreux. La porosité maximale a ainsi été définie comme la plus grande valeur mesurée lors de l'étude de la microstructure par analyse d'image pour une tension de 1N. Dans notre cas, elle est égale à 90%.

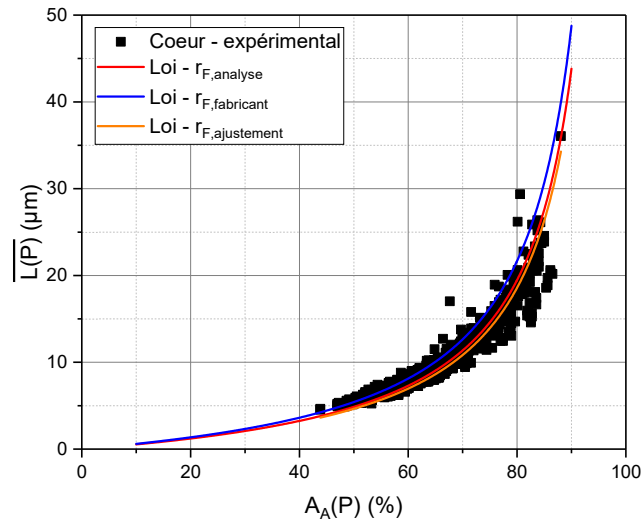


Figure 2.19 : Comparaison entre valeurs expérimentales et calculées du libre parcours moyen pour les images des zones « cœur » du méso-composite.

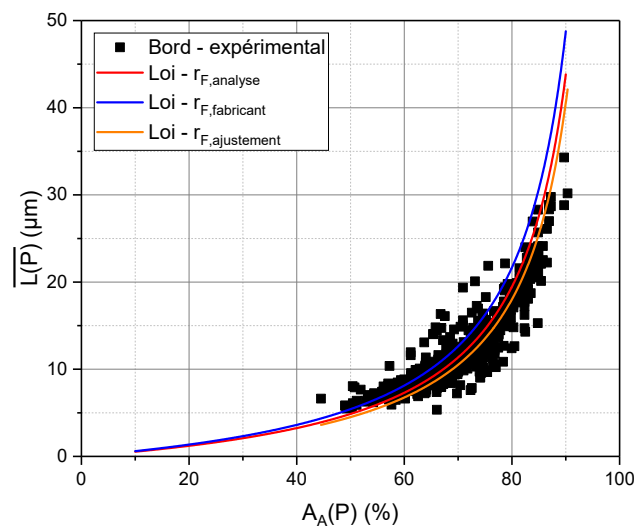


Figure 2.20 : Comparaison entre valeurs expérimentales et calculées du libre parcours moyen pour les images des zones « bord » du méso-composite.

L'équation (2.2) semble décrire correctement la variation du libre parcours moyen en fonction de la porosité. Une courbe d'ajustement sur les valeurs expérimentales (courbe orange sur les Figure 2.19 et Figure 2.20) est tracée afin de connaître la valeur r_F optimale. L'ajustement donne un rayon de fibre de $3 \mu\text{m}$ pour les images des zones « cœur » et de $2.9 \mu\text{m}$ pour les images des zones « bord ». Ces résultats restent très proches de ceux obtenus par analyse d'image.

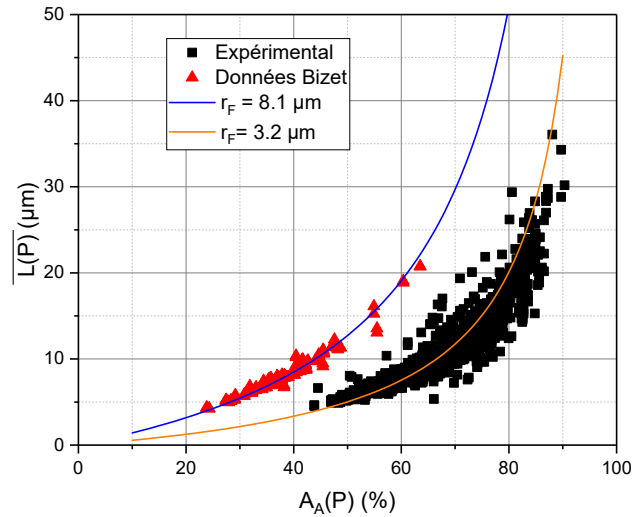


Figure 2.21 : Comparaisons des données obtenues d'un milieu fibreux sollicité en tension (points noirs et courbe orange) et en compression (points rouges et courbe bleue) [67]

La Figure 2.21 représente les données issues des travaux de Bizet et celles obtenues dans cette thèse. Bizet a corrélé le libre parcours moyen en fonction de la porosité de mèches de verre sollicitées en compression. A partir de l'équation (2.2), les courbes bleues et orange ont été calculées ; on remarque qu'elles suivent l'évolution des données expérimentales. La relation entre le libre parcours moyen et la porosité est indépendante du mode de sollicitation et n'est valable que pour un milieu fibreux biphasé et dont les fibres sont de section circulaire. Nous notons bien que le domaine de porosité correspondant aux essais en compaction est 20 à 65% alors que pour des essais en tension, la plage est plus étendue, entre 40 à 90%.

2.2.2.3. Corrélation entre les paramètres dimensionnels et descripteurs microscopiques

La sollicitation en tension de la mèche entraîne une réorganisation des monofilaments et un compactage transverse. Plus cette sollicitation est importante, plus la section est aplatie, ce qui entraîne un rapprochement des monofilaments, et par conséquent une diminution de la porosité. Il est possible d'estimer la section transverse S_R à partir de la porosité.

$$S_R = \frac{N_F r_F^2 \pi}{(1 - A_A(P))} \quad (2.3)$$

Avec $A_A(P)$ la porosité (%), r_F le rayon de la fibre (mm) et N_F le nombre de monofilaments.

La Figure 2.22 représente l'évolution de la section en fonction de la porosité. La section est déterminée suivant deux rayons de fibre r_F (Hexcel et analyse d'image). Le rayon donné par Hexcel permettra d'établir la relation « modèle » alors que le rayon de fibre mesuré par analyse d'image permettra d'ajuster les valeurs expérimentales.

De la même manière, les bornes délimitant l'étude sont les porosités $A_A(P)_{\text{Min}}$ et $A_A(P)_{\text{Max}}$ égales à 10% (compacité maximale) et 90% (plus grande valeur mesurée expérimentalement).

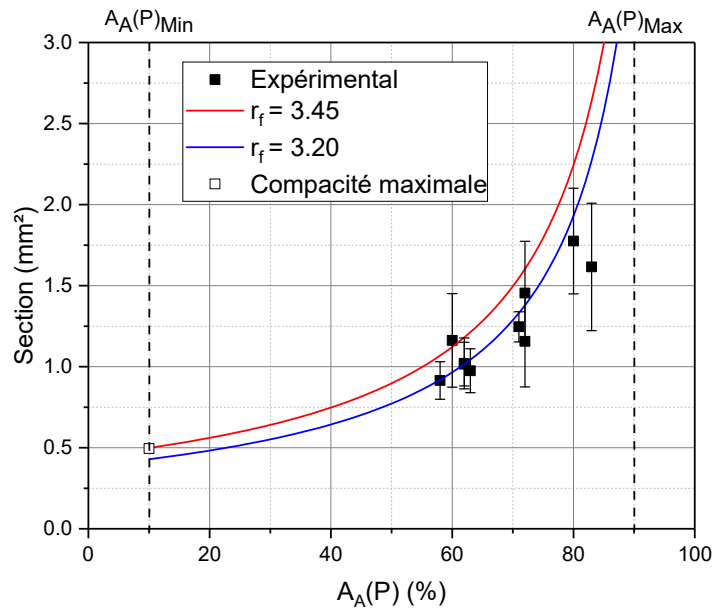


Figure 2.22 : Evolutions de la section de la mèche en fonction de sa porosité

Les valeurs expérimentales des sections sont bien décrites par l'équation (2.3), hormis pour les fortes valeurs de porosité qui peuvent s'expliquer par la variabilité des sections à ces faibles tensions. Lorsque la porosité minimale est atteinte, la section S_R est égale à la section d'un milieu fibreux à compacité maximale.

Lorsque la section varie en fonction de la tension, l'épaisseur de celle-ci évolue suivant la même tendance. H_R est reliée à S_R par la relation (2.4). De plus, nous pouvons établir la relation entre H_R et $A_A(P)$:

$$H_R = \frac{4 S_R}{L_R \pi} = \frac{N_F r_F^2 4}{L_R (1 - A_A(P))} \quad (2.4)$$

Avec $A_A(P)$ la porosité (%), r_F le rayon de la fibre (mm), L_R la largeur de la mèche (mm) et N_F le nombre de monofilaments.

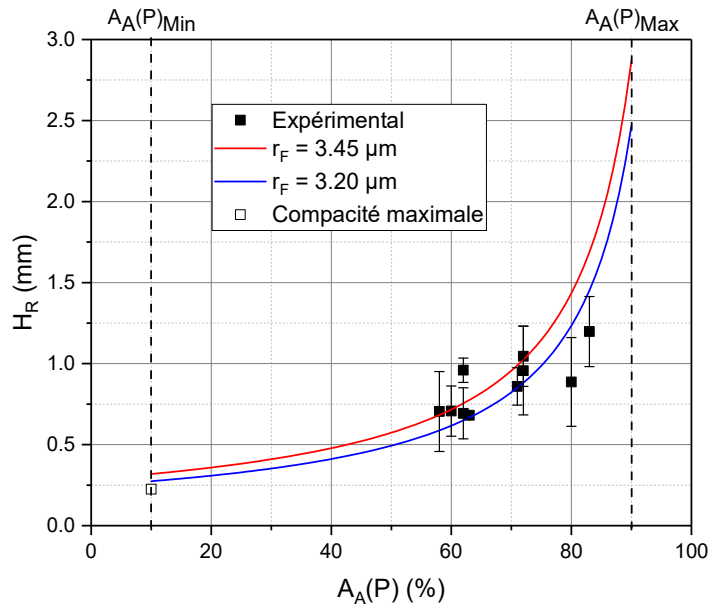


Figure 2.23 : Evolutions de l'épaisseur de la mèche en fonction de la porosité $A_A(P)$

Les différentes relations représentent bien l'évolution des valeurs expérimentales décrivant la variation de la section transversale (S_R et H_R) en fonction de la porosité $A_A(P)$. Ces relations sont valables pour l'intervalle des tensions étudiées (1 à 10N).

2.2.3. CORRELATION ENTRE LA TENSION ET LA POROSITE

Afin de proposer une prédiction de l'état morpho-mécanique de la mèche, une relation entre un paramètre morphologique et une sollicitation mécanique doit être établie. La porosité étant un paramètre morphologique de la mèche résultant de la réorganisation des monofilaments, il paraît judicieux de relier ce descripteur à la tension appliquée à la mèche (Figure 2.24). Le domaine de porosité étudié dans cette thèse a été défini entre $A_A(P)_{Max}$ et $A_A(P)_{Asymptote}$ qui sont plus grande valeur de porosité mesurée par analyse d'image quantitative et la valeur seuil vers laquelle tend la porosité lorsqu'une tension de 10N est appliquée à la mèche.

Précédemment, nous avons démontré l'isotropie transverse de la répartition des pores au sein d'une mèche en tension. Pour rappel, elle ne garantit pas l'isotropie transverse des propriétés mécaniques, bien que cette hypothèse soit généralement admise dans la communauté des milieux fibreux.

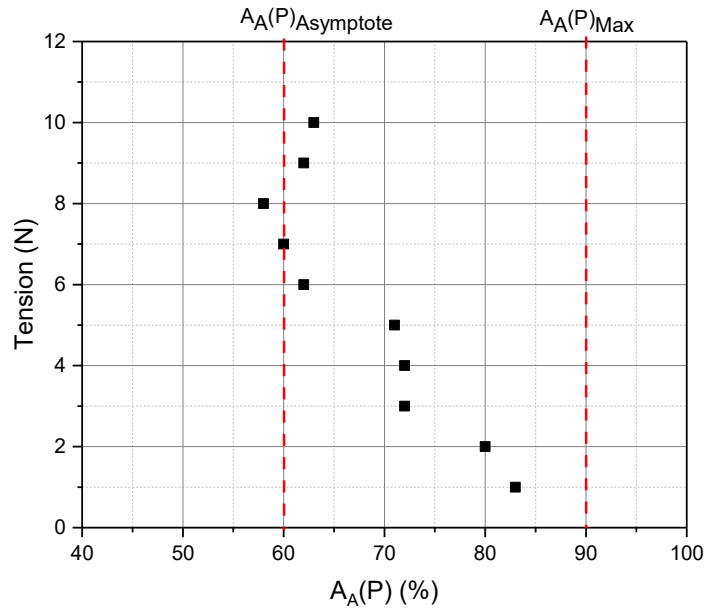


Figure 2.24 : Evolution de l'effort en traction en fonction de la porosité de la mèche

En l'absence d'une tension mécanique, la porosité est maximale : $A_A(P) = A_A(P)_{Max}$. Les fibres sont alors plus ou moins ondulées (désalignement).

Quand la tension appliquée est accrue, $A_A(P)$ décroît de la valeur $A_A(P)_{Max}$ jusqu'à une valeur minimale $A_A(P)_{Asymptote}$. Concomitamment les monofilaments vont s'aligner progressivement dans la direction X, ce qui induit la diminution du libre parcours moyen entre les fibres (Figure 2.25). La tension mécanique longitudinale entraîne un compactage transverse par effet Poisson, c'est-à-dire une diminution de l'épaisseur de la mèche H_M (les observations ne révèlent pas de modification de la largeur L_M). Cette réduction de la section elliptique de la mèche est corrélée à une réorganisation des monofilaments.

Au-delà d'une tension de 6N environ ($A_A(P)_{Asymptote}$), il n'y a plus de modification de la morphologie de la mèche ni de sa microstructure : la mèche se déforme de façon élastique en gardant la même configuration.

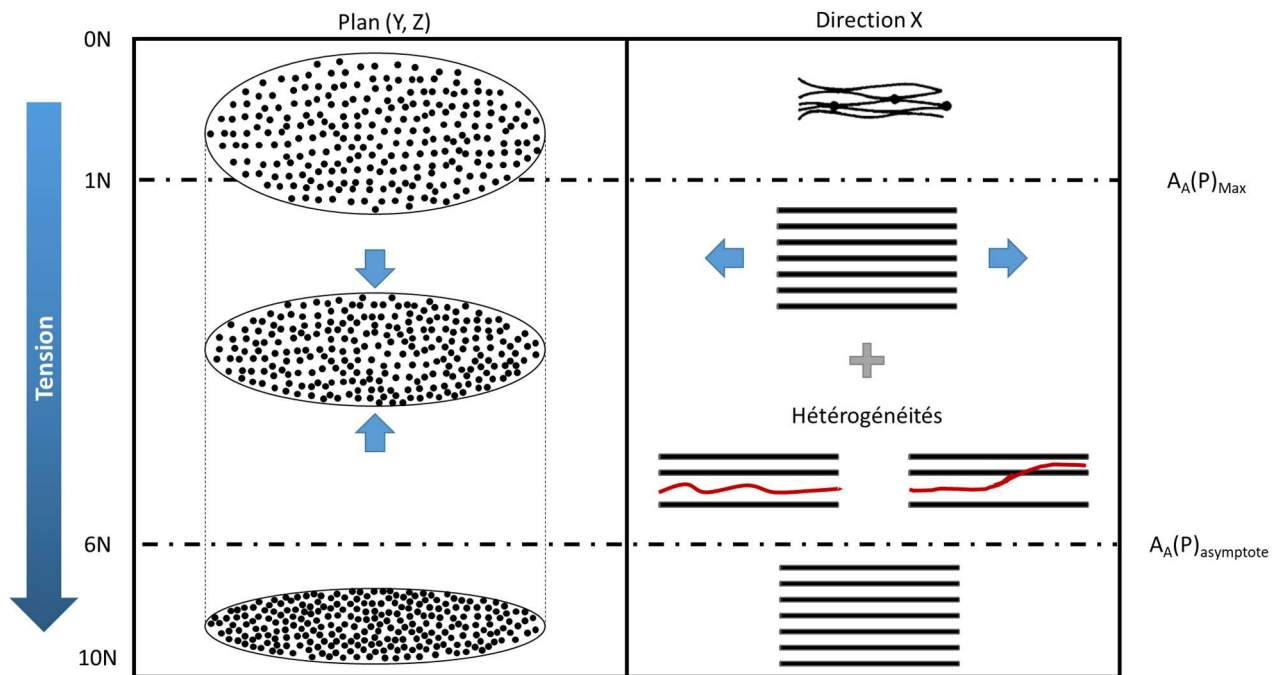


Figure 2.25 : Réorganisation du milieu fibreux due à une sollicitation en tension

Dans la littérature, très peu d'études ont cherché à établir des lois entre la tension mécanique et la morphologie de la mèche. Généralement, ces études sont menées à partir d'essais de compaction. Toll a été le premier à utiliser des relations puissance pour des milieux fibreux afin de corréliser la contrainte de compression et la porosité [99]. Latil a utilisé ce modèle empirique pour étudier une mèche lors d'une compression simple (flancs libres) et lors d'une compression en déformation plane (flancs bloqués) [11].

Comme nous l'avons précisé au chapitre 1, d'autres études se sont basées sur la mécanique des milieux continus pour analyser le comportement de mèche sous différentes sollicitations [80], [81], [86], [100]. Dans la gamme de déformations considérées, ces approches ne semblent pas adaptées.

Dans notre cas, la sollicitation de la mèche en tension génère une compression transverse par effet Poisson. A l'heure actuelle, les outils ne sont pas disponibles pour corréliser la tension appliquée à la mèche à la porosité ou plus précisément la distribution en taille des pores. Une analyse mécanique demanderait de connaître d'une part la distribution des tailles de pores dans le matériau à l'état initial (non contraint) afin de pouvoir implémenter l'évolution en fonction de la tension. D'autre part il faudrait des données sur les propriétés physiques et mécaniques de la mèche, ce qui manque à l'heure actuelle malgré les études expérimentales et les modélisations en cours dans certains laboratoires.

CONCLUSION

Afin d'étudier la distribution des pores dans une mèche de fibres soumise à une tension longitudinale, nous avons développé une méthode originale qui permet de figer sa microstructure. L'étude par analyse d'image des sections de méso-composites fabriqués en appliquant différentes tensions révèle le caractère isotrope transverse de ces matériaux. L'effet de compactage associé à cette sollicitation mécanique uniaxe est une réorganisation structurale de la mèche (diminution des espaces inter filaments) qui affecte surtout son épaisseur. Cette réorganisation structurale est entravée au-delà d'une tension limite dont la valeur dépend des caractéristiques de la mèche.

Les variations du libre parcours moyen et de la hauteur de la mèche ont pu être estimées à partir de relations entre les caractéristiques de la mèche étudiée (rayon et nombre de monofilaments), sa largeur et la porosité.

La recherche de corrélation entre la tension appliquée à la mèche et un descripteur morphologique (porosité ou distribution en taille des pores) s'est révélée très ardue, les formalismes nécessaires pour une telle analyse ne sont pas encore disponibles à notre connaissance.

Chapitre 3 : Analyse de l'imprégnation d'une mèche par une suspension aqueuse

INTRODUCTION

Les travaux sur la compréhension des mécanismes d'imprégnation mis en jeu lors de la fabrication de préimprégnés unidirectionnels thermoplastiques par voie aqueuse ont été présentés au chapitre 1, et plus particulièrement ceux concernant les mécanismes de filtration tangentielle. Le présent chapitre a pour objectif d'analyser l'influence des paramètres dont les effets sont les plus importants dans le procédé d'imprégnation, dans le but d'optimiser le taux d'emport de particules thermoplastiques au sein de la mèche en tension.

La démarche adoptée dans cette étude consiste à rechercher les paramètres extrinsèques optimaux (ceux du procédé) à partir de la connaissance de l'espace poral disponible pour les particules thermoplastiques à l'intérieur de la mèche en tension.

Afin de préciser les différents phénomènes inhérents à la phase d'imprégnation, il est nécessaire de présenter une nomenclature (Figure 3.1). Une mèche (R) constituée de monofilaments de carbone (F) et ayant un taux de pores (P) défini par l'application d'une tension T va passer à travers un bain (B) contenant une suspension (S) avec une vitesse de défilement U . La suspension est constituée d'eau (E) et de particules polymères (M).

La mèche va embarquer des particules de PEKK (qui formeront par la suite la matrice dans le ruban consolidé) et qui seront réparties à l'intérieur de la mèche (le perméat, p) et sur la surface latérale de la mèche (le dépôt, d).

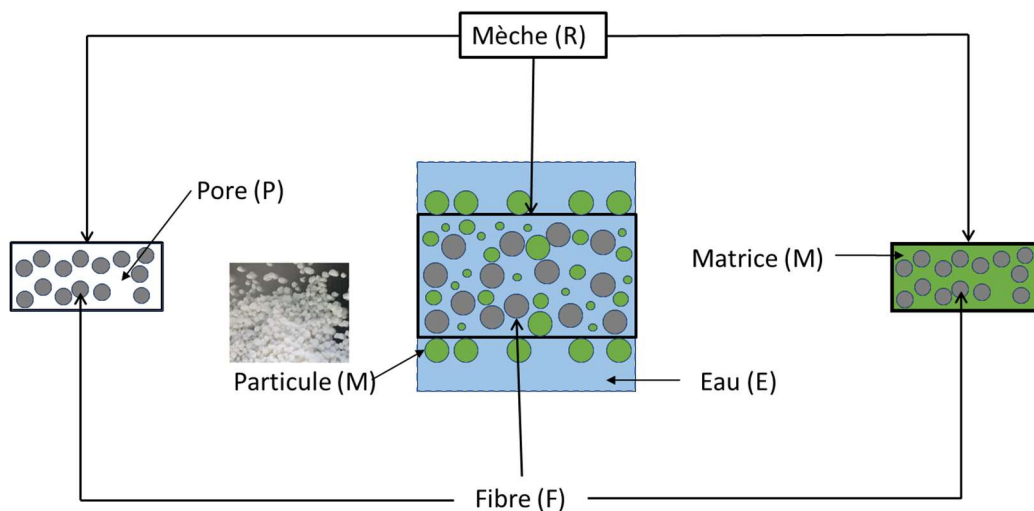


Figure 3.1 : Schéma illustratif des constituants et des milieux qui seront le siège de l'imprégnation

3.1. ANALYSE DES ESSAIS PRELIMINAIRES SUR LA LIGNE D'IMPREGNATION SEMI-INDUSTRIELLE

3.1.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Plusieurs campagnes d'essais effectués sur une ligne d'imprégnation semi-industrielle (Figure 3.2) et sur un pilote expérimental d'imprégnation (Figure 3.3) de l'IRT SE ont permis d'analyser l'influence de certains paramètres :

- tensioactifs de différentes natures ajoutées à la suspension aqueuse (bain d'imprégnation) ;
- vitesse de défilement de la mèche ;
- tension du module de déroulage ;
- tension du module d'étalement.

Sur le pilote expérimental et sur la ligne semi-industrielle d'imprégnation, les mesures de vitesse de défilement de la mèche U_{En} sont réalisées au niveau du module d'enroulage.

Sur la ligne semi-industrielle, une consigne de tension $T_{c,D}$ est appliquée au niveau du module de déroulage et la tension $T_{mes,D}$ est mesurée après ce module (désignée tension de déroulage). La ligne permet d'appliquer une tension d'imprégnation $T_{c,I}$ et de la mesurer $T_{mes,I}$. De plus, une pression exercée par des rouleaux est appliquée sur la mèche au niveau du foulard pour enlever l'excédent de suspension embarquée. La largeur de la mèche (ou ruban) $L_{R,FO}$ est mesurée après le foulard à l'aide d'un capteur Keyence (flèche bleue ; Figure 3.2).

Sur le pilote expérimental d'imprégnation, une consigne de tension $T_{c,D}$ est appliquée au niveau du module de déroulage et la tension $T_{mes,D}$ est mesurée à l'aide d'un tensiomètre portable (flèche orange ; Figure 3.3). Les mesures de la largeur de la mèche $L_{R,x}$ ont été faites en différents emplacements (flèches bleues ; Figure 3.3) à l'aide d'une caméra Dino-lite. Enfin, un échantillon de ruban a été prélevé en sortie de four pour la mesure du taux d'empport $M_m(M)$ (flèche verte, Figure 3.3).

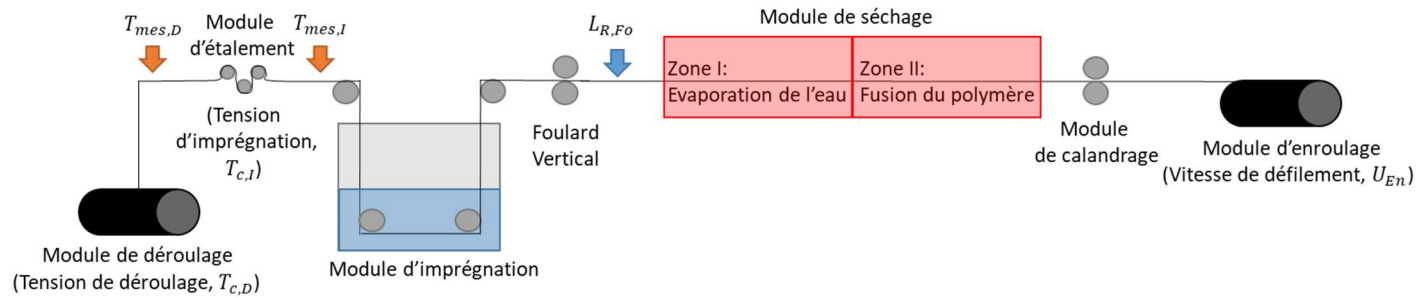


Figure 3.2 : Schéma des modules de la ligne semi-industrielle d'imprégnation et indication des points de mesure

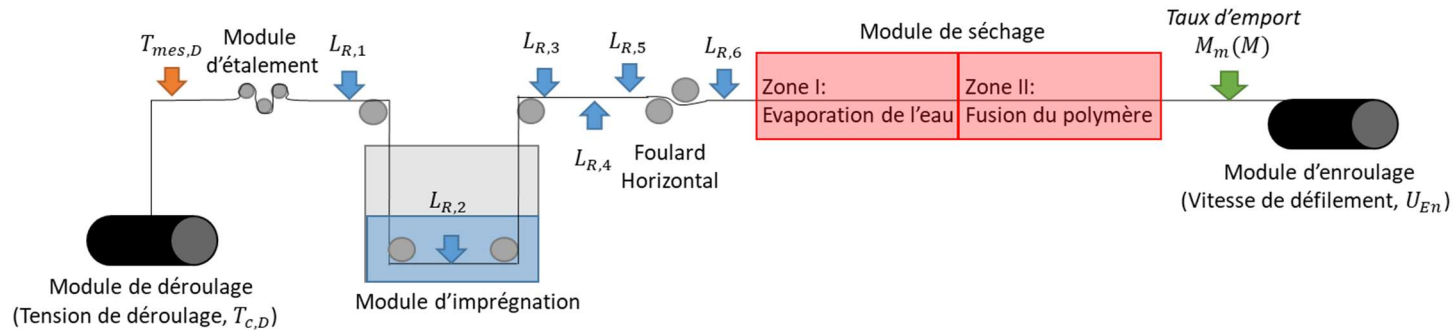


Figure 3.3 : Schéma des modules du pilote expérimental et indication des points de mesure

3.1.2. INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE

3.1.2.1. Largeur d'une mèche en fonction de sa position sur le pilote expérimental

De prime abord, il faut savoir que la consigne de la tension du module de déroulage ($T_{c,D}$) est de 6N. La valeur réelle de la tension du module de déroulage fluctue d'environ 20% autour de cette valeur nominale. Son évolution au cours du procédé n'a pas été enregistrée. La largeur de la mèche a été mesurée en différents emplacements sur le pilote expérimental en déplaçant une caméra Dino-lite. Les valeurs de largeur présentées sur la Figure 3.4 correspondent aux moyennes obtenues sur 300 images issues d'un film d'une dizaine de minutes. La vitesse de défilement est de $4 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour ces essais préliminaires, trois bains différents composés d'eau et de tensioactifs (1% en masse) ont été utilisés afin de pouvoir estimer leur influence sur la largeur de la mèche.

La Figure 3.4 présente l'évolution de la largeur de la mèche en fonction de la position sur le pilote expérimental. Les valeurs de largeur relevées avant le bain devraient être les mêmes car la mèche n'est pas encore en contact avec le bain. L'écart constaté entre les valeurs associées à TA_1 et TA_3 est probablement dû aux fluctuations de la tension. Ainsi donc, les mesures de largeur sont difficilement exploitables car chacune dépend de la tension au moment de la mesure. A titre d'exemple, dans le cas de TA_3 , la largeur relevée dans le bain ($L_{R,2}$) est plus faible que celle mesurée après le bain ($L_{R,3}$), contrairement au comportement relevé avec les deux autres tensioactifs. L'écart observé peut être expliqué par une fluctuation de la tension après le bain au moment de la prise de mesure pour cet essai, du fait d'un positionnement différent de la caméra ou de l'interaction entre le tensioactif et la mèche.

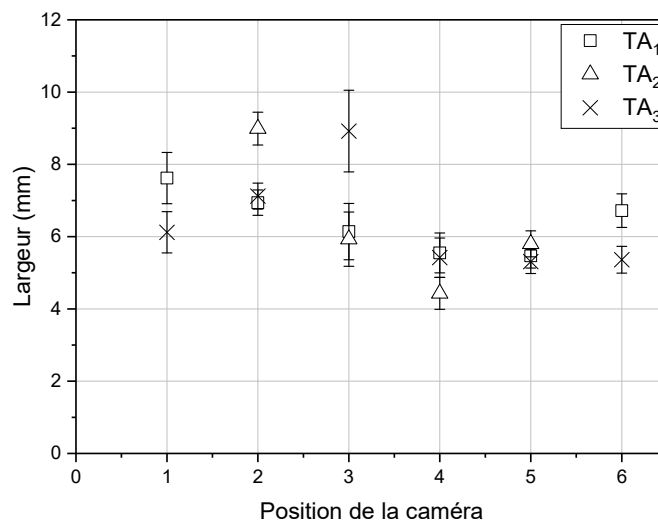


Figure 3.4 : Largeur de la mèche le long du pilote expérimental

Afin de proposer des comparaisons fiables, il faudrait appliquer une tension constante ou connaître la tension réelle en chaque point sur la ligne du pilote expérimental et un positionnement de la caméra identique pour chaque point de mesure. Cependant, indépendamment de la nature du tensioactif, nous remarquons une augmentation de largeur de mèche dans le bain ($L_{R,2}$) et une même largeur de mèche après le bain ($L_{R,3}$). Ne disposant pas des valeurs de tension au moment de chaque mesure de largeur, il est délicat d'entreprendre des comparaisons fines.

3.1.2.2. Largeur de mèche et taux d'emport en fonction de la vitesse de défilement sur le pilote expérimental

Pour les essais suivants, la vitesse de défilement sur le pilote expérimental a été modifiée entre 2 et 10 $m.min^{-1}$. Le bain utilisé est une suspension aqueuse de PEKK (7%_m) et il est réalimenté avec une solution plus concentrée (13%_m) à l'aide d'une pompe péristaltique. Un suivi de la concentration du bain est fait pour tous les essais. Les mesures de largeur ont été réalisées en sortie de bain du fait de son opacité due à la présence de particules de polymère de couleur blanche.

Les valeurs de largeur présentées sur la Figure 3.5 correspondent aux moyennes obtenues sur 300 images issues d'un film d'une dizaine de minutes. L'écart-type sur les mesures diminue quand la vitesse est augmentée. L'hypothèse faite est que la fluctuation de la tension est moyennée dans le temps quand nous procédons avec une vitesse de défilement élevée, ce qui permet de réduire la dispersion sur les valeurs de largeur de mèche. Cette hypothèse reste à confirmer dans la suite des essais. Quoi qu'il en soit, le fait que la largeur de mèche soit constante (8 mm) après le bain indique que la vitesse de défilement n'a pas d'effet sur la morphologie de la mèche.

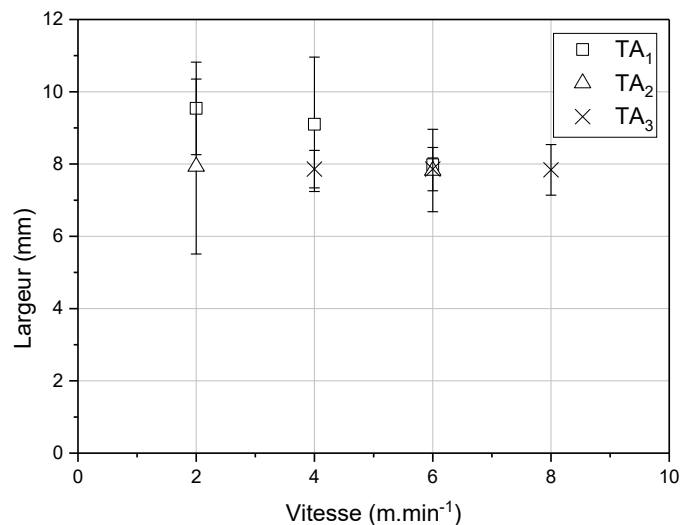


Figure 3.5 : Largeur de la mèche en sortie de bain en fonction de la vitesse de défilement de la mèche

La vitesse de défilement de la mèche détermine le temps de présence dans le bain d'imprégnation. Plus ce temps est long, plus un taux d'empot élevé est mesuré. La Figure 3.6 montre que le taux d'empot est effectivement affecté par la vitesse de défilement de la mèche. Les valeurs de taux d'empot correspondent aux moyennes obtenues sur cinq échantillons. L'étude de l'influence du tensioactif a été faite en analysant l'effet du tensioactif TA1 de façon détaillée, puis en comparant son effet à ceux des autres tensioactifs.

Deux valeurs de taux d'empot sec (pour TA₁ avec un défilement de la mèche à 4 m.min⁻¹ et TA₂ avec un défilement à 6 m.min⁻¹) sont au-dessus de la tendance que dessinent les autres observations de la littérature [48], [49], [96] et les premières mesures effectuées à l'IRT Saint-Exupéry. Le taux d'empot devrait diminuer avec l'augmentation de la vitesse de défilement. Ces deux valeurs trop élevées pourraient être expliquées par une fluctuation importante de la tension. Il ressort des différents essais menés sur le pilote expérimental d'imprégnation que la tension appliquée à la mèche est un paramètre clé de l'imprégnation. Il est donc impératif de pouvoir la mesurer en continu au cours de l'essai d'imprégnation

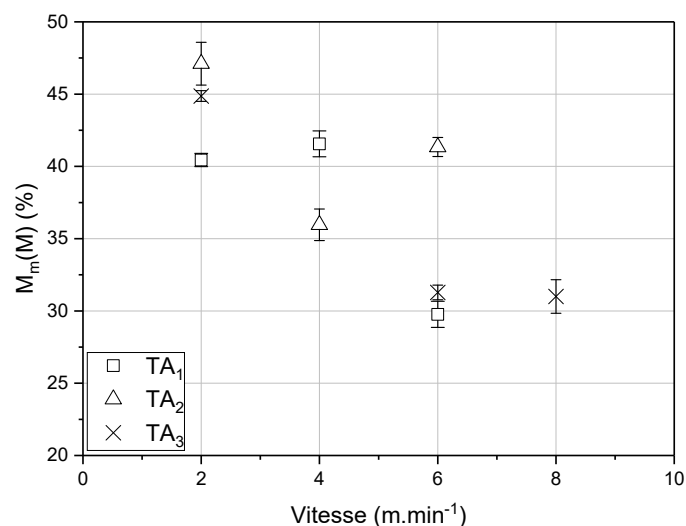


Figure 3.6 : Taux d'empot en pourcentage massique dans la mèche en fonction de la vitesse de défilement

3.1.2.3. Largeur de mèche en fonction de la tension appliquée sur la ligne d'imprégnation

La vitesse de défilement de la mèche a été fixée à 5 m.min⁻¹ pour ces essais. Le bain est une suspension aqueuse de PEKK, identique à celui utilisé pour la partie 3.1.2.2.

L'effet de la tension a été étudié sur la ligne d'imprégnation en considérant quatre paramètres : la consigne du module de déroulage $T_{c,D}$ et la mesure de tension au niveau du module de déroulage $T_{mes,D}$, ainsi que la consigne du module d'imprégnation $T_{c,I}$ et la mesure de tension au niveau du module d'imprégnation $T_{mes,I}$.

Dans une première étude, deux valeurs de $T_{c,D}$ ont été expérimentées : 0.5N et 5N. Il ressort que les valeurs $T_{mes,D}$ sont plus élevées : 1.15N et 9.48N. Cet effet d'amplification peut s'expliquer par le passage de la mèche dans les embarrages placés juste après le module de déroulage.

La largeur de mèche mesurée est pratiquement inchangée (Figure 3.7) pour ces deux niveaux de $T_{c,D}$ pourtant bien différents. Ce résultat est cohérent avec la conception de la ligne d'imprégnation qui permet de réguler et d'homogénéiser la tension de la mèche avant qu'elle n'arrive sur le module d'imprégnation.

Les valeurs de consigne de la tension d'imprégnation $T_{c,I} = 0.1N, 5N$ ou $10N$ ont été appliquées et les tensions mesurées $T_{mes,I}$ s'avèrent environ 15% plus élevées. La Figure 3.8 présente une corrélation entre la largeur de mèche et la tension $T_{mes,I}$.

La tension $T_{mes,I}$ joue sur l'étalement de la mèche ; il est normal d'observer une évolution de la largeur de mèche quand la tension est augmentée.

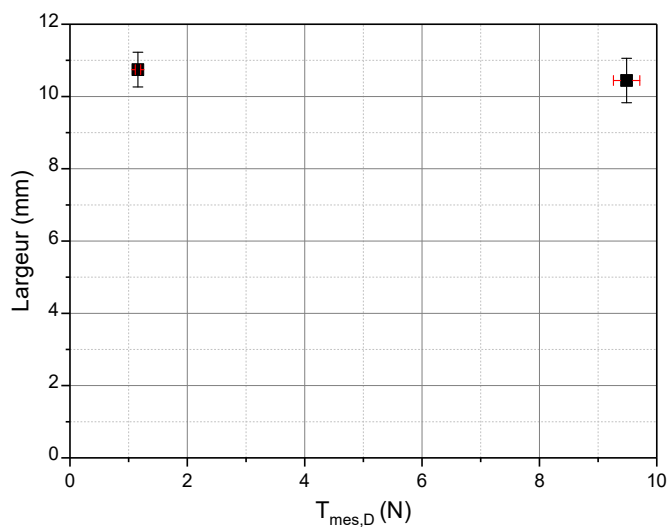


Figure 3.7 : Largeur de la mèche en fonction de la tension déroulée

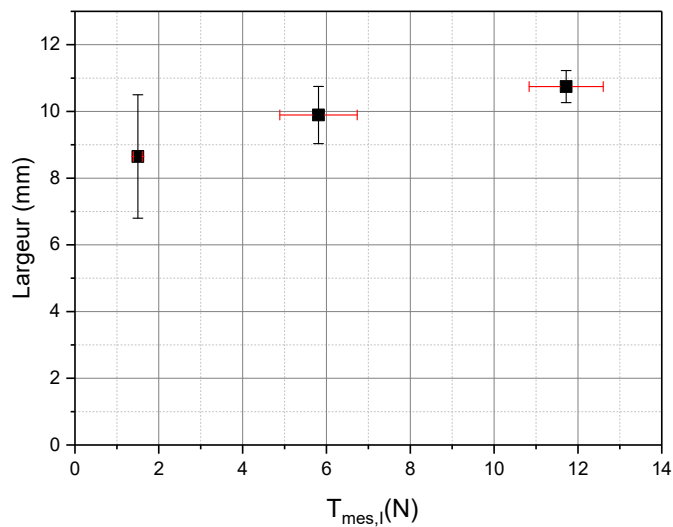


Figure 3.8 : Largeur de la mèche en fonction de la tension d'impregnation

3.1.3. BILAN DES ESSAIS

Les essais menés sur le pilote expérimental et la ligne d'impregnation ont permis d'évaluer ces moyens pour répondre aux besoins de notre étude et l'influence des paramètres du procédé.

Ces observations permettent de proposer une première hiérarchie entre les paramètres procédé (extrinsèque). Il ressort que :

- La tension d'impregnation est le paramètre le plus influant par rapport à la vitesse de défilement ;
- Une grande vitesse de défilement permettrait de réduire la variation de la largeur de la mèche ;
- Le dépôt du polymère est facilité par une vitesse de défilement faible de la mèche ;
- La nature du tensioactif semble affecter le dépôt du polymère mais pas la largeur de la mèche.

Il est à noter que quelques difficultés ont été rencontrées durant les différentes campagnes d'essais sur le pilote expérimental et la ligne semi-industrielle d'impregnation. L'analyse des données expérimentales acquises sur le pilote expérimental a mis en évidence la nécessité d'appliquer une tension constante ou de connaître la tension réelle en chaque point de la ligne. Du fait de ces lacunes, les mesures de largeur de mèche sont très fluctuantes pour une localisation donnée sur le pilote. La ligne d'impregnation semi-industrielle n'est pas dimensionnée pour des essais sur une seule mèche AS7 12K. Son utilisation est délicate pour l'étude des mécanismes d'impregnation sur une mèche.

Il a été nécessaire de concevoir un nouveau banc d'essai simplifié et instrumenté afin de contrôler l'ensemble des paramètres permettant de mieux décrire les mécanismes d'imprégnation, pour une meilleure maîtrise de la tension de déroulage pour fiabiliser les mesures et réduire les écarts-types sur les mesures de largeur et d'emport. Cet outil d'analyse permettra de dé-corréler les effets des paramètres procédé et intrinsèque.

3.2. NOUVEAU BANC D'IMPREGNATION INSTRUMENTE

L'objectif visé est de pouvoir modéliser expérimentalement l'imprégnation de la mèche de carbone par une suspension aqueuse à l'aide des différents paramètres identifiés dans les chapitres précédents. Les fonctions principales du banc sont de : i) réguler et mesurer en continue les paramètres du procédé ; ii) suivre l'évolution de la largeur de la mèche et iii) mesurer le taux d'emport en fonction du jeu de paramètre choisi.

La Figure 3.9 présente une photographie du montage avec les différents modules du banc d'imprégnation : déroulage (D), étalement (E_t), imprégnation (I) et enroulage (E_n).

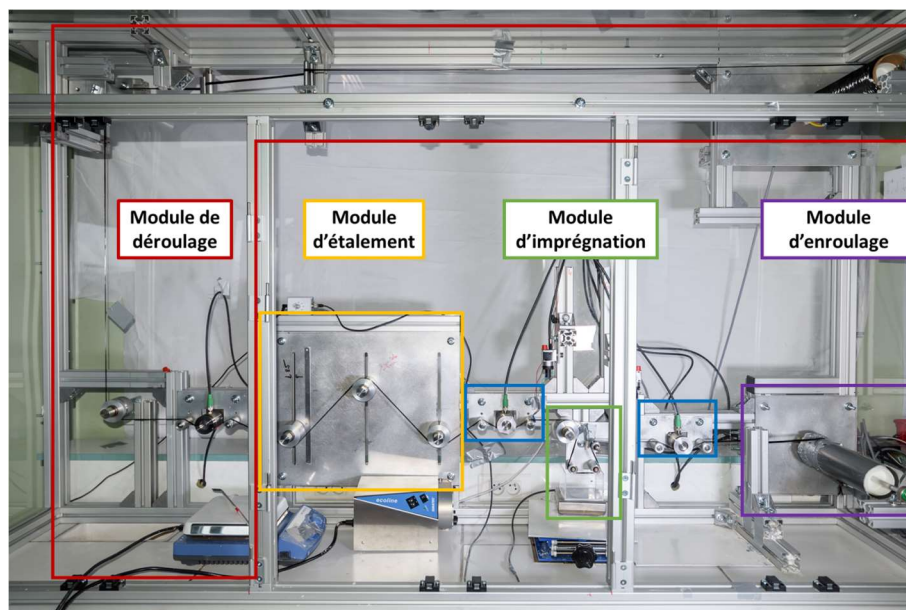


Figure 3.9 : Photo du banc d'imprégnation instrumenté utilisé au CNRT Matériaux à Caen

3.2.1. CONTROLE DES PARAMETRES DU PROCEDE

3.2.1.1. Contrôle de la tension appliquée à la mèche

Le module de déroulage a pour rôle d'assurer le maintien et la régulation de la tension. La tension de déroulage $T_{c,D}$ est créée par l'intermédiaire d'un frein électromagnétique à poudre FAT-20, au niveau du support bobine supérieur du banc (Figure 3.10).

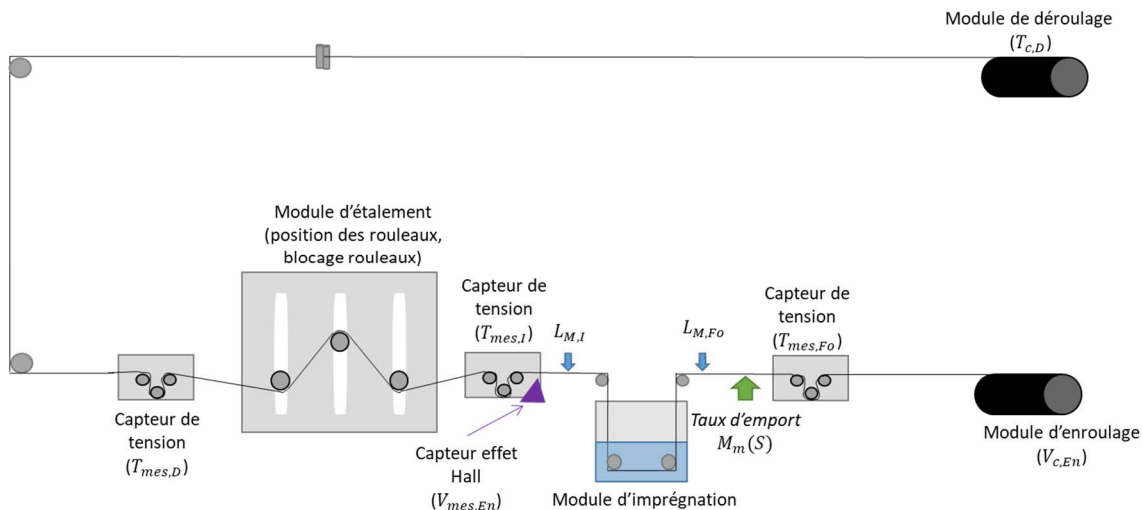


Figure 3.10 : Schéma du banc d'imprégnation instrumenté disponible au CNRT Matériaux

Elle est mesurée par le premier capteur de tension $T_{mes,D}$ et le boîtier de commande DGT permet la régulation de la tension de déroulage grâce à un régulateur PID (Figure 3.11). Cette régulation de la tension T_D se fait en boucle fermée.

Précisons que des rouleaux de guidage sont positionnés entre le capteur de tension et le frein afin de réduire le détrancannage de la bobine, ce qui a pour effet de limiter le déplacement de la mèche sur les rouleaux et par conséquent de réduire les variations de tension et de largeur de la mèche.

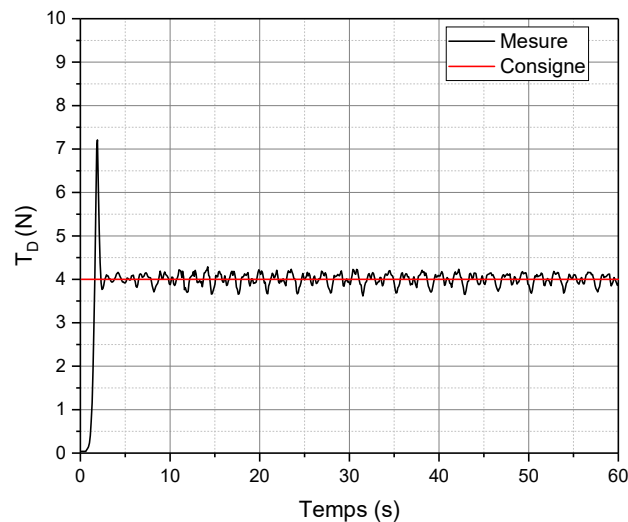


Figure 3.11 : Régulation de la tension de déroulage durant la première minute d'essai d'imprégnation

L'embarras dû aux différents rouleaux positionnés le long du banc engendre une tension supplémentaire. Afin de connaître plus précisément les tensions en amont $T_{mes,I}$ et en aval

$T_{mes, Fo}$ du module d'imprégnation, deux capteurs de tension γ sont placés pour les mesurer et permettre une analyse plus exacte de l'effet de la tension sur l'emport.

Le banc est équipé d'un module d'étalement composé de trois rouleaux (Figure 3.12) pouvant être bloqués indépendamment les uns des autres et dont les positions peuvent être modifiées. Le blocage d'un ou plusieurs rouleaux (1B, 2B ou 3B) génère une tension supplémentaire et un étalement de la mèche, car il provoque un frottement plus important des monofilaments sur la surface des rouleaux. Les rouleaux ont été placés à la position « milieu » pour la suite des essais.

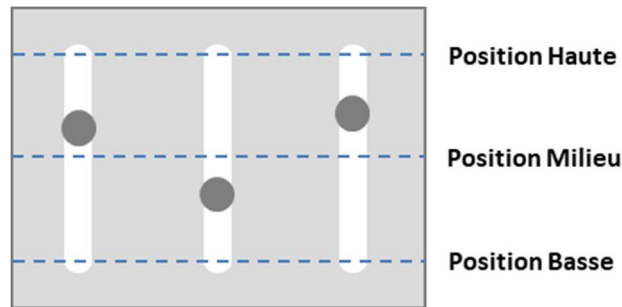


Figure 3.12 : Schéma du module d'étalement

3.2.1.2. Contrôle de la vitesse de défilement

La vitesse de défilement $U_{c, En}$ est pilotée par un motoréducteur (du fabricant MDP) relié à un capteur à effet Hall permettant l'enregistrement $U_{mes, En}$ et la régulation de la vitesse (Figure 3.13). L'utilisation du capteur permet de réguler la vitesse sans prendre en compte l'évolution de la hauteur de la bobine formée sur le support bobine du module d'enroulement, ce qui aurait pour conséquence une augmentation continue de la vitesse de défilement.

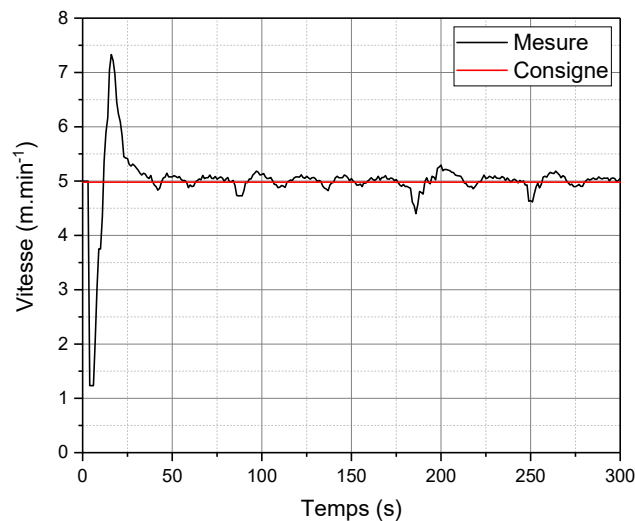


Figure 3.13 : Régulation de la vitesse de défilement pour une consigne de 5 m.min⁻¹

3.2.1.3. Indépendance des paramètres procédé

L'accroissement de la vitesse n'entraîne pas une augmentation de la tension appliquée à la mèche (Figure 3.14). Cependant, elle augmente le frottement sur la surface des capteurs de tension, ce qui explique la variation des écart-types. Ces résultats confirment que le banc est réglé en tension et en vitesse, ainsi que l'indépendance de ces deux paramètres. En revanche, l'accroissement de la vitesse engendre plus de frottement sur les capteurs, d'où l'augmentation des écart-types.

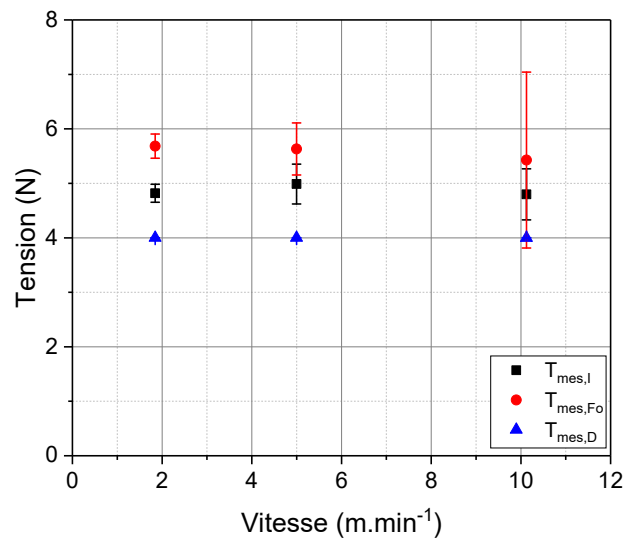


Figure 3.14 : Tension en entrée de bain en fonction de la vitesse de défilement

3.2.2. CONTROLE DES PARAMETRES INTRINSEQUES

3.2.2.1. Elaboration des différentes suspensions

Pour rappel, la suspension est constituée d'eau déminéralisée, d'un tensioactif et de particules de polymère thermoplastique PEKK micronisées. Une suspension « mère » d'une concentration de 20%_m de PEKK est préparée à l'aide d'un agitateur mécanique par mélange avec un tensioactif.

Cette suspension va être ensuite diluée pour préparer deux suspensions filles : une suspension « bain » d'une concentration $C_{m,B}$ et une suspension de « réalimentation » de concentration $C_{m,Re}$. Durant le procédé d'imprégnation, le volume et la concentration du bain d'imprégnation seront maintenus constants.

Les évolutions des concentrations des différentes suspensions en début et fin d'essais seront suivies à partir d'un prélèvement de 5ml qui sera pesé avant et après passage de la mèche dans une étuve à 150°C. L'expression de leur concentration massique est exprimée par la relation :

$$C_{m,X} = \frac{m_{M,X}}{m_{S,X}} \quad (3.1)$$

Avec la masse de la suspension m_S (g), la masse des particules de polymère m_M (g) et X l'endroit où est mesurée la concentration.

3.2.2.2. Mesure du taux d'emport de particule de polymère

Le taux d'emport a été défini comme la fraction massique de polymère dans la mèche. Il sera mesuré à partir de deux prélèvements de mèche de longueur l_R dans la mèche imprégnée :

- un prélèvement représenté par une bande de longueur $l_R = 15$ cm sur une mèche en sortie de bain. Il permettra de connaître le taux d'emport à la fin de l'essai.
- Un prélèvement de l'ensemble de la mèche enroulée autour de la bobine. La longueur l_R sera calculée à partir du temps de l'essai d'imprégnation et de la vitesse de défilement. Contrairement au prélèvement précédent, le taux d'emport « bobine » peut être légèrement sous-estimé car la mèche peut être essorée par son contact à la surface des rouleaux diminuant l'emport.

Nous définissons le taux d'emport « suspension » $M_m(S)$ comme étant la fraction massique de suspension emportée par la mèche et le taux d'emport « matrice » $M_m(M)$ comme étant la fraction massique des particules de polymère dans une mèche de carbone sèche. Dans les deux cas, ce rapport est calculé à partir de la masse linéique de la mèche AS7 12K et de la masse du prélèvement. Le calcul de l'incertitude du taux d'emport $M_m(M)$ se trouve en annexe IV.

$$M_m(S) = 1 - \frac{l_R \mu_F}{\text{masse}_{\text{Mèche Mouillée}}} \quad (3.2)$$

$$M_m(M) = 1 - \frac{l_R \mu_F}{\text{masse}_{\text{Mèche Sèche}}} \quad (3.3)$$

Avec la longueur du prélèvement l_R (m) et la masse linéique de carbone μ_F ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)

Il est important de préciser la relation entre la fraction massique, $M_m(M)$, et la fraction volumique, $V_V(M)$ telle que :

$$V_V(M) = \frac{M_m(M)}{M_m(M) + (1 - M_m(M)) \frac{\rho_M}{\rho_F}} \quad (3.4)$$

$$M_m(M) = \frac{V_V(M)}{V_V(M) + (1 - V_V(M)) \frac{\rho_F}{\rho_M}} \quad (3.5)$$

Avec la masse volumique ρ_i de la phase considérée (g.m^{-3}), M et F correspondant respectivement aux particules de polymère et à la mèche.

L'hypothèse de l'équivalence entre taux surfacique $A_A(X)$ et taux volumique $V_V(X)$ sera faite car la mèche est considérée comme un milieu fibreux unidirectionnel.

De plus, en prenant l'hypothèse d'une imprégnation suivant un processus de filtration tangentielle, nous considérons que le taux d'emport $M_m(M)$ peut s'écrire comme la somme du taux d'emport « perméat » $M_m(M_p)$ et du taux d'emport « dépôt » $M_m(M_d)$ suivant la relation :

$$M_m(M) = M_m(M_d) + M_m(M_p) \quad (3.6)$$

3.2.2.3. Mesure de la géométrie de la mèche

Les largeurs de la mèche sont mesurées en amont $L_{R,I}$ et aval $L_{R,Fo}$ du bain d'imprégnation à l'aide d'une caméra monochrome équipée d'un objectif macro zéro distorsion et d'un post-traitement à l'aide des logiciels d'analyse d'image *FIJI* et d'une routine développée sous Python. Ce suivi de la largeur permettra de quantifier l'impact des paramètres procédé sur la largeur de la mèche.

L'épaisseur de la mèche sèche après imprégnation H_R^{tot} est la somme des épaisseurs de dépôt H_d et de l'épaisseur de la mèche sèche non imprégnée H_R (Figure 3.15). Il est très difficile de mesurer une épaisseur H_R^{tot} en continu sur la ligne d'imprégnation. L'utilisation de capteur laser peut être intéressante, mais cette solution reste très coûteuse. L'épaisseur de la mèche sèche est exprimée par la relation suivante :

$$H_R^{tot} = H_R + 2H_d \quad (3.7)$$

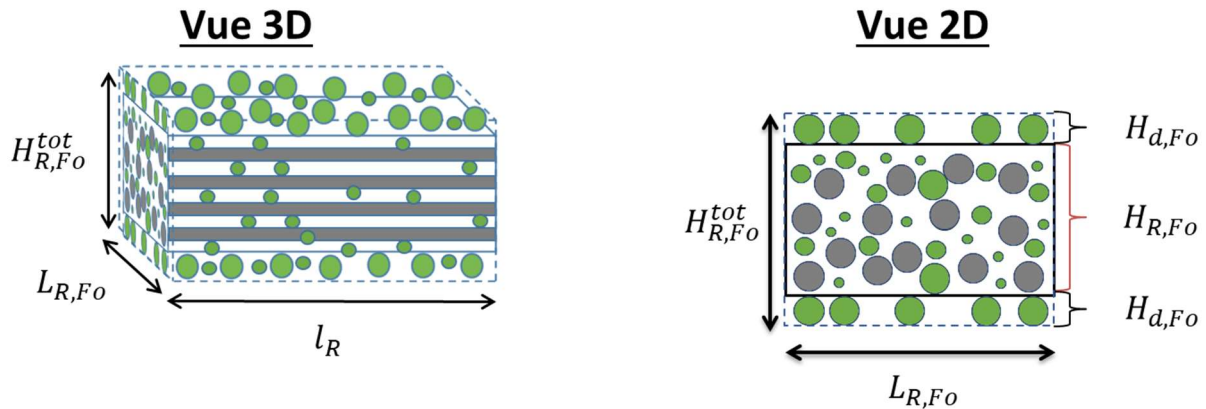


Figure 3.15 : Schéma d'un prélèvement d'une mèche sèche au module de foulardage

3.3. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'IMPREGNATION

3.3.1. CAMPAGNE D'ESSAIS SUR L'INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE

Une série d'essais a été menée afin de mieux appréhender les mécanismes d'impregnation et de comprendre la répartition de l'emport entre le perméat et le dépôt. Un ensemble de jeu de paramètres a été défini avec le retour d'expérience de l'IRT Saint-Exupéry et les observations issues de la littérature.

Un total de six paramètres a été choisi :

- Cinq concentrations de bain $C_{m,B}$: 3, 4, 5, 6 et 7%_m ;
- Six tensions $T_{c,D}$: 1, 2, 4, 5, 6 et 8 N ;
- Trois vitesses de défilement U_{En} : 2, 5 et 10 m.min⁻¹ ;
- Quatre jeux d'étalement (nombre de rouleaux bloqués) : 0B, 1B, 2B et 3B ;
- Deux vitesses d'agitation de bain U_{Ag} : 200 et 350 tr.min⁻¹ ;
- Trois tensioactifs TA : tensioactif polymérique TA₁, tensioactif moléculaire TA₂ et un tensioactif cationique TA₃

La majorité des essais a été faite avec le jeu de paramètres suivant : une tension $T_{c,D}$ de 4 N, une vitesse $U_{c,En}$ de 5 m.min⁻¹, un étalement libre 0B (aucun rouleaux bloqués) et un temps d'essai de cinq minutes. Les deux suspensions sont maintenues sous agitation pour une vitesse d'agitation de 350 tr.min⁻¹.

Pour rappel, le taux d'emport final visé dans la mèche consolidée et calandree est de 34%_m. D'après les premières mesures, nous avons déterminé que la concentration du bain $C_{m,B}$ de 5%_m remplit cet objectif.

Seules les études correspondant à une concentration $C_{m,B}$ de 5%_m ont été réalisées sur trois essais. Pour les autres concentrations, les mesures ne correspondent qu'à un seul essai.

D'après le schéma de la Figure 3.16 décrivant le processus de transfert, la mèche emporte un volume de suspension d'une concentration $C_{m,Fo}$. Ainsi le passage de la mèche dans le bain a pour effet de déconcentrer celui-ci et de diminuer le volume présent dans le récipient. Durant nos essais, nous assurons une conservation du volume du bain et de la concentration en particules $C_{m,B}$.

Pour atteindre cet objectif, nous réalimentons le bain avec une suspension de réalimentation d'une concentration $C_{m,Re}$ suivant un débit $Q_{V,Re}$ afin de respecter les conditions imposées.

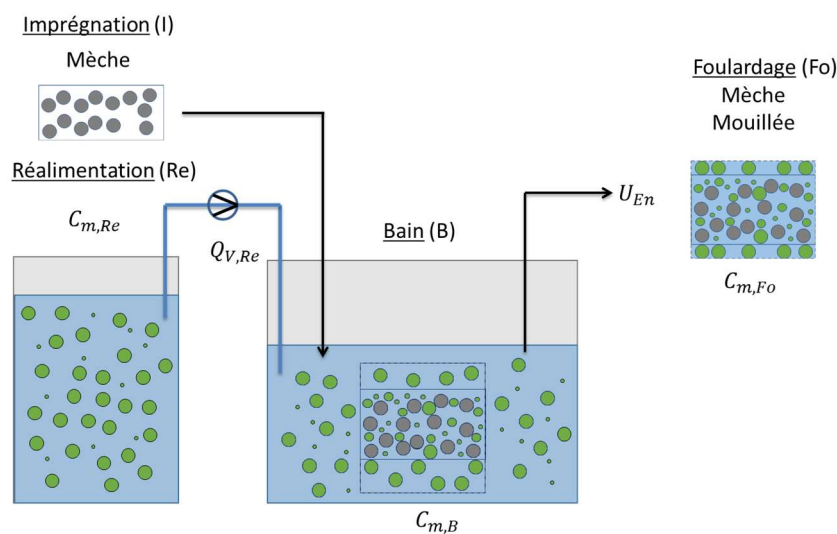


Figure 3.16 : Schéma de la réalimentation du bain d'imprégnation

Avec ces conditions expérimentales, le bain est réalimenté avec une solution de concentration $C_{m,Re}$ de 11%_m par l'intermédiaire d'une pompe. Pour les premiers essais, la concentration de réalimentation a été déterminée par une méthode essai-erreur.

3.3.2. RESULTATS ET DISCUSSION

3.3.2.1. Influence de la tension appliquée à la mèche

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que la tension avait une influence sur la microstructure de la mèche. Cette modification va avoir une influence sur la capture des particules par la mèche. L'influence de la tension sur l'emport a été observée de deux manières : la première procède par la variation de la consigne de la tension de déroulage (1, 2, 4, 5, 6 et 8 N) et la seconde par la modification de la configuration du module d'étalement (0, 1, 2 et 3B).

❖ Influence de la tension de déroulage T_D

Dans un premier temps, nous avons fait varier la consigne $T_{c,D}$. La Figure 3.17 représente les valeurs de largeur en fonction de la tension mesurée en sortie de bain.

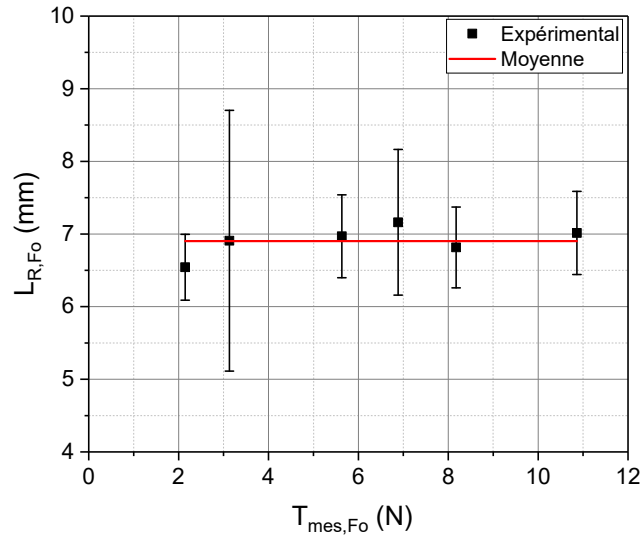


Figure 3.17 : Evolution de la largeur en fonction de la tension en sortie de bain

Comme cela avait été observé lors des essais du chapitre 2, la largeur de la mèche en sortie de bain n'est pas affectée par l'augmentation de la tension. En revanche, la valeur moyenne de la largeur est de 6.9 ± 2 mm. L'effet de l'étalement provoqué par les différents embarrages et frottements de la mèche sur la surface des rouleaux explique la différence des valeurs de largeur entre les essais en statique (chapitre 2) et les mesures sur le banc d'imprégnation. Cette observation permet de donner un premier élément de réponse sur la mesure de la largeur dans la partie 3.1.2.1 à savoir que la tension appliquée à la mèche sur le banc d'imprégnation ne modifie pas la largeur de la mèche. Donc, la variation de la largeur serait due à la différence de nature des tensioactifs utilisés.

Nous avons mesuré les paramètres dimensionnels (L_R , H_R , S_R) ainsi que les descripteurs morphologiques pour une mèche sèche soumise à une tension de 4 N. La valeur de la section S_R relevée est identique à celle mesurée en statique. En revanche, sa morphologie a changé. En effet, avec les différents éléments du banc et les frottements sur la surface des rouleaux, les monofilaments se réarrangent de sorte que la forme de la mèche passe d'une forme elliptique à une forme rectangulaire. La prise en compte de ce changement morphologique dans l'équation permet d'ajuster la relation (2.4) et est représentée sur la Figure 3.18.

$$H_R = \frac{\pi N_F r_F^2}{L_R (1 - A_A(P))} \quad (3.8)$$

Avec la porosité $A_A(P)$ (%), le rayon de la fibre r_f (μm), la largeur de la mèche L_R (μm) et le nombre de monofilaments N_f dans la mèche.

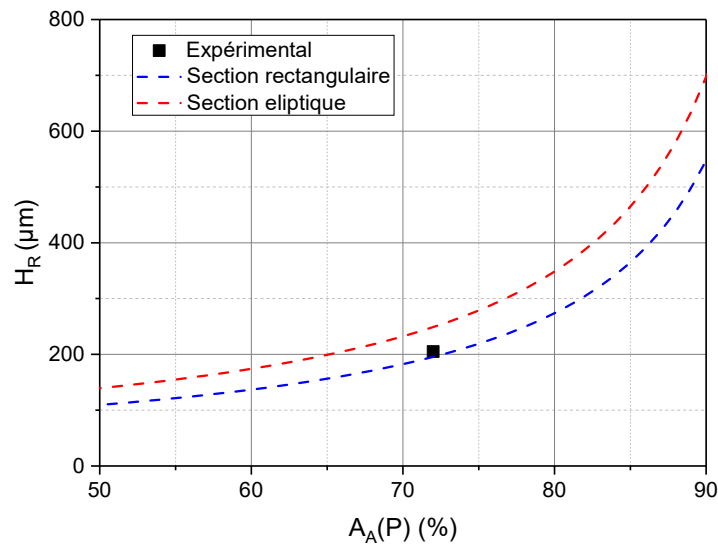


Figure 3.18 : Evolution de l'épaisseur de la mèche pour une tension $T_{c,D}$ de 4N en fonction de la porosité $A_A(P)$

Une micrographie aurait permis de bien comprendre le changement de morphologie. La valeur expérimentale est en accord avec celle prévue par la nouvelle relation. Il est possible d'estimer l'épaisseur H_R sur le banc d'imprégnation à partir de la largeur L_R et de la connaissance de la porosité pour une tension donnée.

Les taux d'empot de suspension (sur mèche mouillée) et matrice (sur mèche sèche) pour les prélèvements « 15 cm » et « bobines » sont représentés sur la Figure 3.19. Les deux taux d'empot diminuent avec l'augmentation de la tension appliquée à la mèche.

Cette diminution est plus marquée pour le taux d'empot $M_m(M)$ qui varie entre deux valeurs limites. Pour les prélèvements « 15 cm », il varie de 40%_m pour les faibles tensions à 35%_m pour des tensions supérieures à 6 N et pour les prélèvements « bobine », de 39%_m à 32%_m.

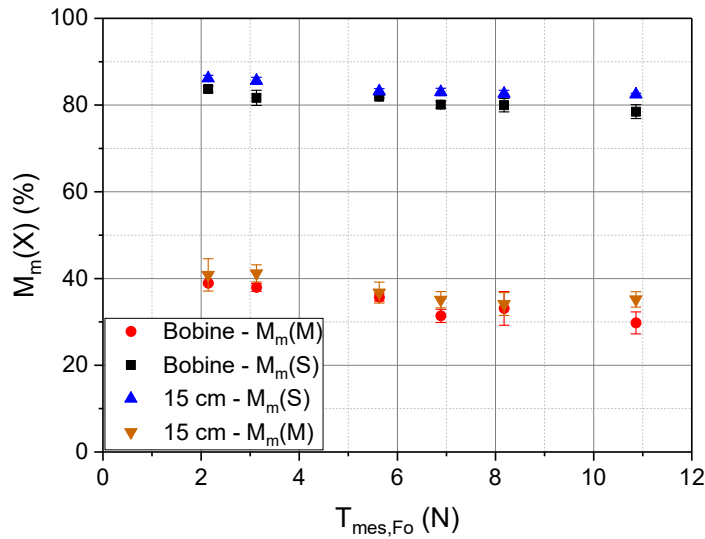


Figure 3.19 : Evolution du taux d'emport de suspension et de matrice en fonction de la tension en sortie de bain

Dans le chapitre 2, nous avons montré que l'augmentation de la tension entraîne une densification du milieu fibreux, ce qui a pour conséquence, une diminution de la taille des particules pouvant pénétrer au sein de la mèche et par extension, un fort impact sur le taux d'emport. Nous avons observé qu'à partir d'une tension de 6 N, la microstructure n'évoluait plus. Il est cohérent de constater qu'à partir de cette même valeur de tension, la valeur de $M_m(M)$ reste constante.

Les valeurs des prélèvements « bobine » sont en-dessous de ceux des prélèvements « 15 cm ». Cela est expliqué par les fluctuations des paramètres de procédé, de l'essorage de la mèche imprégné par les différents rouleaux et la prise en compte d'un segment de la mèche enroulé autour du support qui n'a pas été imprégné. Malgré cette légère différence, les deux taux d'emport sont similaires. Pour la suite des analyses, nous étudierons le taux d'emport suivant des mesures effectuées sur des prélèvements dits « 15 cm ».

A partir du taux d'emport $M_m(M)$, nous allons quantifier le perméat $M_m(M_p)$ et le dépôt $M_m(M_d)$. Nous définissons $V_V(M_p)$ et $V_V(M_d)$, comme la fraction volumique de polymère pouvant entrer dans la mèche et la fraction volumique de polymère qui se dépose en surface tels que :

$$V_V(M_d) + V_V(M_p) = 1 \quad (3.9)$$

La densification du milieu fibreux entraîne une réduction des distances interfilaire diminuant par conséquent la taille de particules pouvant accéder au sein de la mèche. Pour une tension supérieure à 6 N, le libre parcours moyen est inférieur à 10 μm . D'après la distribution granulométrique des tailles de particules de polymère rappelée en Figure 3.21, nous faisons l'hypothèse que $V_V(M_p)$ est nulle pour cette gamme de tension.

Nous pouvons définir la hauteur de dépôt à partir du volume de la matrice emportée par la mèche V_M et des dimensions du prélèvement (L_R et l_R).

$$V_M = l_R L_{R,Fo} 2 H_{d,Fo} \quad (3.10)$$

Et

$$H_{d,Fo} = \frac{V_M}{2 l_R L_{R,Fo}} = \frac{m_{tot} - \mu_F l_R}{2 l_R L_{R,Fo} \rho_M} \quad (3.11)$$

Avec la longueur du prélèvement l_R (m), la largeur de la mèche en sortie de bain $L_{R,Fo}$ (m), la masse volumique de la matrice (g.m^{-3}), la masse linéique du carbone μ_F (g.m^{-1}) et la masse totale de la mèche sèche m_{tot} (g).

Nous obtenons une hauteur de dépôt $H_{d,Fo}$ de $23.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$, qui est de l'ordre de grandeur du D_{50} de la distribution granulométrique de la mèche (Figure 3.21). La hauteur de dépôt est une notion qualitative d'épaisseur « homogénéisée » car elle repose sur une hypothèse d'une répartition uniforme de particules de polymère. En effet, les photos de la Figure 3.20 montrent que la répartition des particules à la surface de la mèche n'est pas uniforme. En revanche, elles montrent que les particules sont capturées par l'ensemble de la mèche : à la surface de la mèche, au cœur de la mèche et sur les bords de la mèche.

A partir de ces résultats, nous faisons une seconde hypothèse selon laquelle le volume du dépôt de particules de polymère reste constant quelle que soit la tension appliquée à la mèche. Par cette hypothèse, nous pouvons calculer $V_V(M_p)$ et $V_V(M_d)$ à partir des équations suivantes :

$$V_V(M_p) = 1 - V_V(M_d) = 1 - \frac{V_{M_d}}{V_M} \quad (3.12)$$

Avec le volume du dépôt V_{M_d} (mm^3) et le volume total de matrice V_M (mm^3)

La Figure 3.22 représente la répartition du perméat et du dépôt dans la mèche. La proportion volumique du perméat reste faible ; il est possible d'avoir au maximum 20% du volume de polymère embarquée au sein de la mèche. La tension va essentiellement jouer sur le perméat. En effet, les faibles tensions (de 0 à 6 N) permettent à la mèche d'être suffisamment ouverte pour retarder le colmatage des pores en surface de la mèche.

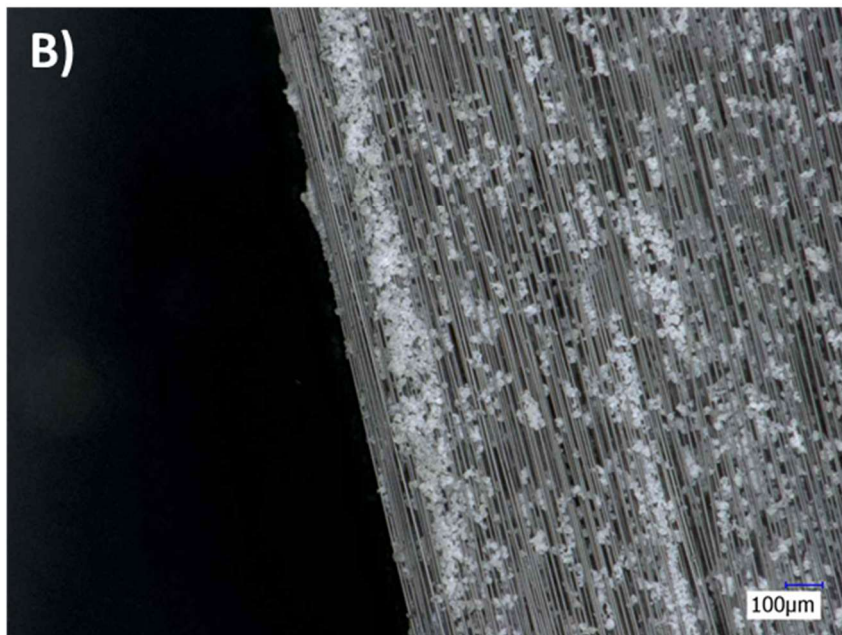
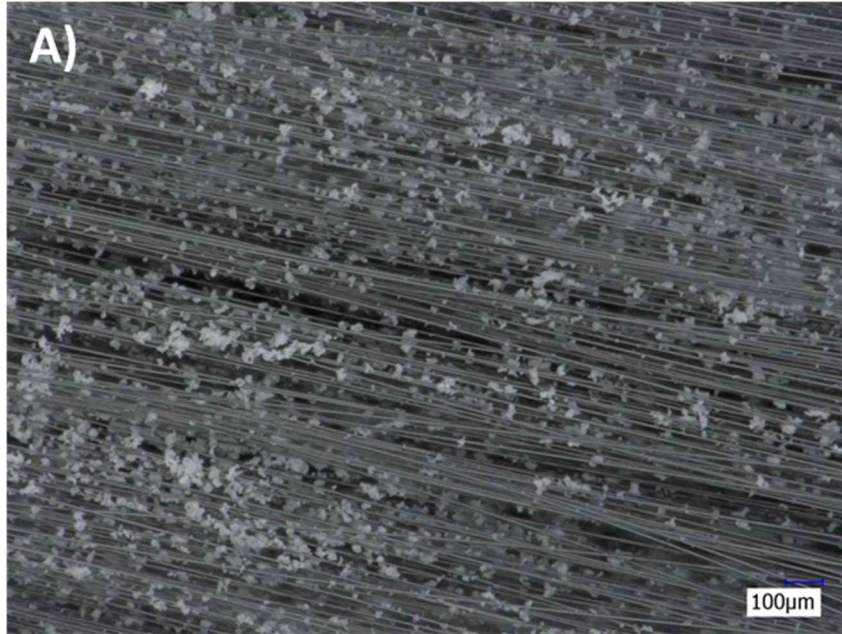


Figure 3.20 : Photos de la surface (A) et du bord (B) d'une mèche imprégnée sèche

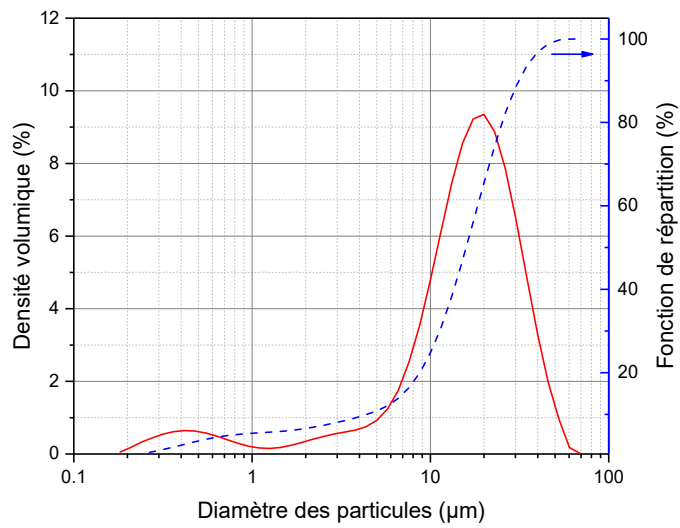


Figure 3.21 : Distribution volumique (courbe continue) et fonction de répartition (courbe pointillée) de la distribution granulométrique des particules de polymère

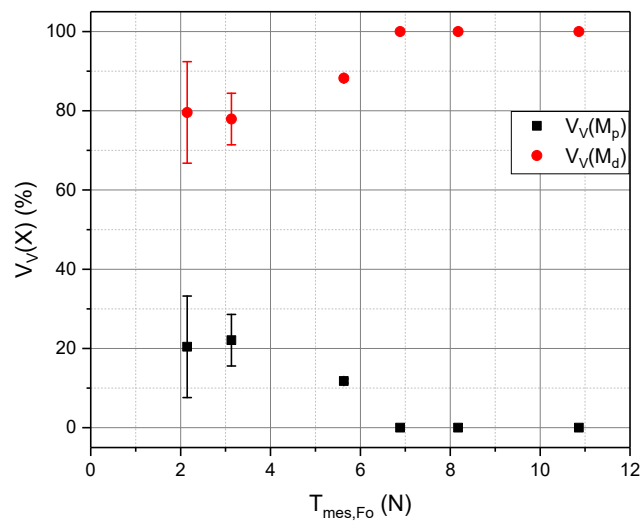


Figure 3.22 : Répartition du volume de polymère embarqué par la mèche.

A partir de ces calculs de répartition entre perméat et dépôt, il est possible d'estimer l'évolution de $M_m(M_p)$ et $M_m(M_d)$ comme représenté sur la Figure 3.23.

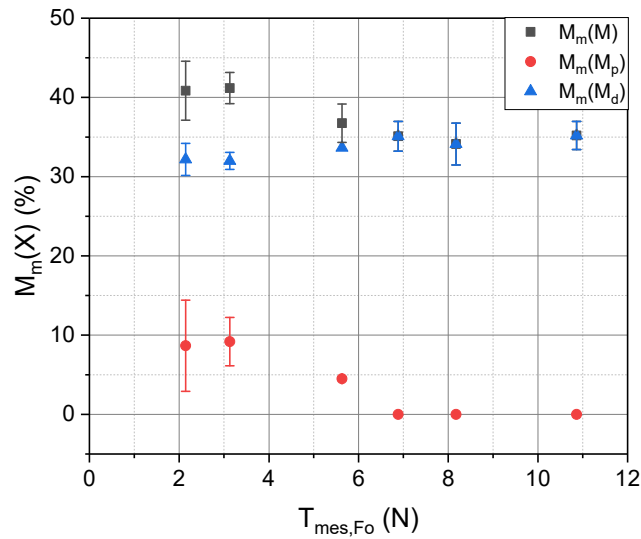


Figure 3.23 : Répartition du taux d'emport $M_m(M)$ en fonction de la tension en sortie de bain

❖ Influence de l'étalement E_t

Dans un deuxième temps, la configuration du module d'étalement a été modifiée suivant les quatre configurations : 0B, 1B, 2B et 3B. Le blocage successif des rouleaux entraîne deux phénomènes. Le premier est l'augmentation de la tension due à l'embarras/blocage des rouleaux. Le second a pour effet l'accroissement de la largeur de la mèche due aux frottements plus importants sur la surface des rouleaux provoquant le réarrangement des monofilaments au sein de la mèche comme représenté sur la Figure 3.24.

Le taux d'emport croît avec l'augmentation de la tension engendrée par le blocage des rouleaux (Figure 3.25). L'étalement de la mèche permet d'augmenter la surface d'échange de la mèche avec la suspension aqueuse, ce qui a pour conséquence un taux d'emport plus important. Cependant en calculant le taux d'emport par unité de surface d'échange, nous remarquons que celui-ci reste constant, ce qui pourrait se traduire par une hauteur de dépôt qui, de la même manière, resterait constante.

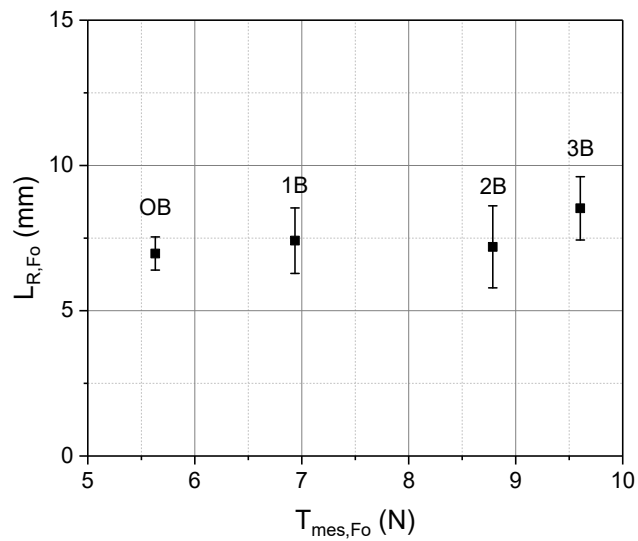


Figure 3.24 : Evolution de la largeur de la mèche en fonction de la configuration du module d'étalement.

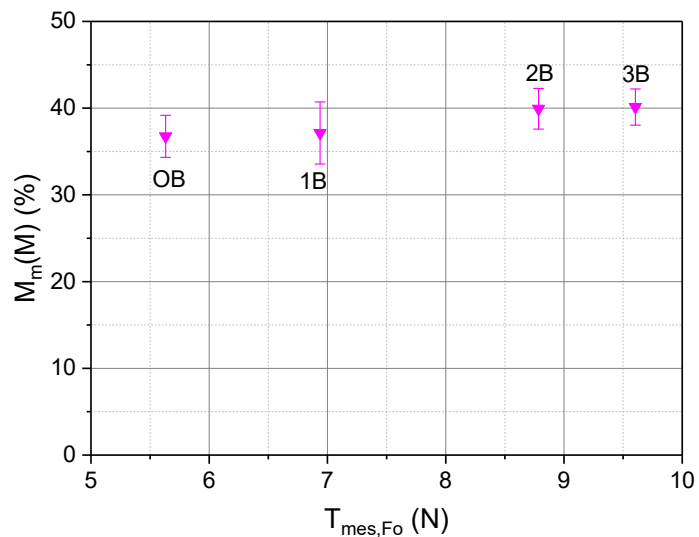


Figure 3.25 : Evolution du taux d'empot en fonction de la tension engendrée par les blocages de rouleaux du module d'étalement.

Pour estimer la hauteur de dépôt ainsi que la répartition entre $M_m(M_p)$ et $M_m(M_d)$, nous faisons l'hypothèse suivante : la répartition entre le perméat et le dépôt évolue en fonction de la tension appliquée à la mèche.

A partir de cette hypothèse, nous pouvons définir une nouvelle équation pour le calcul de la hauteur de dépôt.

$$H_{d,Fo} = \frac{V_V(M_d) V_M}{2 L_{R,Fo} l_R} \quad (3.13)$$

Avec la longueur du prélèvement l_R (mm), la largeur de la mèche en sortie de bain $L_{R,Fo}$ (mm), la fraction volumique de matrice en surface de la mèche $V_V(M_d)$ et le volume total de polymère dans la mèche sèche V_M (mm³).

Le calcul de la hauteur de dépôt confirme l'observation faite précédemment. Cette hauteur ne semble pas être affectée par l'augmentation de la tension ou de la largeur de la mèche comme le confirme les valeurs présentées dans le Tableau 3.1.

$T_{mes,Fo} (E_t)$	5.6 N (0B)	6.9N (1B)	8.8 N (2B)	9.6N (3B)
$H_{d,Fo} (\mu m)$	23.7 ± 0.4	23.3 ± 4.4	28.1 ± 3.7	24.5 ± 2.1

Tableau 3.1 : Evolution de la hauteur de dépôt en fonction de la tension de foulardage engendrée par la modification du module d'étalement

La valeur moyenne du dépôt est de $24.9 \pm 2.2 \mu m$. L'étalement entraîne une augmentation de la surface d'échange, et du taux d'emport, qui peut être facilement estimé car le taux d'emport par unité de surface reste constant. De même, nous pouvons estimer la répartition du taux d'emport dans le perméat et le dépôt. Lorsque la tension est supérieure à 6 N, les particules ne se déposent qu'en surface de la mèche. Le taux massique de dépôt augmente avec l'étalement de la mèche, ce qui permet d'expliquer la croissance du taux d'emport.

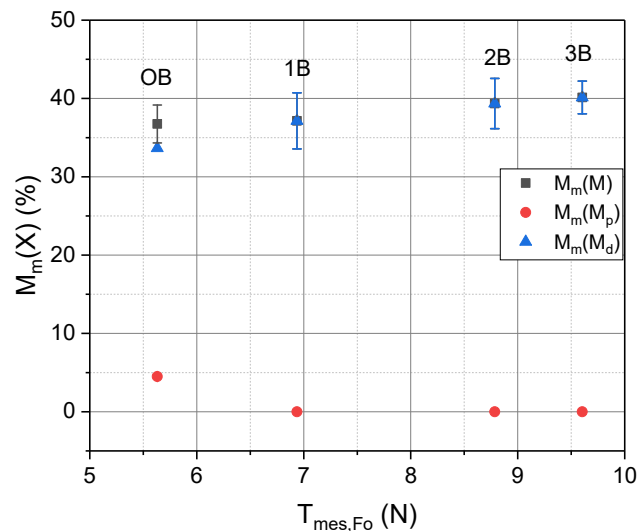


Figure 3.26 : Répartition du taux d'emport $M_m(M)$ en fonction de la tension engendrée par la configuration du module d'étalement.

La tension appliquée à la mèche définit la morphologie et la microstructure de la mèche. Par conséquent, la tension appliquée à la mèche permet d'influencer la répartition des particules capturées par la mèche.

Si la tension est comprise en 0 et 6N, les particules pourront pénétrer dans la mèche. En revanche, si la tension est supérieure à cette valeur, l'espace interfilament va se réduire, limitant fortement le nombre de particules à pénétrer au sein de la mèche (perméat nul). Par conséquent, les particules ne pourront se déposer qu'à la surface de la mèche.

L'étalement de la mèche a donc pour effet une augmentation du taux d'empot par l'accroissement de la surface d'échange.

3.3.2.2. Influence de la vitesse de défilement et de la vitesse d'agitation

La rétention des particules à la surface de la mèche va être influencée par la vitesse de défilement de la mèche, mais également par la vitesse d'agitation des particules au sein du bain. La vitesse de défilement va définir un temps de présence permettant la capture d'un certain volume de particules à la surface de la mèche alors que la vitesse d'agitation va influencer le mouvement des particules dans le bain, par conséquent le renouvellement des particules au voisinage de la mèche (effet de concentration locale). Les deux vitesses peuvent agir de concert. En effet, une vitesse de défilement trop importante laissera peu de temps à la mèche pour capturer des particules et une vitesse d'agitation élevée empêchera le piégeage de particules à la surface de la mèche.

Pour mieux comprendre et appréhender l'influence de la vitesse de défilement et la vitesse d'agitation, il nous faut faire le bilan des différentes forces présentes lors du processus de filtration tangentielle. Lorsqu'une particule s'approche de la mèche ou d'une autre particule, elle est soumise à des forces hydrodynamique et mécanique, ainsi qu'à des forces d'interaction entre particules [101]. L'annexe III présente une description des différentes forces agissant sur les particules au sein de la suspension.

Pour la suite de notre étude, nous considérons que la vitesse de défilement influence principalement le rapport entre les forces hydrodynamiques et de gravitation. A l'échelle de notre étude et de la distribution de taille de particules considérée, les forces physico-chimiques restent négligeables.

❖ Influence de la vitesse de défilement (U_{En})

Nous allons étudier dans un premier temps, l'effet de la vitesse de défilement. Une vitesse $U_{c,En}$ a été appliquée dans la gamme de 2, 5 et 10 m.min⁻¹. Comme nous l'avons indiqué en début de chapitre, la vitesse de défilement est un des paramètres les plus influents sur l'empot de la mèche.

La mesure de la largeur $L_{R,FO}$ indique que la vitesse de défilement n'entraîne pas d'étalement de la mèche (Figure 3.27). Cette observation est cohérente avec l'indépendance des paramètres démontrés dans la partie 3.1.2.3. La valeur moyenne L_R est de 7.1 ± 2.0 mm.

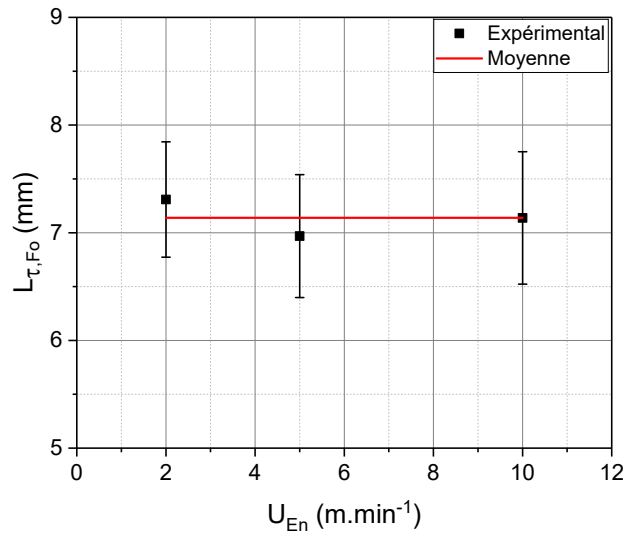


Figure 3.27 : Evolution de la largeur en sortie de bain en fonction de la vitesse

Les résultats expérimentaux indiquent qu'une vitesse de défilement élevée induit un taux d'emport plus faible (Figure 3.28), qui semble décroître vers une valeur minimale.

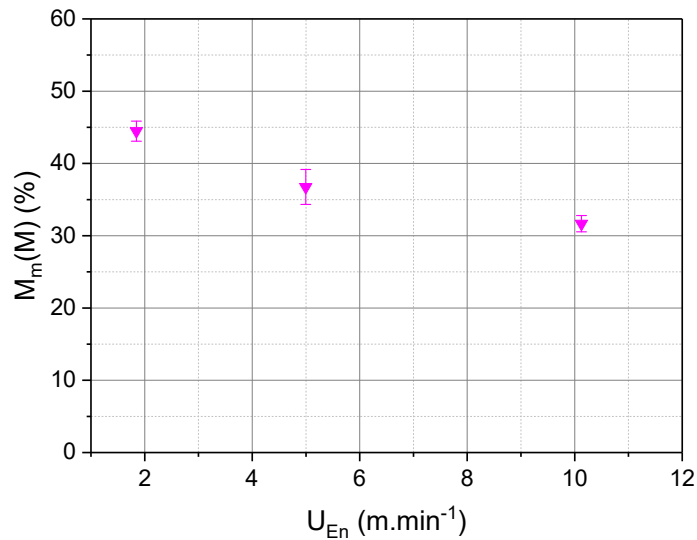


Figure 3.28 : Evolution du taux d'emport en fonction de la vitesse de défilement

Plusieurs études ont observé cette diminution lors de la mise en œuvre de préimprégnés thermoplastiques [48], [49], [96]. La vitesse de défilement joue un rôle prépondérant dans le mécanisme de formation du dépôt et du colmatage de la mèche.

Avec une configuration de bain fixée, la vitesse définit un temps de présence de la mèche dans le bain permettant aux particules de se déposer en surface (Figure 3.29).

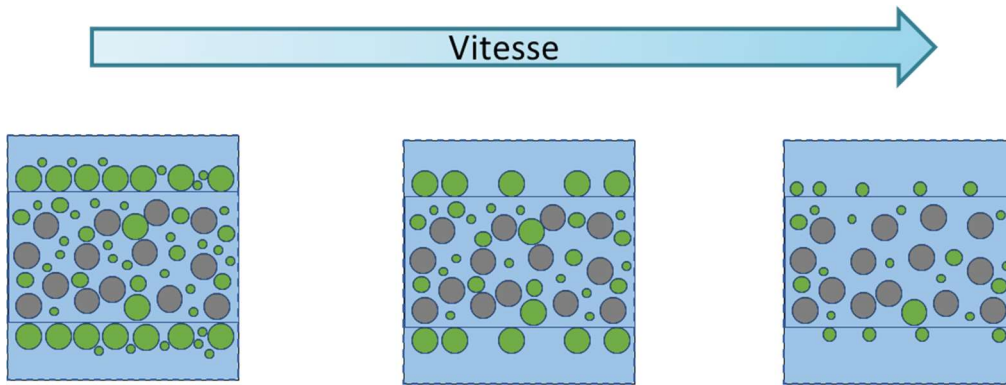


Figure 3.29 : Effet de la vitesse sur le taux d'export

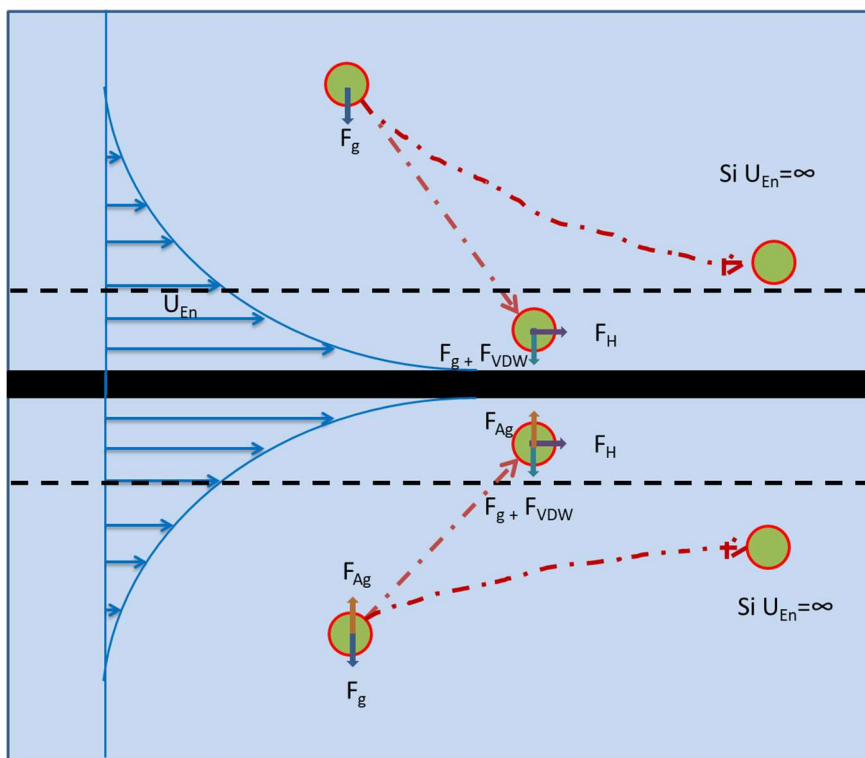


Figure 3.30 : Schéma de la trajectoire d'une particule dans le bain

D'après la représentation des différentes forces qui s'appliquent à une particule (Figure 3.30), trois zones peuvent être distinguées. La première zone (située au-dessus de la mèche) concerne une particule soumise uniquement à la force de gravitation F_g . La particule étant éloignée de la mèche, la force hydrodynamique F_H n'a pas d'effet. La particule de polymère va ainsi sédimenter plus ou moins rapidement selon sa taille.

La deuxième zone (en dessous de la mèche) représente une particule en dessous de la mèche. Elle est soumise à la force de gravitation et à la force due à l'agitation du bain F_{Ag} .

Cette dernière est la plus importante car elle permet de faire remonter les particules à proximité de la surface de la mèche et de remettre les particules en suspension pour éviter la sédimentation des particules. En fonction de la vitesse d'agitation, les particules remonteront plus ou moins rapidement.

Enfin, une troisième zone (située au voisinage de la mèche) représente une particule dans la couche limite. Il faut alors ajouter aux forces agissant sur la particule dans la zone 1 et 2, une force hydrodynamique. Si la vitesse de défilement est faible, les forces de gravitation et d'agitation sont prépondérantes. Le temps de présence est plus long et le bilan des forces favorise un taux d'empport plus important. Avec l'augmentation de la vitesse de défilement, la force hydrodynamique devient plus importante que les autres forces, entraînant une diminution progressive du taux d'empport et du temps de présence.

Il est à noter qu'il existe des forces d'attraction et de répulsion F_{VDW} qui vont agir entre les particules et entre une particule et la mèche. Ces forces vont dépendre de la nature et de la taille de la particule, du tensioactif et de la nature des filaments et de la taille de la mèche. Ces interactions peuvent avoir un impact sur l'imprégnation (annexe III).

Afin de calculer la hauteur du dépôt et la répartition du taux d'empport $M_m(M)$, nous faisons la même hypothèse que précédemment sur la répartition du dépôt et du perméat en fonction de la tension. Nous en déduisons une diminution de la hauteur de dépôt $H_{d,Fo}$ avec l'augmentation de la vitesse (Tableau 3.2).

$U_{En} \text{ (m.min}^{-1}\text{)}$	2	5	10
$H_{d,Fo} \text{ (}\mu\text{m)}$	31.3 ± 1.7	23.7 ± 0.4	19.2 ± 2.4

Tableau 3.2 : Evolution de la hauteur du dépôt en fonction de la vitesse de défilement

La capture des particules au contact de la mèche par le blocage et le colmatage est plus importante car la force de gravitation est plus importante que la force hydrodynamique pour des temps de présence importants entraînant un dépôt et un taux d'empport plus important. La réduction du temps de présence de la mèche (augmentation de la vitesse de défilement) dans le bain entraîne une augmentation des forces hydrodynamiques et réduit la quantité de particules à la surface de la mèche comme présenté sur la Figure 3.31.

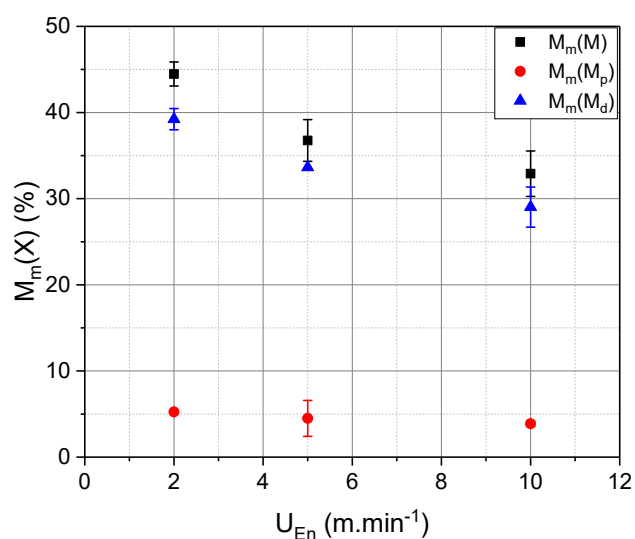


Figure 3.31 : Répartition du taux d'emport $M_m(M)$ en fonction de la vitesse de défilement de la mèche

❖ Influence de la vitesse d'agitation (U_{Ag})

Le bain est maintenu sous agitation pour éviter la sédimentation des particules, maintenir un bain homogène et éviter la formation d'agglomérats des particules.

La vitesse d'agitation a ainsi une influence sur le taux d'emport comme précisé dans les valeurs estimées dans le Tableau 3.3. En effet, le taux d'emport augmente avec une agitation du bain plus importante. Dans le plan d'expérience retenu, nous avons testé l'influence de la vitesse d'agitation dans les limites haute et basse de notre système d'agitation. Cette gamme de vitesse est assez resserrée dû à la conception de notre bain qui impose un mouvement instable du barreau d'agitation aux fortes vitesses et une trop forte sédimentation aux faibles vitesses. En faisant la même hypothèse que pour la vitesse de défilement de la mèche, la hauteur de dépôt calculée et le taux d'emport $M_m(M_d)$ diminuent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation

U_{Ag} (tr.min ⁻¹)	200	350
$M_m(M)$ (%)	31 ± 4	37 ± 2
$M_m(M_d)$ (%)	3.7 ± 0.5	4.5 ± 0.2
$M_m(M_p)$ (%)	27.5 ± 3.6	33.5 ± 0
$H_{d,Fo}$ (µm)	17.8 ± 3.4	23.7 ± 0.4

Tableau 3.3 : Evolution du taux d'emport, de la répartition des particules au sein de la mèche et de la hauteur de dépôt en fonction de la vitesse d'agitation.

L'agitation du bain permet le transport de matière dans le bain et le renouvellement de particules au voisinage de la mèche (assimilable à un effet de concentration locale autour la mèche) comme représenté sur la Figure 3.32. Les particules vont rentrer plus souvent en interaction avec la mèche par l'effet de l'agitation des particules dans le bain, favorisant le piégeage des particules en surface de la mèche. Il est important de noter que ces observations ne sont valables que pour la gamme de paramètres étudiés et en prenant soin que la mèche soit immergée durant tout le processus d'imprégnation.

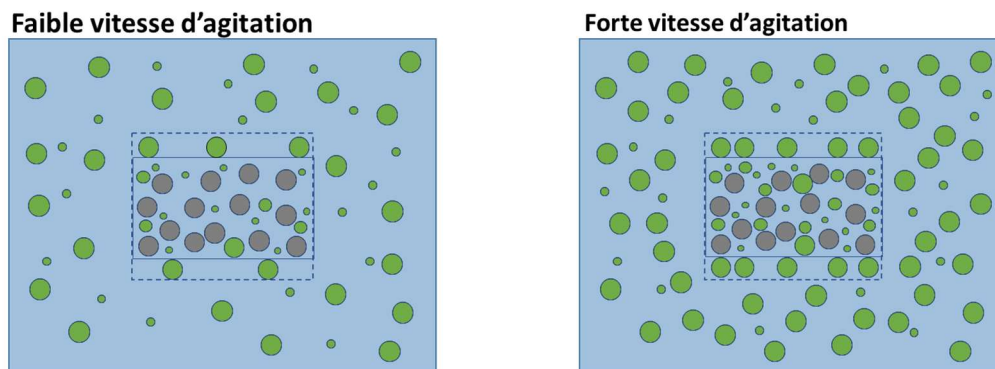


Figure 3.32 : influence de la vitesse d'agitation

Ce phénomène va être accentué par une agitation plus importante de la suspension jusqu'à une valeur d'agitation critique. Au-delà d'une valeur d'agitation critique, le vortex créé sera trop important et produira l'effet inverse ; les particules ne pourront plus rester piégées en surface de la mèche, ce qui diminuera fortement la partie correspondant au dépôt de l'emport. Cette hypothèse reste à confirmer expérimentalement.

D'après les résultats obtenus et les hypothèses proposées, nous pouvons justifier que la vitesse de défilement a un impact sur le dépôt de particules sur la mèche, le perméat restant constant. Un temps de présence élevé permettra de maximiser l'emport de la mèche. Quant à la vitesse d'agitation, elle a un effet de concentration au voisinage de la mèche. Ce paramètre va influencer le perméat et le dépôt.

3.3.2.3. Influence des paramètres intrinsèques

L'influence des paramètres procédé a été observée et discutée dans les paragraphes précédents. Examinons à présent l'influence des paramètres intrinsèques.

❖ Influence de la concentration de particules dans le bain ($C_{m,B}$)

L'évolution du taux d'emport en fonction de la concentration de particules dans le bain est représentée dans la Figure 3.33.

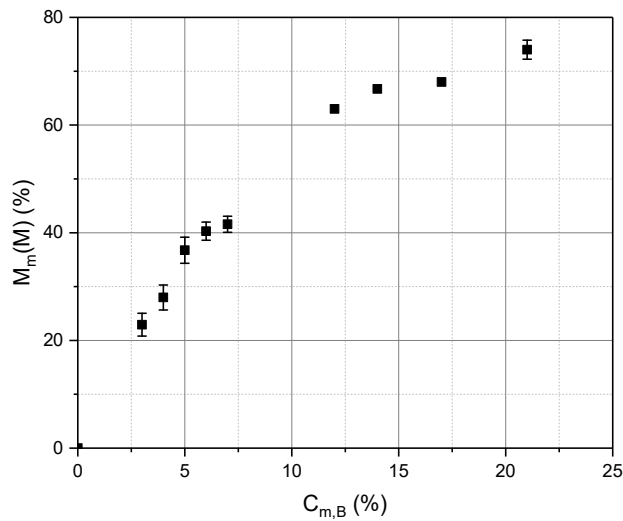


Figure 3.33 : Evolution du taux d'emport en fonction de la concentration de particules dans le bain

L'augmentation de la concentration de particule dans le bain entraîne celle du taux d'emport. Précisons que la saturation du milieu fibreux n'est toujours pas atteinte avec une concentration de bain de 21%. La tension définissant la microstructure de la mèche, il est possible de remonter à la hauteur de dépôt et à la répartition du taux d'emport $M_m(M)$. La hauteur de dépôt ainsi que les taux massiques du perméat et du dépôt augmentent avec la concentration du bain (Tableau 3.4 et Figure 3.34).

Une concentration importante a pour effet d'augmenter le nombre de particules dans le bain, ce qui va colmater plus rapidement les pores en surface de la mèche ne permettant pas aux particules de PEKK de rentrer davantage dans la mèche et d'augmenter le taux d'emport massique de perméat (Figure 3.34). Nos résultats sont en adéquation avec ceux de Ramani et Hoyle [49].

$C_{m,B}$ (%)	$H_{d,Fo}$ (μm)	$C_{m,B}$ (%)	$H_{d,Fo}$ (μm)
3	11.7	12	65
4	15.5	14	78
5	23.7 ± 0.4	17	82
6	26.4	21	112
7	29.0		

Tableau 3.4 : Evolution de la hauteur de dépôt en fonction de la concentration du bain

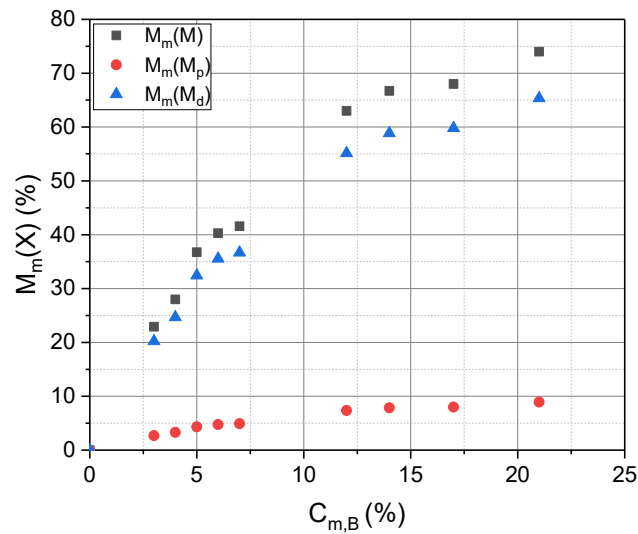


Figure 3.34 : Répartition du taux d'emport $M_m(M)$ en fonction de la concentration du bain

❖ Influence du tensioactif TA

Le tensioactif est utilisé pour disperser les particules et éviter les agglomérats de particules. La suspension contenant le tensioactif TA₁ a été formulé avec une teneur $C_{m,1}$ en TA et celles contenant TA₂ et TA₃ avec une teneur $C_{m,2}$. Il nous était impossible de formuler une suspension contenant le tensioactif TA₁ avec la même teneur que TA₂ et TA₃ car nous ne disposions plus suffisamment de matière première. De plus, il est important de noter que comparer des suspensions ayant la même teneur en tensioactif n'a que peu d'intérêt car il est primordial de les comparer avec des suspensions utilisant leur concentration micellaire critique (CMC). Ne connaissant pas ces valeurs, il faut rester prudent sur l'interprétation des résultats.

Toutefois, plusieurs éléments peuvent être discutés malgré cette différence de teneur. Il semble que le tensioactif TA₂ interagisse avec la mèche car la largeur de mèche est plus importante avec ce tensioactif qu'avec les autres (Figure 3.35). Pour une même teneur, la suspension incorporant le tensioactif TA₃ emporte moins de particules que celle avec le tensioactif TA₂ (Figure 3.36). Les suspensions formulées avec les tensioactifs TA₁ et TA₂ permettent d'obtenir un même taux d'emport avec des teneurs de tensioactif différentes. Ces observations corroborent celles faites sur la campagne préliminaire de la partie 3.1.2.1.

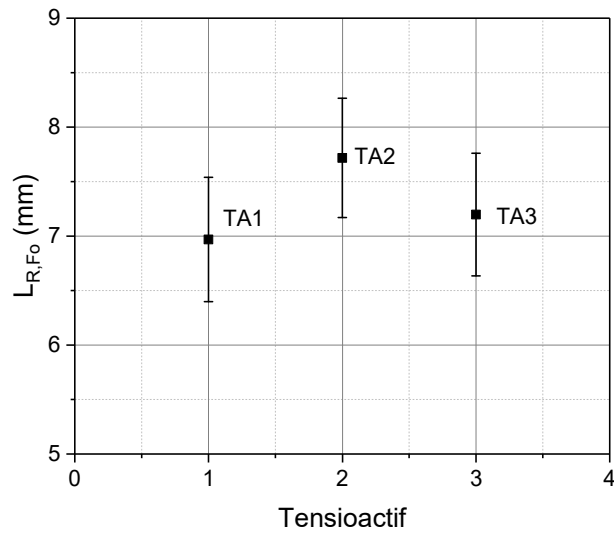


Figure 3.35 : Evolution de la largeur en sortie de bain

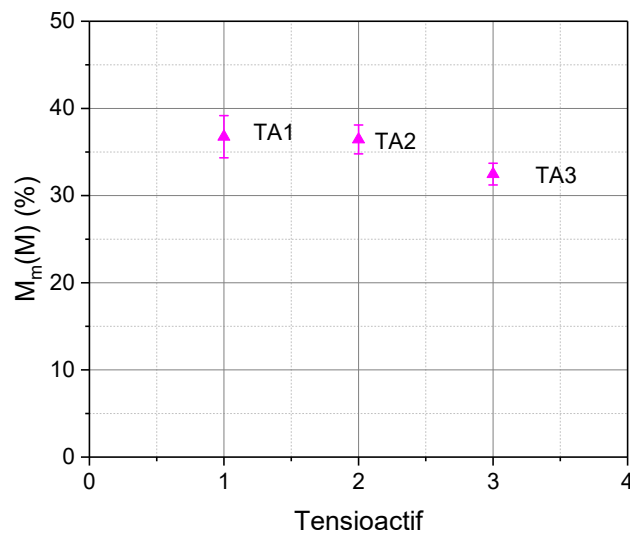


Figure 3.36 : Evolution du taux d'emport en fonction du tensioactif utilisé

En faisant l'hypothèse que les interactions entre la mèche et les différents tensioactifs sont de même nature, nous obtenons les résultats de hauteur de dépôt présenté dans le Tableau 3.5. Comme cela avait été constaté avec $M_m(M)$, il est cohérent d'observer une hauteur de dépôt plus importante avec une suspension utilisant le TA₂ qu'avec le TA₃.

Les largeurs de mèche très différentes sont probablement dues aux interactions entre le TA avec les monofilaments. La hauteur du dépôt d'une suspension utilisant le TA₂ est plus faible qu'avec le TA₁.

TA	1	2	3
$H_{d,Fo} (\mu\text{m})$	23.7 ± 0.4	20.4 ± 1.5	18.3 ± 0

Tableau 3.5 : Evolution de la hauteur de dépôt en fonction du tensioactif utilisé

Le choix du tensioactif se révèle donc important, car au-delà de son utilisation pour favoriser la dispersion des particules dans l'eau, il a un fort impact sur l'emport et peut interagir avec le réarrangement des monofilaments, ce qui modifie la morphologie de la mèche.

3.3.3. CONCLUSION DE L'ETUDE PARAMETRIQUE

Le banc a permis de quantifier et d'analyser les mécanismes d'imprégnation par l'étude des mécanismes de la filtration tangentielle. Le taux d'emport est fonction de plusieurs paramètres. Trois paramètres principaux influencent les mécanismes d'imprégnation : la tension appliquée à la mèche, la vitesse de défilement de la mèche et la concentration de particules dans le bain.

Le premier paramètre est la tension appliquée à la mèche qui peut être modifiée par la valeur de la consigne T_D ou de l'étalement. Avec les observations et conclusions faites dans le chapitre 2, la tension définit la microstructure de la mèche, et par extension, la répartition de l'emport entre le perméat et le dépôt. Si la tension est supérieure à 6 N, les distances interfilament ne permettent pas l'insertion des particules dans la mèche et elles se déposeront alors à la surface de la mèche.

Le deuxième paramètre est le temps de présence de la mèche dans le bain qui est directement relié à la vitesse de défilement de la mèche. Ce temps influence le dépôt de particules sur la surface de la mèche. Ce paramètre procédé est défini sur la base du bilan de forces hydrodynamique et de gravitation permettant la capture ou non d'une particule au voisinage de la mèche. Si la vitesse de défilement est faible, le temps de présence est plus long favorisant un taux d'emport plus important et un colmatage plus rapide de la mèche. Avec l'augmentation de la vitesse de défilement, ce bilan de forces va devenir moins favorable à l'emport, entraînant une diminution progressive de celui-ci.

L'augmentation de la concentration de particules dans le bain, représentée par $C_{m,B}$ et par la vitesse d'agitation U_{Ag} , favorise la quantité de particules embarquée par la mèche du fait d'une densité de particules plus importante au voisinage de la mèche.

Pour favoriser le perméat, nous devons utiliser une faible tension ou une forte concentration. A l'inverse, pour favoriser le dépôt, la vitesse doit être diminuée en utilisant une forte concentration de particules dans le bain. Ces observations ont été faites avec un couple fibre/polymère donné.

Si nous utilisons un autre jeu de paramètres tel qu'une granulométrie de taille de particules avec des D_{50} égale à 10 μm ou 50 μm ou ayant plusieurs populations (par exemple, mélange de deux tailles de particules), la répartition entre perméat et dépôt sera fortement modifiée.

3.4. MODELISATION DE L'IMPREGNATION PAR L'ETUDE DES EFFETS CONJUGUES

Si l'analyse paramétrique de l'imprégnation permet d'évaluer les effets des paramètres extrinsèque (procédé) et intrinsèque, elle ne donne pas d'indication sur l'effet de synergie entre ces paramètres. Les couplages entre ces paramètres permettent de définir le domaine de comportement optimal représenté par des fenêtres de process. Ainsi, le taux d'emport qui est le paramètre qualitatif et quantitatif pour l'évaluation de l'efficacité de l'imprégnation, nous avons fait le choix de l'exprimer en fonction des deux paramètres primordiaux, la concentration de particules dans le bain ($C_{m,B}$) et la vitesse de défilement de la mèche (U_{En}). L'étude peut ainsi se ramener à la représentation des essais dans l'espace tridimensionnel $\{ C_{m,B}, U_{En}, M_m(M) \}$ pour un jeu de paramètre intrinsèque fixé (type de mèche $\mu_F N_F$, taille et nature de particule D_{50} , nature du tensioactif TA) et de paramètre extrinsèque (vitesse d'agitation U_{Ag} , configuration du module d'étalement et tension appliquée à la mèche $T_{c,D}$).

3.4.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LE TAUX D'EMPORT

Le taux d'emport, exprimé en fonction de la concentration du bain pour une vitesse de défilement imposée est représenté sur la Figure 3.37. Comme nous l'avons noté précédemment, une vitesse faible et une concentration élevée de particules permettent d'obtenir un taux d'emport important. L'écart entre les différents taux d'emport obtenus pour les trois vitesses de défilement étudiées pour des concentrations $C_{m,B}$ de 21% se réduit. Cette observation permet de faire l'hypothèse que la concentration du bain est le paramètre le plus influent sur l'imprégnation car au-delà d'une certaine concentration (toutes choses étant égales par ailleurs), le taux d'emport serait identique quelle que soit la vitesse de défilement utilisée.

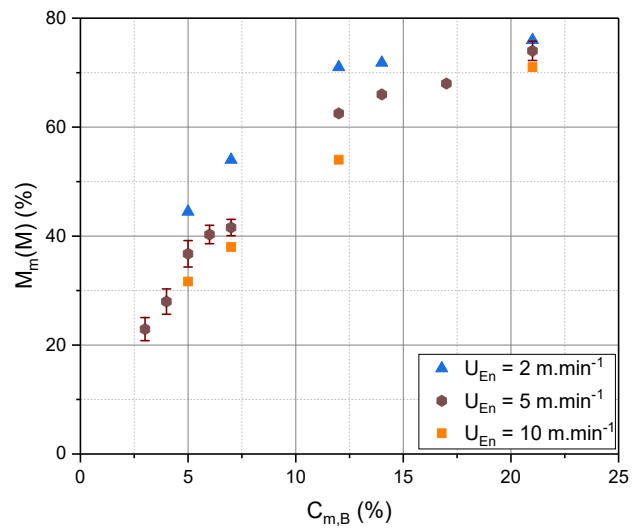


Figure 3.37 : Evolution du taux d'empport en fonction de la concentration du bain pour des vitesses de défilement imposées.

3.4.2. INFLUENCE DE LA VITESSE DE DEFILEMENT SUR LE TAUX D'EMPORT

Les pentes des courbes exprimant le taux d'empport en fonction de la vitesse U_{En} pour une concentration $C_{m,B}$ imposée (Figure 3.38) se réduisent quand la concentration est augmentée. Ces observations confirment l'hypothèse faite précédemment quant à l'influence prépondérante du paramètre $C_{m,B}$ dans le procédé d'imprégnation de la mèche car les pentes des courbes se réduisent avec l'augmentation de la concentration.

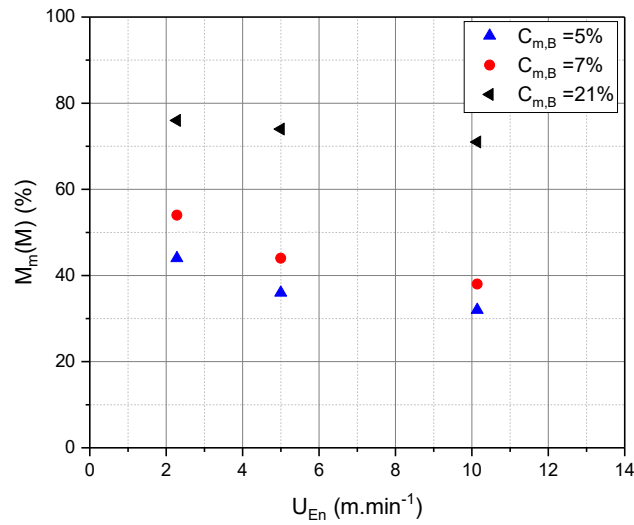


Figure 3.38 : Evolution du taux d'emport en fonction de la vitesse de défilement pour des concentrations de bain fixées

3.4.3. EFFETS DE SYNERGIE DES PARAMETRES U_{EN} ET $C_{M,B}$

Dans ce qui suit, nous chercherons à définir le taux d'emport en fonction des caractéristiques des constituants et des milieux utilisés pour l'imprégnation de la mèche et des paramètres de procédé. L'expression du taux d'emport, défini par le rapport de la masse de suspension prise dans la mèche à la masse totale de suspension et de fibres, est :

$$M_m(M) = \frac{1}{1 + \frac{m_F}{m_M}} \quad (3.14)$$

Où la masse m_F est calculée en fonction de la masse linéique de la mèche et de la longueur de l'échantillon. Cette dernière est dépendante de la vitesse de défilement et de la durée des essais d'imprégnation.

$$m_F = \mu_F l_\tau = \mu_F U_{En} t \quad (3.15)$$

Avec $l_\tau = U_{En} t$

La masse m_M , qui est la masse de polymère embarquée par la mèche, varie en fonction des paramètres procédé utilisés. Elle peut être exprimée en fonction du débit de réalimentation de la concentration en particules de la suspension embarquée et de la durée de l'essai d'imprégnation :

$$m_M = Q_{m,Fo} C_{m,Fo} t = Q_{V,Fo} \rho_{S,Fo} C_{m,Fo} t \quad (3.16)$$

Avec la masse volumique de la suspension $\rho_{S,Fo} = \frac{\rho_E \rho_M}{\rho_E C_{m,Fo} + (1 - C_{m,Fo}) \rho_M}$

A partir des expressions de m_F et de m_M , l'expression du taux d'emport devient :

$$M_m(M) = \frac{1}{1 + \frac{U_{En} \mu_F}{Q_{V,Fo} \rho_{S,Fo} C_{m,Fo}}} = \frac{1}{1 + f(U_{En}, C_{m,B})} \quad (3.17)$$

La détermination de la fonction $f(U_{En}, C_{m,B})$ permettra d'évaluer le taux d'emport en fonction de ces paramètres. Grâce aux mesures des masses de suspension embarquées et mesurées durant les essais d'imprégnation, il est possible de calculer un débit volumique $Q_{V,Fo}$ et une concentration de suspension embarqué $C_{m,Fo}$.

Dans un premier temps, déterminons la relation entre $C_{m,Fo}$ et $C_{m,B}$.

La concentration de particules dans la suspension en sortie du bain, $C_{m,Fo}$ et celle dans le bain de réalimentation $C_{m,Re}$ sont comparées sur la Figure 3.39. Il s'avère que les valeurs des deux concentrations sont identiques.

Cette observation expérimentale est cohérente avec le principe de réalimentation du bain, à savoir rajouter une quantité de matière dans le bain d'imprégnation pour compenser celle embarquée par la mèche afin de conserver le volume et la concentration $C_{m,B}$ du bain d'imprégnation. Il est possible de déterminer la concentration de particules dans le bain de réalimentation à partir de celle embarquée par la mèche.

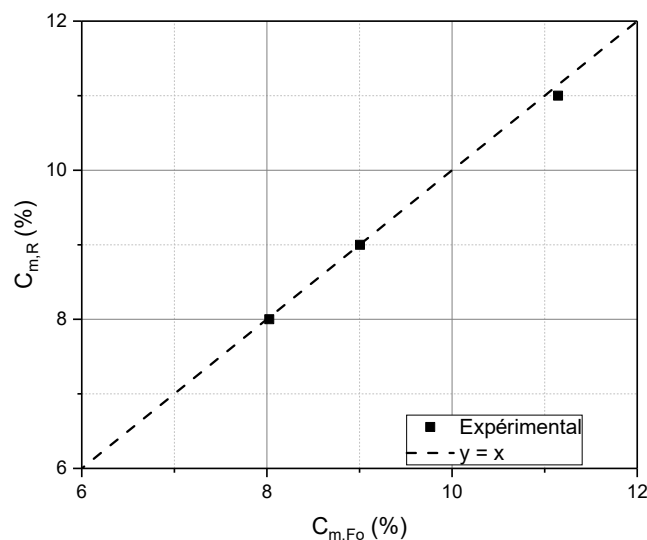


Figure 3.39 : Corrélation entre $C_{m,Re}$ et $C_{m,Fo}$

La Figure 3.40 représente l'évolution de la concentration de réalimentation en fonction de la concentration du bain. La tendance semble suivre une évolution linéaire.

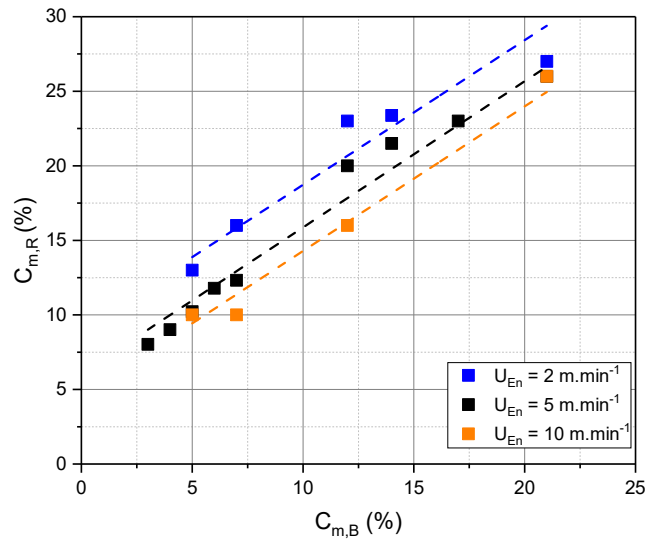


Figure 3.40 : Relation entre la concentration de réalimentation et celle du bain

Si nous prenons une certaine masse de polymère présente dans le bain de réalimentation, nous pouvons écrire :

$$m_{M,B} = C_{m,B} \rho_{s,B} V \quad (3.18)$$

$$m_{M,Re} = C_{m,Re} \rho_{s,Re} V \quad (3.19)$$

En faisant l'hypothèse de la conservation de la masse et du volume dans notre système, nous pouvons écrire :

$$C_{m,Re} = C_{m,B} \frac{\rho_{s,B}}{\rho_{s,Re}} \quad (3.20)$$

La pente de la corrélation entre les concentrations serait égale au rapport des masses volumiques des suspensions : 0.97 ± 0.01 . Les courbes en pointillés de la Figure 3.40 ont été tracées en fixant les coefficients directeurs avec le calcul des rapports expérimentaux. Remarquons que pour les fortes concentrations de particules dans le bain, la concentration $C_{m,Re}$ semble identique quelle que soit la vitesse U_{En} imposée. Cette hypothèse sera à confirmer avec des essais complémentaires.

Sur la base des données expérimentales, nous avons identifié l'expression de la pente pour la corrélation entre $C_{m,Re}$ et $C_{m,B}$.

$$C_{m,Re} = C_{m,B} \frac{\rho_{s,B}}{\rho_{s,Re}} + C_{m,U_{En}} \quad (3.21)$$

Maintenant que nous avons établi une relation semi-empirique entre $C_{m,Re}$ et $C_{m,B}$, il nous faut déterminer la relation entre $Q_{V,F0}$ et $C_{m,B}$. Le débit volumique de suspension embarquée peut s'écrire :

$$Q_{V,Fo} = \frac{m_{s,Fo} U_{En}}{\rho_{s,Fo} l_R} \quad (3.22)$$

Avec la masse de suspension $m_{s,Fo}$ (g), la vitesse de défilement U_{En} ($\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$), la masse volumique de la suspension $\rho_{s,Fo}$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et la longueur du prélèvement l_R (m).

Nous avons comparé les débits calculés à partir de l'équation ci-dessus et ceux utilisés pour la réalimentation du bain pour les concentrations $C_{m,B}$ de 5% durant les essais présentés précédemment (partie 3.3.2). Les valeurs de débits calculés et utilisés sont identiques, ce qui semble cohérent avec les conditions de conservation de la concentration de particules dans le bain et du volume du bain, et bien entendu la corrélation entre $C_{m,Fo}$ et $C_{m,Re}$. Cette observation permet de poser la seconde hypothèse de la conservation du débit $Q_{m,Fo} = Q_{m,Re}$. La Figure 3.41 représente l'évolution du débit en fonction de la concentration $C_{m,B}$ pour différentes vitesses de défilement U_{En} . Rappelons que le débit doit être adapté pour chaque couple $C_{m,B}$ et U_{En} . Nous avons fait un ajustement des points expérimentaux en utilisant l'expression suivante :

$$Q_{V,Re} = K_{U_{En}} C_{m,B}^n \quad (3.23)$$

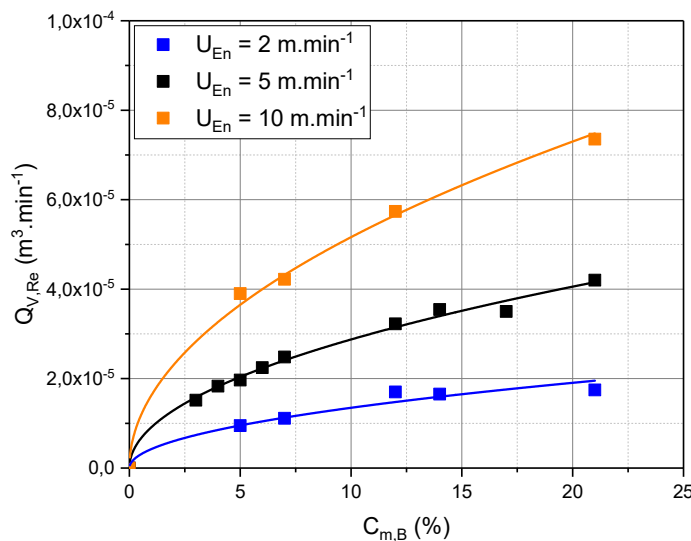


Figure 3.41 : Evolution du débit de réalimentation en fonction de la concentration du bain

Les valeurs de l'exposant n pour chaque courbe sont très proches ($n \approx 0.5$) et ne semblent pas être impactées par la vitesse de défilement. En revanche, le coefficient $K_{U_{En}}$ varie avec l'augmentation de la vitesse. En traçant son évolution (Figure 3.42), il semble exister une corrélation avec la vitesse de défilement. En effectuant une régression linéaire, il est possible d'établir une relation empirique entre $K_{U_{En}}$ et U_{En} permettant de déterminer le débit pour chaque couple U_{En} et $C_{m,B}$.

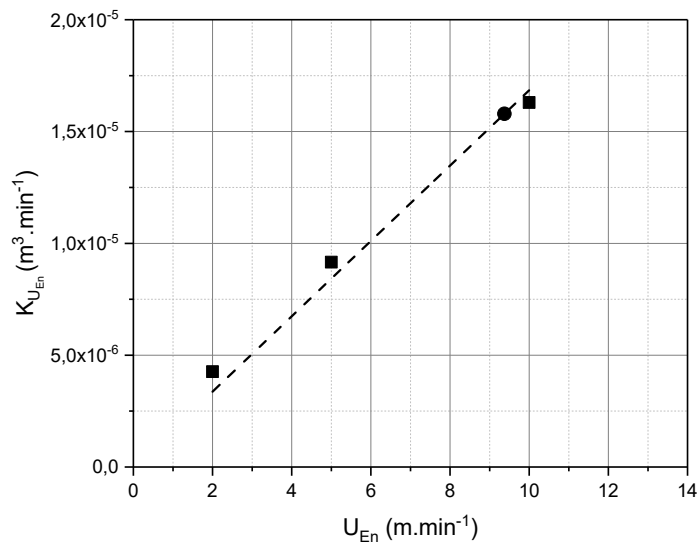


Figure 3.42 : Coefficient $K_{U_{En}}$ en fonction de vitesse de défilement U_{En}

Grâce aux équations (3.21) et (3.23), il est possible de définir des lois de réalimentation permettant de conserver le volume et la concentration du bain pour chaque concentration $C_{m,B}$ avec une vitesse de défilement imposée. A noter que les lois établies ne sont valables que dans le domaine des paramètres étudiés.

En utilisant les hypothèses de la conservation de la matière démontrée précédemment, nous pouvons écrire :

$$M_m(M) = \frac{1}{1 + \frac{\mu_F U_{En}}{Q_{V,Re} \rho_{S,Re} C_{m,Re}}} \quad (3.24)$$

Avec la masse linéique du carbone μ_F (g.m⁻¹), la vitesse de défilement U_{En} (m.min⁻¹), le débit volumique $Q_{V,Re}$ (m³.min⁻¹), la masse volumique $\rho_{S,Re}$ (g.m⁻³) et la concentration de réalimentation $C_{m,Re}$ (%_m)

Les équations établies (3.21, 3.23 et 3.24) permettent de tracer l'évolution du taux d'emport en fonction de la concentration du bain pour différentes vitesses de défilement (Figure 3.43).

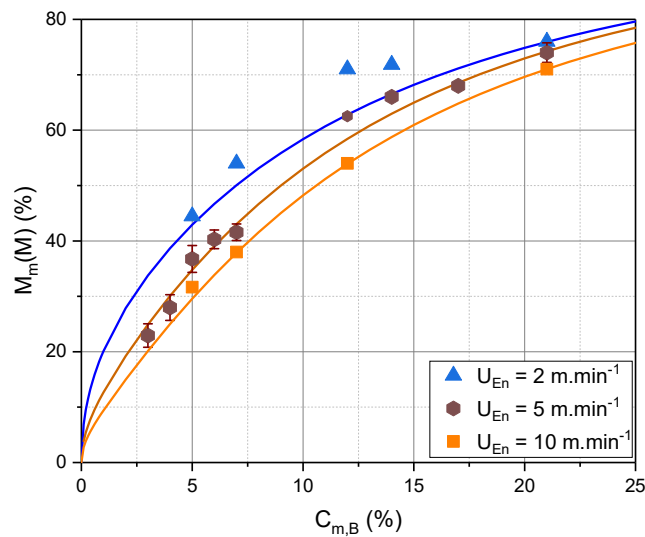


Figure 3.43 : Prédiction des taux d'emport en fonction de la concentration du bain

Les différents taux d'emport calculés et les données expérimentales obtenues pour les vitesses de 5 et 10 m.min^{-1} se corrélient bien. Les valeurs calculées pour une vitesse de 2 m.min^{-1} semblent être sous-estimées.

Quelques images de la surface d'une mèche ont été réalisées (Figure 3.44). Elles permettent de constater l'augmentation de l'emport lorsque la concentration est augmentée. La photo issue d'une mèche imprégnée avec une concentration de 21% montre un début de saturation de la surface de la mèche.

Il est possible d'estimer le taux d'emport en fonction de la concentration pour différentes vitesses. Nous pouvons également faire le même cheminement pour prédire $M_m(M)$ en fonction de la vitesse de défilement pour différentes concentrations.

Comme nous avons procédé pour obtenir l'expression du taux d'emport en fonction de la concentration, il faut connaître les relations empiriques du débit $Q_{V,Re}$ (Figure 3.45) et de la concentration de réalimentation $C_{m,Re}$ (Figure 3.46) en fonction de la vitesse U_{En} afin de pouvoir déterminer la relation entre le taux d'emport et la vitesse de défilement. N'ayant que peu de points pour cette corrélation, nous ne pouvons tracer que des tendances sur ces différentes corrélations.

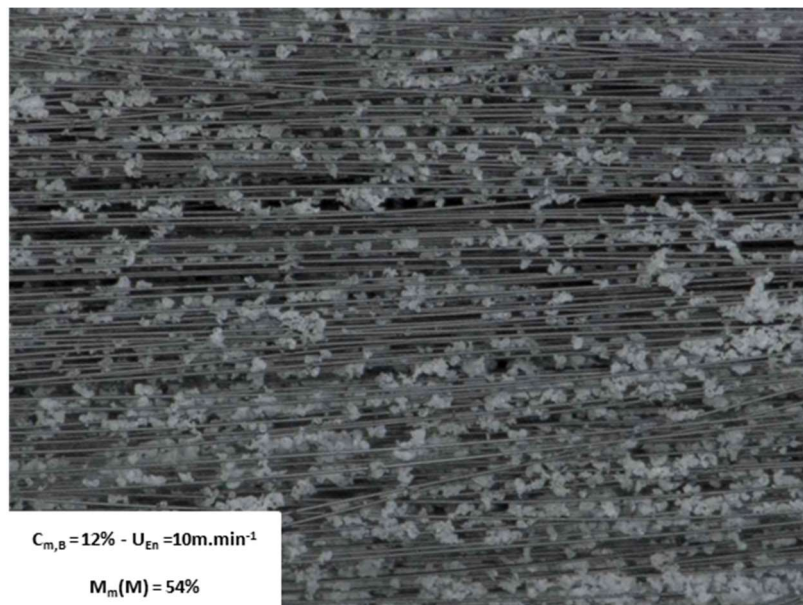
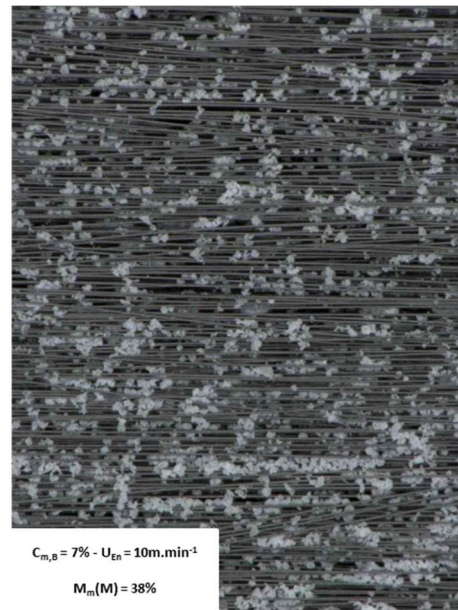
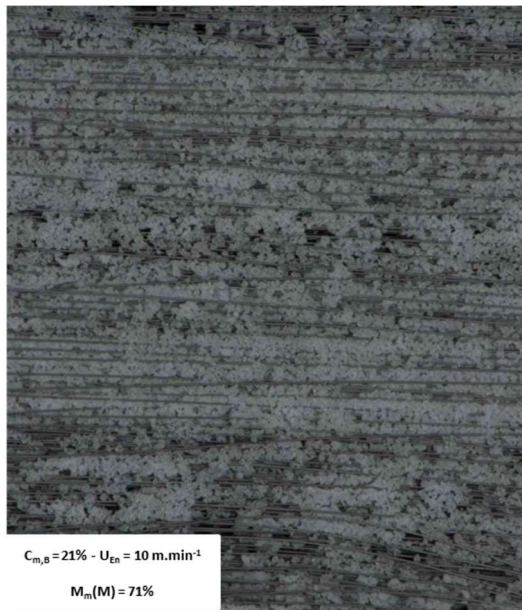


Figure 3.44 : Photo des surfaces des mèches sèches pour différents concentration de bain et une vitesse de défilement de 10 m.min^{-1} .

En calculant les taux d'empport à partir de l'équation du taux d'empport et des relations empiriques des Figure 3.45 et Figure 3.46, nous obtenons les courbes de la Figure 3.47. Les données expérimentales pour des fortes vitesses se superposent avec les courbes issues des relations empiriques.

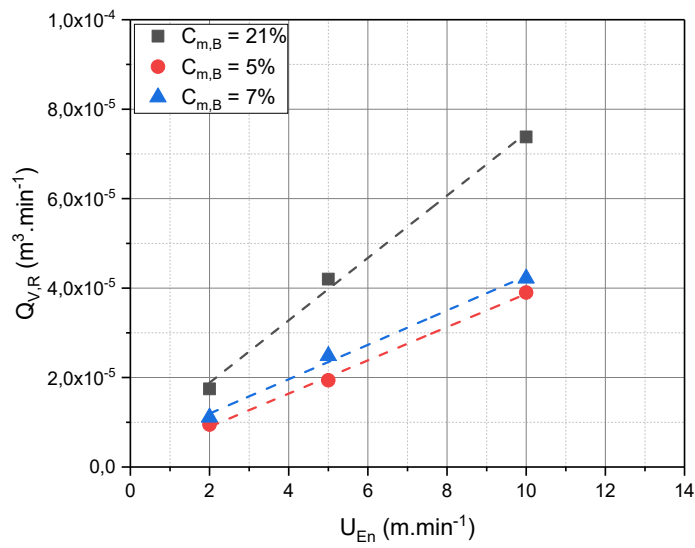


Figure 3.45 : Evolution de la concentration de réalimentation en fonction de la vitesse de défilement

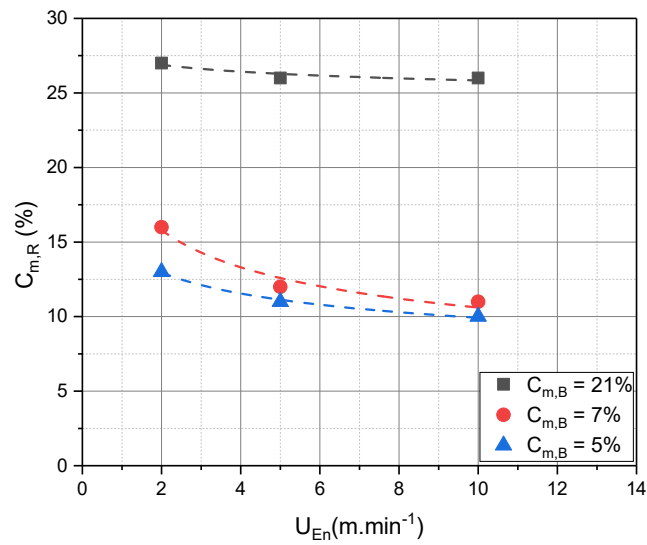


Figure 3.46 : Evolution du débit de réalimentation en fonction de la vitesse de défilement

En revanche, nous observons un léger écart pour les faibles vitesses U_{En} et les faibles concentrations. Cependant, il nous est possible d'estimer la tendance de l'évolution du taux d'emport en fonction de la vitesse de défilement pour différentes $C_{m,B}$. Précisons que cette analyse mériterait de disposer de résultats expérimentaux complémentaires.

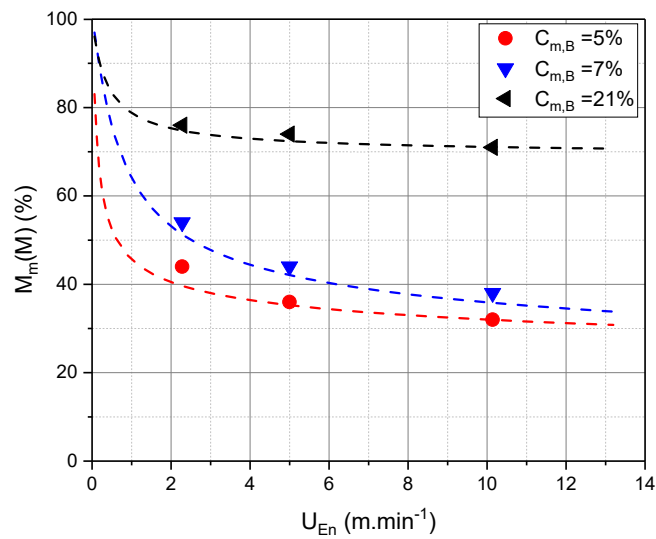


Figure 3.47 : Prédiction du taux d'empot en fonction de la vitesse de défilement pour différentes concentrations

Quelques images de la surface d'une mèche pour différentes vitesses sont présentées en Figure 3.48. Nous constatons que l'augmentation de la vitesse de défilement de la mèche diminue l'empot en particules. Comme constaté précédemment, la concentration de particules dans le bain a davantage d'influence sur le taux d'empot que la vitesse de défilement de la mèche. Ce point devra être confirmé avec des analyses complémentaires.

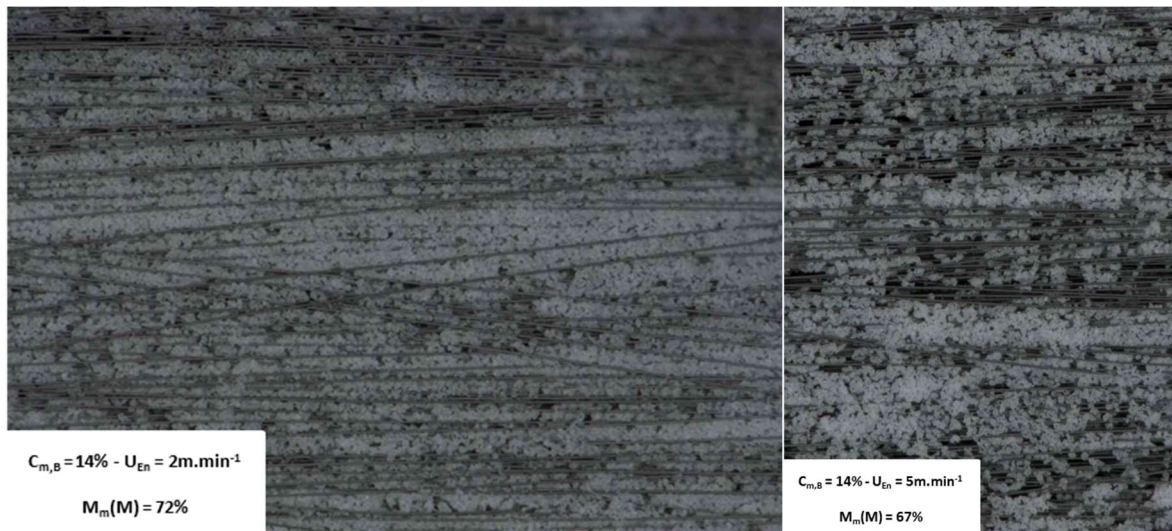


Figure 3.48 : Photo des surfaces des mèches sèches pour différentes vitesse de défilement pour une concentration de bain 14%.

3.4.4. DETERMINATION DES FENETRES DE PROCESS

L'estimation du taux d'empport en fonction du couples ($C_{m,B}$ et U_{En}) a été proposée précédemment. A partir de ces relations empiriques, nous pouvons tracer les fenêtres de process des couples (U_{En} , $C_{m,B}$) selon la Figure 3.49. En prenant en compte l'incertitude des mesures expérimentales sur le taux d'empport, les points expérimentaux se superposent aux courbes issues des relations empiriques. Si les lois de réalimentation pour un couple de paramètres donnés sont établies, il est possible de définir les fenêtres de process.

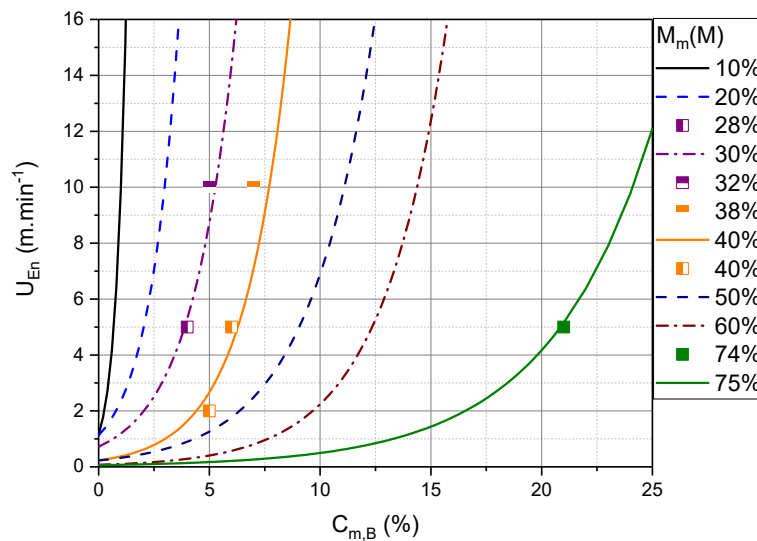


Figure 3.49 : Fenêtre de process du couple (U_{En} ; $C_{m,B}$)

Rappelons que la cible du préimprégné étudié dans le cadre du projet METEOR est un taux d'empport massique $M_m(M)$ de $34 \pm 2\%$. La courbe rouge en pointillée (Figure 3.50) définit l'ensemble des couples vitesse/concentration pour remplir cet objectif dans les conditions de tension appliquée lors des essais réalisés sur le banc du CNRT Matériaux (4N) et pour une granulométrie de poudre présentant un D_{50} à $20\mu m$. Une fluctuation de la tension d'imprégnation $T_{c,D}$ engendrera bien entendu un décalage dans un sens ou dans l'autre de la courbe U_{En} en fonction de $C_{m,B}$ (Figure 3.50). La comparaison de ces abaques de corrélation avec des données de procédé disponibles à l'IRT SE pour le même couple fibre/matériau a montré une bonne corrélation. Il faudra adapter ces abaques aux spécificités de la ligne d'imprégnation utilisée.

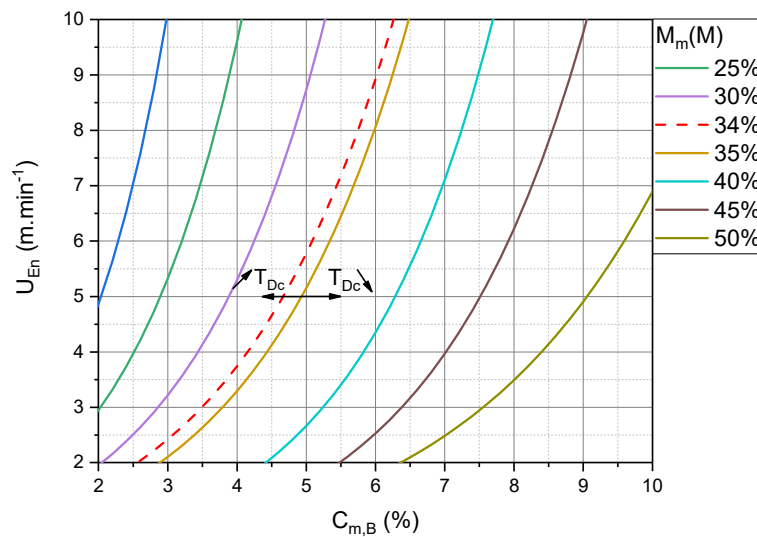


Figure 3.50 : Fenêtre de process pour un taux d'emport $M_m(M)$ cible de 34%

CONCLUSION

Le banc d'essai instrumenté a permis d'étudier séparément les influences de six paramètres. Cette étude a permis de quantifier les influences de ces paramètres sur le taux d'emport et sur la répartition perméat/dépôt des particules PEKK. Trois mécanismes régissant l'imprégnation ont été mis en évidence :

- La connaissance de la microstructure définie par la tension appliquée à la mèche a permis d'évaluer la répartition entre le perméat et le dépôt.
- La durée du contact entre la suspension et la mèche, régie par la vitesse de défilement, définit l'équilibre des forces hydrodynamique et de gravitation.
- L'effet de la concentration de particules se traduit par une densité de particules plus ou moins importante au voisinage de la mèche.

Les particules de polymère se déposent principalement en surface de la mèche. Des paramètres étudiés, la concentration et la vitesse de défilement sont les plus influents sur les mécanismes d'imprégnation par filtration tangentielle.

A partir des résultats expérimentaux, des relations de réalimentation ont pu être définies pour des couples $(U_{En}, C_{m,B})$. Ces relations permettent d'estimer des valeurs du débit et de la concentration du bain de réalimentation afin de conserver le volume et la concentration du bain d'imprégnation. Ces relations permettent également de prédire l'évolution du taux d'emport en fonction de la concentration du bain d'imprégnation pour une vitesse de défilement donnée, et inversement.

Grâce à ces relations, nous avons pu établir des fenêtres de process qui définissent l'ensemble des couples vitesse de défilement/concentration du bain pour un taux d'emport donné.

Conclusion et perspectives

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse qui s'inscrit dans le projet METEOR coordonné par l'IRT Saint-Exupéry étudie le procédé d'imprégnation par voie aqueuse pour la production de bandes préimprégnées thermoplastiques « hautes performances », qui seront utilisées dans des applications du domaine aéronautique. Un des buts de ce projet est de mieux comprendre et maîtriser chaque étape de la fabrication du préimprégné suivant un procédé d'imprégnation de mèches par une suspension aqueuse incorporant un polymère thermoplastique.

L'objectif du travail de thèse a été de comprendre les mécanismes d'imprégnation mis en jeu lors de la fabrication de semi-produits par voie aqueuse. La microstructure de la mèche a été décrite par une analyse d'image quantitative de l'espace poral entre les fibres de la mèche sollicitée par traction axiale. La mise au point d'un pilote expérimental a permis d'analyser les mécanismes d'imprégnation du processus de filtration tangentielle. Le taux d'emport des particules de polymère a ainsi été décrit par une contribution volumique (particules dans le ruban) et une autre surfacique (particules en surface du ruban). Les études paramétriques des effets des facteurs majeurs de l'imprégnation ont permis de cerner les conditions optimales pour obtenir un taux d'emport prédéfini, ce qui délimite des fenêtres de process.

L'étude bibliographique a présenté les différentes techniques d'élaboration de matériaux composites à matrice organique et de semi-produits thermoplastiques. Le procédé d'imprégnation par une suspension aqueuse consiste à capturer des particules lors du passage d'une mèche de fibres continues dans un bain constitué d'eau, d'un tensioactif et de particules de polymère. Dans notre cas, le polymère analysé était du PEKK. L'état de l'art relatif à ce procédé a permis d'identifier les principaux paramètres influents sur la morphologie des pré-imprégnés obtenus. Il ressort un nombre très réduit de travaux de recherche sur la mise en évidence des phénomènes régissant l'imprégnation d'un renfort fibreux par une suspension aqueuse de particules polymères. Les mécanismes mis en jeu lors de l'imprégnation d'un milieu fibreux par une suspension chargée de particules s'apparentent à ceux de la filtration, plus particulièrement, aux procédés de filtration tangentielle. Dans notre cas, le milieu fibreux analysé est la mèche qui joue le rôle de filtre dans le processus de filtration tangentielle. Une particularité de ces mécanismes d'imprégnation est la modification de la microstructure de la mèche en fonction de la tension appliquée à celle-ci.

La caractérisation de la microstructure au moyen d'une méthode d'analyse d'image quantitative a fourni les informations sur la réorganisation des monofilaments d'une mèche sollicitée par une traction axiale. L'augmentation de la tension appliquée au ruban entraîne un alignement des monofilaments et une compaction, c'est-à-dire une diminution des distances interfilament et de la porosité de la mèche. La microstructure de celle-ci n'évolue plus à partir d'une tension de 6 N.

Sur la base de ces résultats, la mèche est considérée comme un matériau continu isotrope transverse. Les variations du libre parcours moyen et de la hauteur de la mèche ont pu être estimées à partir de relations entre les caractéristiques de la mèche étudiée (rayon et nombre de monofilaments), sa largeur et la porosité.

Afin de mieux appréhender les mécanismes d'imprégnation, un banc d'essai instrumenté a été conçu et réalisé pour mener une étude paramétrique. Il a permis d'évaluer l'efficacité de l'imprégnation par le suivi du taux d'emport en fonction de paramètres intrinsèques (matériau) et de paramètres extrinsèques (procédé). Les résultats ont montré que le taux d'emport est dépendant de l'ensemble des paramètres étudiés, ce qui implique un couplage multiphysique complexe. La largeur de la mèche ne semble être modifiée que par la configuration du module d'étalement, tandis que le taux d'emport par unité de surface d'échange reste constant. Il est à noter que les particules de polymère se déposent principalement en surface de la mèche.

Cette étude a permis de définir les trois paramètres principaux du processus d'imprégnation : i) la concentration en particules, ii) la vitesse de défilement de la mèche et iii) la tension appliquée à la mèche. La connaissance des descripteurs morphologiques imposés par la tension appliquée à la mèche, et les corrélations avec la distribution en taille des particules a permis d'évaluer la répartition des particules entre le perméat et le dépôt. Au-delà d'une tension de 6N, les particules ne peuvent plus rentrer dans la mèche car l'organisation des monofilaments ne permet pas aux particules d'un diamètre supérieur à 10 μm d'y accéder. Le temps de présence de la mèche au sein du bain d'imprégnation, contrôlé par la vitesse de défilement de la mèche, définit l'équilibre entre les forces hydrodynamiques et de gravitation appliquées aux particules. Si la vitesse de défilement de la mèche est faible (temps de présence important), le bilan des forces permet d'expliquer le processus de sédimentation des particules de plus grande dimension et par conséquent l'augmentation du dépôt de particules et du taux d'emport de particules au sein de la mèche. L'augmentation de la concentration de particules dans le bain et l'effet d'agitation de celui-ci, favorisent la capture des particules par la mèche du fait d'une densité de particules plus importante au voisinage de la mèche

A l'issue de cette étude paramétrique, il ressort que les paramètres vitesse de défilement de la mèche et concentration du bain d'imprégnation en particules polymère sont prépondérants dans le procédé d'imprégnation.

Avec ce couple de paramètres, nous avons établi des relations empiriques permettant de préciser la réalimentation du bain en particules afin de conserver le volume et la concentration du bain d'imprégnation. Ces relations ont permis de prédire l'évolution du taux d'emport de particules au sein de la mèche en fonction de la concentration de particules dans le bain d'imprégnation pour une vitesse de défilement de mèche imposée. En revanche, l'effet de vitesse de défilement pour une concentration de particules imposée n'a pu être validé avec certitude par manque de données expérimentales.

La mise en équation des corrélations entre le taux d'emport et le couple vitesse de défilement/concentration de particules dans le bain ($U_{En} / C_{m,B}$) a permis de définir des fenêtres de process. Elles expliquent l'ensemble des couples vitesse de défilement/concentration de particules pour un taux d'emport désiré et un jeu de paramètres intrinsèques (type de mèche, taille et nature de particule, nature du tensioactif) et extrinsèques (vitesse d'agitation du bain, configuration du module d'étalement et tension appliquée à la mèche) fixé. La comparaison des mesures expérimentales avec les valeurs lues sur les courbes obtenues à partir des prédictions du taux d'emport en fonction du couple ($U_{En}, C_{m,B}$) indique un bon accord ; les écarts entre ces deux séries de valeurs sont compris dans les incertitudes du taux d'emport calculé.

Les résultats issus de différentes campagnes d'essais ont été comparés avec ceux obtenus durant des campagnes d'imprégnation faites par l'IRT Saint-Exupéry sur la ligne semi-industrielle. En prenant en compte la spécificité de la ligne et un même jeu de paramètres, les résultats présentés dans ce travail de thèse sont cohérents avec les tendances obtenues à l'IRT Saint-Exupéry.

PERSPECTIVES

Aspect expérimental

Les pistes suivantes sont proposées en vue d'améliorer la compréhension des mécanismes d'imprégnation à la suite de ce travail :

- Dans les travaux menés sur le banc développé au CNRT Matériaux à Caen, des bobines de fibres de carbone 12K ont été utilisées. Pour que les enseignements tirés de ces essais puissent être directement exploités sur les lignes de l'IRT, il faudrait reprendre les essais avec des mèches plus fournies (au moins 48K) et rechercher les conditions d'étalement les plus favorables à une bonne imprégnation. Le taux d'emport s'en trouverait amélioré.
- Afin de vérifier la pertinence de l'analyse de l'imprégnation de la mèche de fibres en termes de filtration tangentielle, il faudrait procéder avec différentes tailles de particules calibrées et étudier les teneurs des particules dans les sections transverses des mèches imprégnées.
- Le rôle du tensioactif dans la suspension est d'éviter la floculation des particules de polymère. Compte tenu que les monofilaments de carbone sont organisés en mèche

dont le temps de séjour dans le bain est très bref, l'influence secondaire prêtée au tensioactif (nature, concentration) sur les dimensions de la mèche en sortie du bain d'imprégnation et sur l'emport devra être vérifiée. Il serait intéressant de coupler ce travail avec une étude sur les forces physico chimiques (tension de surface, viscosité) en présence dans le bain, afin de mieux appréhender les interactions entre particules de polymère au sein de la suspension et celles entre les particules de polymère et les monofilaments constitutifs de la mèche ;

- Pour réduire les variations de viscosité de la suspension aqueuse, l'environnement du banc d'imprégnation instrumenté devra être stabilisé en température.

Aspect simulation du procédé

Dans ce travail, l'espace poral dans les mèches a été déterminé de façon discrète pour différentes tensions appliquées entre 1 et 10N. Cela a permis l'analyse de la porosité globale et de la distribution des pores dans les mèches en fonction de la tension. De façon plus générale, une vaste étude devra être dédiée à la recherche de lois qui décrivent l'espace poral en fonction du champ de contraintes appliquées dans le cas de mèches de fibres modèles. Ce travail pourrait être mené dans le cadre d'une collaboration entre les équipes qui modélisent le comportement des mèches vues comme des milieux continus et celles qui développent des méthodes expérimentales de caractérisation des espaces entre les filaments.

Les données issues de l'étude de ces mèches modèles pourront servir à modéliser les étapes de coalescence et fusion des particules polymères retenues lors de la filtration. Ainsi, les deux étapes principales de fabrication de rubans thermoplastiques préimprégnés (imprégnation de mèches sèches et leur consolidation dans un four IR) pourront être étudiées en utilisant un formalisme global qui repose sur la connaissance détaillée de la distribution spatiale des particules de polymère.

Annexe I : Fiche technique HexTow® AS7



HexTow® AS7
Carbon Fiber



Product Data Sheet

HexTow® AS7 carbon fiber is a continuous, high strength, high strain, PAN based fiber available in 12,000 (12K) filament count tows. This fiber has been surface treated and can be sized to improve its interlaminar shear properties, handling characteristics, and structural properties, and is suggested for use in weaving, prepregging, filament winding, braiding, and pultrusion.

AS7-GS 12k (0.5%) carbon fiber has been qualified to NMS 818 Carbon Fiber Specification (NCAMP). This allows customers to call out an industry standard, aerospace grade carbon fiber without the need to write and maintain their own specification.

Typical Fiber Properties	U.S. Units	SI Units
Tensile Strength	710 ksi	4,895 MPa
Tensile Modulus (Chord 6000-1000)	36.0 Msi	248 GPa
Ultimate Elongation at Failure	1.7%	1.7%
Density	0.0647 lb/in ³	1.79 g/cm ³
Weight/Length (12K)	44.8 x 10 ⁻⁶ lb/in	0.800 g/m
Approximate Yield (12K)	1,860 ft/lb	1.25 m/g
Tow Cross-Sectional Area (12K)	6.93 x 10 ⁻⁴ in ²	0.45 mm ²
Filament Diameter	0.271 mil	6.9 microns
Carbon Content	94.0%	94.0%
Twist	Never Twisted	Never Twisted

Typical HexPly 8552 Composite Properties (at Room Temperature)	U.S. Units	SI Units	Test Method
0° Tensile Strength	370 ksi	2,550 MPa	ASTM D3039
0° Tensile Modulus	21.0 Msi	145 GPa	
0° Tensile Strain	1.6%	1.6%	
0° Short Beam Shear Strength	18.5 ksi	128 MPa	ASTM D2344
0° Compressive Strength	270 ksi	1,862 MPa	ASTM Mod. D695
Fiber Volume	60%	60%	



HexTow® AS7 carbon fiber



Product Data Sheet

Carbon Fiber Certification

This carbon fiber is manufactured to Hexcel aerospace grade specification HS-CP-4000. A copy of this specification is available upon request. A Certification of Analysis will be provided with each shipment of HS-CP-4000 fiber.

Available Sizing

Sizing compatible with various resin systems, based on application are available to improve handling characteristics and structural properties. Please see additional information on available sizes on our website or contact our technical team for additional information.

Packaging

Standard packaging of HexTow® AS7 is as follows:

Filament Count	Nominal Weight		Nominal Length	
	(lb)	(kg)	(ft)	(m)
12K	8.0	3.6	14,890	4,540

Other package sizes may be available on request. The fiber is wound on a 3-inch ID by 11-inch long cardboard tube and overwrapped with plastic film.

Safety Information

Obtain, read, and understand the Material Safety Data Sheet (MSDS) before use of this product.

For more information

Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and industrial markets. Our comprehensive range includes:

- HexTow® carbon fibers
- HexForce® reinforcements
- HiMax™ non-crimp fabrics
- HexPly® prepregs
- HexMC® molding compounds
- HexFlow® RTM resins
- Redux® adhesives
- HexTOOL® tooling materials
- HexWeb® honeycombs
- Acousti-Cap® sound attenuating honeycomb
- Engineered core
- Engineered products

For US quotes, orders and product information call toll-free 1-866-556-2662. For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list, please go to:

<http://www.hexcel.com/contact/salesoffice>

©2016 Hexcel Corporation – All rights reserved. Hexcel Corporation and its subsidiaries ("Hexcel") believe that the technical data and other information provided herein was materially accurate as of the date this document was issued. Hexcel reserves the right to update, revise or modify such technical data and information at any time. Any performance values provided are considered representative but do not and should not constitute a substitute for your own testing of the suitability of our products for your particular purpose. Hexcel makes no warranty or representation, express or implied, including but not limited to the implied warranties of merchantability and fitness for a particular purpose, and disclaims any liability arising out of or related to, the use of or reliance upon any of the technical data or information contained in this document.

CTA 0475760

2

Annexe II : Fiche technique PEKK Kepstan™ 7002 PT

KEPSTAN™
BY ARKEMA



Technical Data – 7000 Series

Product description

KEPSTAN™ is a high performance thermoplastic material, based on PolyEtherKetoneKetone (PEKK) highly stable chemical backbone. Its semi crystalline structure in solid state offers an outstanding combination of mechanical and thermal strength together with chemical and fire resistance.

Among the KEPSTAN™ family, the 7000 Series benefits uniquely from PEKK crystalline capabilities while reducing significantly processing temperatures compared to the more crystalline 8000 Series. With a reduced melting temperature (T_m decreased by 25°C) and a T_g above 160°C, the KEPSTAN™ 7000 Series resins are highly enabling in the field of continuous fiber composites for structural applications.

KEPSTAN™ 7000 Series includes a medium flow grade, KEPSTAN™ 7002, and a high flow grade, KEPSTAN™ 7003, both unfilled PEKK resins designed to meet the requirements of a broad range of melt processing technologies, including among others extrusion, injection molding, fiber impregnation, consolidation and composite forming technologies.

KEPSTAN™ is available in pellet form and in powder form with different particle sizes. Standard packaging includes 20 kg boxes for pellets and 10 kg boxes for powders.

Material properties

	Condition	Test method	Unit	Typical Value	
Grades				7002	7003
Flow level				Medium	High

General

Density	23°C	ISO 1183	g/cm ³	1.29	
Color	-	-	-	Grey Beige	
Water absorption	23°C, RH50%, equilibrium	ISO 62	%	0.1	
	23°C, RH50%, 24 h, 2 mm		%	0.01	
	23°C, immersion, equilibrium		%	0.5	
	23°C, immersion, 24 h, 2 mm		%	0.2	
Melt volume flow rate	380°C / 5 kg	ISO 1133	cm ³ /10min	35	(70)
	380°C / 1 kg		cm ³ /10min	(Ø)	12

Thermal

Melting point	20°C/min, 2 nd heating	DSC	°C	331	334
Glass transition	20°C/min		°C	162	
Specific heat capacity	23°C		J/g/K	1.02	
Heat deflection temperature	1.8 MPa	ISO 75f	°C	172	
	0.45 MPa		°C	tbd	
Coefficient of thermal expansion	Average, -100°C to T_g	DMA, tension	µm/m/K	24	
	Average, T_g to 300°C		µm/m/K	230	

Mechanical

Tensile modulus	23°C, 1 mm/min	ISO 527-1BA	GPa	3.8	
Tensile strength (yield point)			MPa	110	70* to 105*
Elongation at yield	23°C, 25 mm/min	ISO 527-1BA	%	5.2	n/a
Elongation at break			%	20	2 to 4
Tensile strength (yield point) at HT	125°C, 25 mm/min	ISO 527-1BA	MPa	61	tbd
Elongation at break at HT	125°C and above, 25 mm/min	ISO 527-1BA	%	> 100	tbd
Compression modulus	23°C, 1 mm/min	ISO 604	GPa	3.8	
Compression strength	23°C, 5 mm/min	ISO 604	MPa	149	tbd
Flexural modulus	23°C	ISO 178-93	GPa	3.9	
Flexural strength (max)	23°C		MPa	168	tbd
Charpy impact strength – Unnotched	23°C	ISO 179/1eU	kJ/m ²	62	22
	-30°C			41	18
Charpy impact strength – Notched	23°C	ISO 179/1eA	kJ/m ²	4.5	4.5
	-30°C			4.5	4.0

* Stress at break

All data measured on injection molded specimens, without further annealing or tempering.

Fire

Flammability rating	-	UL 94	-	V-0 @ 0.8 mm
Limiting Oxygen Index	1.6 mm	ISO 4589-2	%O ₂	35

Electrical

Dielectric strength	100 µm thickness	IEC 60243-1	kV/mm	84
Relative permittivity	23°C – 1 MHz	IEC 60250	-	2.6
Loss tangent	23°C – 1 kHz	IEC 60250	-	0.007
Volume resistivity	23°C	ASTM D257	Ohm.cm	10 ¹⁶
Surface resistivity	23°C	ASTM D257	Ohm	10 ¹⁶

Recommended processing conditions

Drying temperature and time	150°C during 3 to 4 hours, or 120°C during 6 to 8 hours
Processing temperature	340 – 360°C
Temperature settings - Injection	Rear 320°C / Centre 340°C / Front 350°C / Nozzle 360°C
Mold temperature	230 to 250°C, to facilitate skin and core crystallization
Temperature settings - Extrusion	Zones 1/2/3/4 : 290°C/ 320°C/ 350°C / 340°C/ Die : 340°C

Rev. Nov. 2012

The information contained in this document is based on trials carried out by our Research Centers and data selected from the literature, but shall in no event be held to constitute or imply any warranty, undertaking, expressed or implied commitment from our part. Our formal specifications define the limit of our commitment. No liability whatsoever can be accepted by Arkema with regard to the handling, processing, or use of the product or products concerned - which must in all cases be employed in accordance with all relevant laws and/or regulations in force in the country or countries concerned.

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

Headquarters - ARKEMA FRANCE- 420 Rue d'Estienne d'Orves 92700 COLOMBES (France)
Société anonyme au capital de 604 549 730 euros
www.arkema.com

Annexe III : Forces appliquées à une particule polymère dans le procédé d'imprégnation par une suspension aqueuse

Le comportement d'une suspension est complexe à décrire car les particules interagissent entre elles de plusieurs manières :

- les interactions de contact (solide-solide) ;
- les interactions hydrodynamiques (solide-fluide-solide) ;
- les interactions physico-chimiques (solide-fluide-solide).

L'importance des forces en présence dépend notamment du diamètre médian de la distribution en taille des particules D_{50} :

- $D_{50} > 30 \mu\text{m}$: les forces hydrodynamique et mécanique sont prépondérantes ;
- $D_{50} < 1 \mu\text{m}$: les forces physicochimiques sont les plus importantes ;
- $1 \mu\text{m} < D_{50} < 30 \mu\text{m}$: les particules sont soumises aux deux types de forces.

Les **forces hydrodynamique et mécanique** caractérisent l'interaction des particules au sein de la suspension suivant des mécanismes de sédimentation ou de transport :

- La force de gravitation F_G de la particule est l'association de la force de pesanteur (effet de la gravité) et de la poussée d'Archimède [101].

$$F_G = \frac{\pi D_{50}^3}{6} (\rho_M - \rho_E) g \quad (\text{III.1})$$

Avec la constante de pesanteur g , le diamètre médian de la distribution en tailles des particules D_{50} , les masses volumiques de la particule et de l'eau ρ_M et ρ_E .

- Les forces de frottement F_H qu'exerce le fluide sur la surface d'une particule en mouvement (dans notre cas un mouvement de translation).

$$F_H = C_D \frac{\pi D_{50}^2}{2} \rho_M U_{En}^2 \quad (\text{III.2})$$

Avec le coefficient de traînée C_D , le diamètre médian de la distribution en tailles des particules D_{50} , la masse volumique de la particule ρ_M et la vitesse de défilement U_{En} .

- Les forces dues à l'agitation du bain F_{Ag} . Sous l'effet de cette force, la particule sera dispersée dans la suspension et la sédimentation sera limitée.

Les **forces physico-chimique** représentent les interactions entre les particules, ainsi que les interactions entre les particules et le milieu fibreux. Elles permettent notamment de prendre en compte l'effet du tensioactif sur ces interactions ainsi que l'effet de taille des particules.

Dans le cadre de cette thèse, les particules analysées ont un diamètre médian $D_{50}=20 \mu\text{m}$. Des essais à l'IRT SE pratiqués sur des suspensions de diamètre de particules plus faible montrent des phénomènes d'agrégation de la suspension correspondant à une collision entre particules suivie de collage entre particules solides en présence d'eau et de tensioactif. L'agrégat ainsi constitué reste fragile et il se détruit par désagrégation, notamment par l'effet d'une vitesse d'agitation du bain ou d'une vitesse de défilement de la mèche importante.

Cette indication montre la nécessité de contrôler la stabilité de la suspension lors du processus d'imprégnation. En effet, la stabilité de la suspension avec une distribution en taille de particules constante au cours du temps sera effective si un système d'agitation est maintenu actif dans le bain. Si ce n'est pas le cas, la suspension sera considérée comme instable. Ainsi lorsque la force d'interaction entre particule est attractive, les particules peuvent s'agréger lors des collisions et donner naissance à des particules plus grosses, avec un changement de la distribution de taille des particules. Si le dosage du tensioactif au sein de la suspension de particules est approprié, ce phénomène n'est plus observé.

Les interactions entre particules au sein de la suspension et des particules avec la mèche constituées de fibres de carbone peuvent être analysée par la théorie D.L.V.O Derjaguins, Landan, Verwey et Overbeek [102], [103]. Elle permet de quantifier les interactions entre composant suivant différents paramètres tels que le pH de la suspension, le potentiel zêta des surfaces, les propriétés et la nature des matériaux en présence. Les forces attractive de Van der Waals et répulsive (double couche électrique) sont généralement prise en compte [104], [105].

Annexe IV : Calcul des incertitudes

D'après le Bureau international des poids et mesures, « une incertitude de mesure liée à un mesurage caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées ».

- *Incertitude sur les paramètres procédés*

La mesure de la tension par les capteurs a une incertitude relative de $\pm 0.2\%N$. La régulation de la tension est faite à $\pm 0.1N$.

Ne connaissant pas l'incertitude de la mesure de la vitesse avec le capteur à effet hall, nous avons utilisé un tachymètre à mesure à contact d'une précision de 1%.

- *Incertitude sur le prélèvement d'un volume de suspension pour la mesure de la concentration*

L'incertitude absolue sur les prélèvements des concentrations de particules dans le bain et de réalimentation est donnée par la classe de la pipette jaugée de 5 mL. Dans notre cas, nous avons utilisé une pipette de classe B avec une incertitude absolue ± 0.03 mL (soit une erreur relative de 0.6%).

- *Incertitude sur la masse de l'échantillon*

Pour les mesures de masse des échantillons de 15 cm, les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance d'une précision de $10^{-3}g$.

Pour les échantillons dits « bobine », les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance d'une précision de $10^{-1}g$.

- *Incertitude sur la longueur de l'échantillon*

L'incertitude sur le prélèvement de 15 cm effectué à l'aide d'un régle de 20 cm est de ± 0.05 mm (soit une incertitude relative de 0.3%).

- *Incertitude sur le taux d'emport*

L'expression du taux d'emport expérimentale est :

$$M_m(M) = 1 - \frac{l_R \mu_F}{m_{tot}} \quad (IV.1)$$

Avec la longueur de l'échantillon l_R , la masse linéique de la mèche μ_F et la masse totale de la mèche sèche m_{tot} .

L'expression simplifiée du taux d'emport modélisé est :

$$M_m(M) = \frac{1}{1 + \frac{l_R \mu_F}{m_M}} \quad (IV.2)$$

Avec la longueur de l'échantillon l_R , la masse linéique de la mèche μ_F et la masse de la mèche imprégnée sèche m_{tot} .

L'incertitude absolue du taux d'emport dans les deux cas s'écrit donc :

$$\Delta M_m(M)^2 = \left(\frac{l_R}{m_x} \Delta \mu_F \right)^2 + \left(\frac{\mu_F}{m_x} \Delta l_R \right)^2 + \left(\frac{l_R \mu_F}{m_x^2} \Delta m_x \right)^2 \quad (IV.3)$$

Dans notre étude, nous avons utilisé une mèche de carbone AS7 avec une masse linéique $\mu_F = 0.8 \pm 0.035 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$. Les échantillons ont été mesurés à l'aide d'un réglet de 20 cm ayant une précision $\Delta l_R = 0.001 \text{ m}$ et pesés à l'aide d'une balance d'une précision $\Delta m = 0.001 \text{ g}$.

Par conséquent, l'incertitude du taux d'emport $\Delta M_m(M)$ expérimentale varie de 1 à 3% et celle du taux d'emport modélisé varie entre 2 et 8%.

Références

- [1] L. Berreur, B. De Maillard, and S. Nösperger, “L’industrie française des matériaux composites-Etude prospective stratégique sur les matériaux composites,” Rapport pour la DiGITIP, 2002.
- [2] S. G. Advani and E. Murat Sozer, “Process Modeling in Composites Manufacturing,” Aug. 2002, doi: 10.1201/9780203910061.
- [3] U. K. Vaidya and K. K. Chawla, “Processing of fibre reinforced thermoplastic composites,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 53, no. 4, pp. 185–218, 2008, doi: 10.1179/174328008X325223.
- [4] D. Azoulay *et al.*, *Atlas du plastique*. Rapport de la Fondation Heinrich-Böll Stiftung, 2020.
- [5] K. van Rijswijk and H. E. N. Bersee, “Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 666–681, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.05.007.
- [6] G. Cazaux, “Faisabilité des procédés LCM pour l’élaboration de composites renfort continu à matrice thermoplastique polyamide,” Thèse de doctorat, Université du Havre <NNT : 2016LEHA0010>. <tel-01430415>, 2016.
- [7] G. Dupupet, “Fibres de carbone,” *Tech. l’ingénieur*, vol. 33, pp. 1–22, 2008, doi: 10.51257/a-v1-am5134.
- [8] A. Leca, “Contribution à l’étude de la santé-matière de préformes carbone,” Thèse de doctorat, Université du Havre <NNT : 2015LEHA0016>. <tel-01255036>, 2015.
- [9] S. Pettit Moussally, C. Le Bacle, R. Vincent, F. Roos, and M. Guimon, “Les fibres de carbone et de graphite Éléments pour une évaluation du risque, INRS,” *Doc. pour le médecin du Trav. n°92*, pp. 353–368, 2002.
- [10] C. U. Pittman, G.-R. He, B. Wu, and S. D. Gardner, “Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine,” *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 3, pp. 317–331, 1997, doi: 10.1016/S0008-6223(97)89608-X.
- [11] P. Latil, “Micromécanismes de déformation de mèches de fibres saturées des matières,” Thèse de doctorat, Université de Grenoble <NNT : 2018EMAC0014>. <tel-01171240>, 2010.
- [12] F. Lapointe, “Fabrication de composites carbone/PEEK par la pultrusion multi-filière assistée par le vide,” Thèse de doctorat, Ecole polytechnique de Montréal, 2017.
- [13] K. Van de Velde and P. Kiekens, “Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites,” *Compos. Struct.*, vol. 54, no. 2–3, pp. 355–360, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0263-8223(01)00110-6.

- [14] J. Mack and R. Schledjewski, "Filament winding process in thermoplastics," in *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*, Elsevier, 2012, pp. 182–208.
- [15] T. Fournier, D. Busca, and M. Fache, "Enroulement filamentaire et fabrication additive robotisée," *21ème Journées Natl. sur les Compos.*, 2019.
- [16] F. Y. C. Boey and S. W. Lye, "Void reduction in autoclave processing of thermoset composites," *Composites*, vol. 23, no. 4, pp. 261–265, Jul. 1992, doi: 10.1016/0010-4361(92)90186-X.
- [17] J. Patou, "Élaboration De Pièces Composites Complexes Par Consolidation Autoclave À Partir De Préformes Textiles Thermoplastiques Renforcées Fibres De Carbone," Thèse de doctorat, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux <NNT : 2018EMAC0014>. <tel-02178902>, 2018.
- [18] R. A. Witik, F. Gaille, R. Teuscher, H. Ringwald, V. Michaud, and J.-A. E. Månson, "Economic and environmental assessment of alternative production methods for composite aircraft components," *J. Clean. Prod.*, vol. 29–30, pp. 91–102, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.02.028.
- [19] A. Hindersmann, "Confusion about infusion: An overview of infusion processes," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 126, p. 105583, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.compositesa.2019.105583.
- [20] B. Qi, J. Raju, T. Kruckenberg, and R. Stanning, "A resin film infusion process for manufacture of advanced composite structures," *Compos. Struct.*, vol. 47, no. 1–4, pp. 471–476, Dec. 1999, doi: 10.1016/S0263-8223(00)00025-8.
- [21] P. Wang, "Étude numérique et expérimentale de procédé d'élaboration des matériaux composites par infusion de résine," Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne <NNT : 2010EMSE0568>. <tel-00566276>, 2010.
- [22] C. Williams, J. Summerscales, and S. Grove, "Resin Infusion under Flexible Tooling (RIFT): a review," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 27, no. 7, pp. 517–524, Jan. 1996, doi: 10.1016/1359-835X(96)00008-5.
- [23] D. H. J. A. Lukaszewicz, C. Ward, and K. D. Potter, "The engineering aspects of automated prepreg layup: History, present and future," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 3, pp. 997–1009, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2011.12.003.
- [24] P. Debout, H. Chanal, and E. Duc, "Tool path smoothing of a redundant machine: Application to Automated Fiber Placement," *Comput. Des.*, vol. 43, no. 2, pp. 122–132, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.cad.2010.09.011.
- [25] G. Marsh, "Automating aerospace composites production with fibre placement," *Reinf. Plast.*, vol. 55, no. 3, pp. 32–37, May 2011, doi: 10.1016/S0034-3617(11)70075-3.
- [26] M. Reyne, "Le développement des composites thermoplastiques," *Matériaux Tech.*, vol. 86, no. 3–4, pp. 3–7, Apr. 1998, doi: 10.1051/mattech/199886030003.

- [27] D. Salvatori, "Strategies for faster impregnation in melt thermoplastic resin transfer molding process," Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne doi : 10.5075/epfl-thesis-8763, 2018.
- [28] S. R. Iyer and L. T. Drzal, "Manufacture of Powder-Impregnated Thermoplastic Composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 325–355, Oct. 1990, doi: 10.1177/089270579000300404.
- [29] A. G. Gibson and J.-A. Månson, "Impregnation technology for thermoplastic matrix composites," *Compos. Manuf.*, vol. 3, no. 4, pp. 223–233, Jan. 1992, doi: 10.1016/0956-7143(92)90110-G.
- [30] L. Roger Vernon Price, "Production of impregnated rovings," US Patent 3742106, 1973.
- [31] S. Padaki and L. T. Drzal, "A simulation study on the effects of particle size on the consolidation of polymer powder impregnated tapes," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 3, pp. 325–337, Mar. 1999, doi: 10.1016/S1359-835X(98)00115-8.
- [32] M. Leone, R. Carbone, and R. Ganga, "Matériau composite à caractéristiques modulables par préimprégnation d'une fibre continue," Brevet FR2648957, 1990.
- [33] J. Marduel, "Installation et procédé d'imprégnation par transfert d'une poudre dans un support poreux," Brevet FR3010931, 2013.
- [34] J. D. Muzzy and Varughese, "Flexible Multiply towpreg and method of production therefor," US Patent 5094883, 1992.
- [35] K. Ramani, D. E. Woolard, and M. S. Duvall, "An electrostatic powder spray process for manufacturing thermoplastic composites," *Polym. Compos.*, vol. 16, no. 6, pp. 459–469, Dec. 1995, doi: 10.1002/pc.750160604.
- [36] K. Groos-Gerardin, L. Perrin, V. Falk, and O. Dufaud, "Combining product engineering and inherent safety to improve the powder impregnation process," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 38, pp. 1–10, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.jlp.2015.08.001.
- [37] L. Ye, K. Friedrich, D. Cutolo, and A. Savadori, "Manufacture of CF/PEEK composites from powder/sheath fibre preforms," *Compos. Manuf.*, vol. 5, no. 1, pp. 41–50, Mar. 1994, doi: 10.1016/0956-7143(94)90018-3.
- [38] L. Ye and K. Friedrich, "Processing of thermoplastic composites from powder/sheath-fibre bundles," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 48, no. 1–4, pp. 317–324, Jan. 1995, doi: 10.1016/0924-0136(94)01664-M.
- [39] M. Golzar, H. Brünig, and E. Mäder, "Commingled Hybrid Yarn Diameter Ratio in Continuous Fiber-reinforced Thermoplastic Composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 17–26, Jan. 2007, doi: 10.1177/0892705707068069.
- [40] K. Friedrich, "Commingled yarns and their use for composites," in *Composite industry processes*, 1999, pp. 81–89.
- [41] P. Peltonen and P. Törmälä, "Melt impregnation parameters," *Compos. Struct.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 149–155, 1994, doi: 10.1016/0263-8223(94)90076-0.

- [42] T. Weustink, "Development of a Rapid Thermoplastic Impregnation Device," Thèse de doctorat, Université de technologie de Delft, 2008.
- [43] G. M. Wu and J. M. Schultz, "Processing and properties of solution impregnated carbon fiber reinforced polyethersulfone composites," *Polym. Compos.*, vol. 21, no. 2, pp. 223–230, Apr. 2000, doi: 10.1002/pc.10179.
- [44] A. Texier *et al.*, "Fabrication of PEEK/carbon fibre composites by aqueous suspension prepregging," *Polymer (Guildf)*., vol. 34, no. 4, pp. 896–906, Feb. 1993, doi: 10.1016/0032-3861(93)90378-N.
- [45] A. U. Winistoerfer, "Development of non-laminated advanced composite straps for civil engineering applications," Thèse de doctorat, Université de Warwick, 1999.
- [46] J. E. O'connor, "Reinforced plastic," US Patent 4680224, 1987.
- [47] T. J. Reinhart, "Thermoplastic powder slurry for fiber impregnation and film formation," US Patent 5236972, 1993.
- [48] A. M. Voder Mayer, J. C. Kaerger, and G. Hinrichsen, "Manufacture of high performance fibre-reinforced thermoplastics by aqueous powder impregnation," *Compos. Manuf.*, vol. 4, no. 3, pp. 123–132, Sep. 1993, doi: 10.1016/0956-7143(93)90096-Q.
- [49] K. Ramani and C. Hoyle, "Processing of Thermoplastic Composites Using a Powder Slurry Technique. II. Coating and Consolidation," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 10, no. 6, pp. 1183–1200, Nov. 1995, doi: 10.1080/10426919508935101.
- [50] F. P. Gay and C. M. Brunette, "Ordered Polyetherketones," US Patent 4816556, 1989.
- [51] I. Giraud, "Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone," Thèse de doctorat, Université de Toulouse III- Paul Sabatier <NNT : 2011TOU30328>., 2011.
- [52] D. Bordeaux, "Modélisation de systèmes complexes par décomposition en sous ensembles : application au broyage du blé dur," Thèse de doctorat, Université de Montpellier <NNT : 2002MON20026>, 2002.
- [53] C. Mathieu and K. Hureaux, "Procédé de broyage de Poryaryl Ether Cetones," WO 2013/068686 A1, 2013.
- [54] J. Jordens, T. Appermont, B. Gielen, T. Van Gerven, and L. Braeken, "Sonofragmentation: Effect of Ultrasound Frequency and Power on Particle Breakage," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 11, pp. 6167–6177, Nov. 2016, doi: 10.1021/acs.cgd.6b00088.
- [55] J. Dodds and G. Baluais, "Caractérisation de la taille des particules. Particle size characterization," *Sci. Géologiques. Bull.*, vol. 46, no. 1, pp. 79–104, 1993, doi: 10.3406/sgeol.1993.1898.
- [56] H. Connell, "Effect of particle shape on crossflow filtration flux," *J. Memb. Sci.*, vol. 153, no. 1, pp. 121–139, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0376-7388(98)00250-6.

- [57] A. Texier, "The Fabrication of Carbon Fiber Composites by Aqueous Suspension Prepreggin with Larc-Tpi and PEEK," Thèse de doctorat, Institut polytechnique et université d'État de Virginie, 1991.
- [58] L. Choplin, P. Marchal, C. Bavarian, and D. Langevin, "Rhéologie et produits formulés complexes," *Tech. l'ingénieur*, 2010, doi: 10.51257/a-v1-j2145.
- [59] A. Einstein, "On the Motion of Small Particles Suspended in a Stationary Liquid," *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905, doi: 10.1002/andp.19053220806.
- [60] M. Mooney, "A Theory of the Viscosity of a Maxwellian Elastic Liquid," *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 1, no. 1, pp. 63–94, Jan. 1957, doi: 10.1122/1.548809.
- [61] I. M. Krieger and T. J. Dougherty, "A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres," *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 3, no. 1, pp. 137–152, Mar. 1959, doi: 10.1122/1.548848.
- [62] D. Quemada, *Modélisation rhéologique structurelle*, Lavoisier. 2006.
- [63] P. Latil, L. Orgéas, C. Geindreau, P. J. J. Dumont, and S. Rolland du Roscoat, "Towards the 3D in situ characterisation of deformation micro-mechanisms within a compressed bundle of fibres," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 4, pp. 480–488, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.12.023.
- [64] J. P. Dunkers *et al.*, "The application of optical coherence tomography to problems in polymer matrix composites," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 35, no. 3, pp. 135–147, Mar. 2001, doi: 10.1016/S0143-8166(01)00010-0.
- [65] F. Abbé, L. Chermant, M. Coster, M. Gomina, and J. L. Chermant, "Morphological characterization of ceramic-ceramic composites by image analysis," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 1–3, pp. 109–127, Jan. 1990, doi: 10.1016/0266-3538(90)90095-M.
- [66] L. Bizet, J. Bréard, G. Bouquet, J.-P. Jernot, and M. Gomina, "SERIAL SECTIONS THROUGH A CONTINUOUS FIBER-REINFORCED POLYMER COMPOSITE," *Image Anal. Stereol.*, vol. 23, no. 3, p. 167, May 2011, doi: 10.5566/ias.v23.p167-176.
- [67] L. Bizet, "Analyse d'un renfort à fibres pour matériau composite. Microstructure et perméabilité," Thèse de doctorat, Université du Havre <NNT : 2016GREAA001>. <tel-01272833>, 2004.
- [68] A. Charmetant, "Approches hyperélastiques pour la modélisation du comportement mécanique de préformes tissées de composites," Thèse de doctorat, INSA Lyon <NNT : 2011ISAL0149>. <tel-00706212>, 2011.
- [69] C. Florimond, "Contributions à la modélisation mécanique du comportement de mèches de renforts tissés à l'aide d'un schéma éléments finis implicite," Thèse de doctorat, INSA Lyon <NNT : 2013ISAL0136>. <tel-01149065>, 2015.
- [70] R. Chudoba, M. Vořechovský, and M. Konrad, "Stochastic modeling of multi-filament yarns. I. Random properties within the cross-section and size effect," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 413–434, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2005.06.063.

- [71] M. Vořechovský and R. Chudoba, "Stochastic modeling of multi-filament yarns: II. Random properties over the length and size effect," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 435–458, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2005.06.062.
- [72] Z.-R. Chen and L. Ye, "A micromechanical compaction model for woven fabric preforms. Part II: Multilayer," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 16, pp. 3263–3272, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.07.010.
- [73] J. Valette, A. Guilloux, and A. Gillet, "Etude expérimentale du comportement mécanique de mèches sous sollicitations multiaxiales," *21ème Journées Natl. sur les Compos. Natl. des Compos.*, 2019.
- [74] D. Durville, "Modélisation mécanique et simulation numérique de l'avalement dans le procédé d'emboutissage des tôles minces," Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris <NNT : 1993ECAP0283>, 1993.
- [75] D. Durville, "Simulation of the mechanical behaviour of woven fabrics at the scale of fibers," *Int. J. Mater. Form.*, vol. 3, no. S2, pp. 1241–1251, Sep. 2010, doi: 10.1007/s12289-009-0674-7.
- [76] S. E.-G. Jeguirim, S. Fontaine, C. Wagner-Kocher, N. Moustaghfir, and D. Durville, "Transverse compression behavior of polyamide 6.6 rovings: Experimental study," *Text. Res. J.*, vol. 82, no. 1, pp. 77–87, Jan. 2012, doi: 10.1177/0040517511418563.
- [77] H. Moustacas, D. Durville, and Y. Wielhorski, "Modélisation et simulation par éléments finis du comportement transverse d'une mèche en fibres de carbone," *13E Colloq. Natl. En Calc. Des Struct.*, 2017.
- [78] S. V. Lomov, A. V. Gusakov, G. Huysmans, A. Prodromou, and I. Verpoest, "Textile geometry preprocessor for meso-mechanical models of woven composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 60, no. 11, pp. 2083–2095, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0266-3538(00)00121-4.
- [79] S. LOMOV *et al.*, "Meso-FE modelling of textile composites: Road map, data flow and algorithms," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 9, pp. 1870–1891, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.10.017.
- [80] P. Badel, "Analyse mésoscopique du comportement mécanique des renforts tissés de composites utilisant la tomographie aux rayons X," Thèse de doctorat, INSA Lyon <NNT : 2008ISAL0085>, 2008.
- [81] D. Wang, N. Naouar, E. Vidal-Salle, and P. Boisse, "Longitudinal compression and Poisson ratio of fiber yarns in meso-scale finite element modeling of composite reinforcements," *Compos. Part B Eng.*, vol. 141, pp. 9–19, May 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.12.042.
- [82] E. Vidal-Sallé, P. Badel, E. Maire, S. Gatouillat, and P. Boisse, "Simulation et analyse par tomographie X de la déformation à l'échelle mésoscopique de renforts textiles de composites en cours de mise en forme = Simulation and tomography analyses of textile composite reinforcement deformation during forming," *16e Journées Natl. sur les Compos.*, pp. 1–8, 2009.

- [83] E. Vidal-Sallé, C. Florimond, S. Gatouillat, P. Badel, N. Hamila, and P. Boisse, "Comportement Mécanique Des Renforts Tissus," *Colloq. Natl. Mécamat*, 2013.
- [84] P. Boisse *et al.*, "Hypoelastic, hyperelastic, discrete and semi-discrete approaches for textile composite reinforcement forming," *Int. J. Mater. Form.*, vol. 3, no. S2, pp. 1229–1240, Sep. 2010, doi: 10.1007/s12289-009-0664-9.
- [85] S. Gatouillat, E. Vidal-Sallé, and P. Boisse, "Différentes approches pour la simulation de la mise en forme des renforts fibreux de composites. Les intérêts de l'approche mésoscopique," *19ème Congrès Français de Mécanique*, pp. 24–28, 2009.
- [86] N. Naouar, "Analyse mésoscopique par éléments finis de la déformation de renforts fibreux 2D et 3D à partir de microtomographies X," Thèse de doctorat, INSA Lyon <NNT : 2015ISAL0088>. <tel-01368595>, 2015.
- [87] R. Wakeman, "The influence of particle properties on filtration," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 58, no. 2, pp. 234–241, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.seppur.2007.03.018.
- [88] I. Ben Hassan, "Analyse multi-échelle de la filtration sur microsieve de particules modèles inertes et biologiques : caractérisation in situ du dépôt par microscopie confocale," Thèse de doctorat, INSA Toulouse <NNT : 2014ISAT0009>. <tel-01073549>, 2014.
- [89] V. Chen, H. Li, and A. G. Fane, "Non-invasive observation of synthetic membrane processes - A review of methods," *J. Memb. Sci.*, vol. 241, no. 1, pp. 23–44, 2004, doi: 10.1016/j.memsci.2004.04.029.
- [90] F. Meng, B. Liao, S. Liang, F. Yang, H. Zhang, and L. Song, "Morphological visualization, componential characterization and microbiological identification of membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs)," *J. Memb. Sci.*, vol. 361, no. 1–2, pp. 1–14, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.06.006.
- [91] J. Li, "Non-invasive visualization of the fouling of microfiltration membranes by ultrasonic time-domain reflectometry," *J. Memb. Sci.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 17–29, May 2002, doi: 10.1016/S0376-7388(01)00664-0.
- [92] B. Boissier, F. Lutin, M. Moutounet, and A. Vernhet, "Particles deposition during the cross-flow microfiltration of red wines—incidence of the hydrodynamic conditions and of the yeast to fines ratio," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 47, no. 3, pp. 276–286, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.cep.2007.01.027.
- [93] H. Li, A. G. Fane, H. G. L. Coster, and S. Vigneswaran, "Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration," *J. Memb. Sci.*, vol. 149, no. 1, pp. 83–97, Oct. 1998, doi: 10.1016/S0376-7388(98)00181-1.
- [94] W. Mores, "Direct visual observation of yeast deposition and removal during microfiltration," *J. Memb. Sci.*, vol. 189, no. 2, pp. 217–230, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0376-7388(01)00409-4.
- [95] M. Hamachi and M. Mietton-Peuchot, "Experimental investigations of cake characteristics in crossflow microfiltration," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, no. 18, pp. 4023–4030, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0009-2509(99)00101-3.

- [96] K. K. C. Ho *et al.*, "Wet impregnation as route to unidirectional carbon fibre reinforced thermoplastic composites manufacturing," *Plast. Rubber Compos.*, vol. 40, no. 2, pp. 100–107, 2011, doi: 10.1179/174328911X12988622801098.
- [97] N. Otsu, "A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms," *IEEE Trans. Syst. Man. Cybern.*, vol. 9, no. 1, pp. 62–66, Jan. 1979, doi: 10.1109/TSMC.1979.4310076.
- [98] H. Zanzoun, "Optimisation des étapes d'élaborations de céramiques à partir d'argiles du Maroc," Université AiN Chock, Casablanca, 1995.
- [99] S. Toll, "Packing mechanics of fiber reinforcements," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 8, pp. 1337–1350, Aug. 1998, doi: 10.1002/pen.10304.
- [100] D. Wang, "Mesoscopic modeling and simulation on the forming process of textile composites," Thèse de doctorat, Université de Lyon <NNT : 2016LYSEI108>. <tel-01974016>, 2019.
- [101] J. P. Herzig, D. M. Leclerc, and P. L. Goff, "Flow of Suspensions through Porous Media—Application to Deep Filtration," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 62, no. 5, pp. 8–35, May 1970, doi: 10.1021/ie50725a003.
- [102] L. Derjaguin, B.; Landau, "The Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Coalescence of Highly Charged Particles in Electrolyte Solutions," *Acta Physicochim*, vol. 14, p. 633–52, 1986.
- [103] K. K. V. N. Verwey, E. J. W., Overbeek, J. T. G., & Van Nes, "Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer.," *Elsevier Publ. Co.*, 1948.
- [104] L. A. Spielman and P. M. Cukor, "Deposition of non-Brownian particles under colloidal forces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 51–65, 1973, doi: 10.1016/0021-9797(73)90346-9.
- [105] D. C. Prieve and E. Ruckenstein, "Role of surface chemistry in particle deposition," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 60, no. 2, pp. 337–348, 1977, doi: 10.1016/0021-9797(77)90293-4.

Résumé

Le procédé de fabrication de rubans préimprégnés par infiltration d'une suspension aqueuse de polymère thermoplastique (PEKK) avec un tensioactif, dans une mèche de fibres (Carbone AS7) permet d'obtenir un renfort unidirectionnel dont les propriétés mécaniques sont quasiment celles de la mèche de fibres sèche. Ces rubans sont conçus pour alimenter les têtes de dépose lors de la mise en forme des pièces structurales en matériaux composites (technique de dépose de ruban automatisée, ATL) dans les secteurs aérospatial et automobile. Outre la grande économie de matière qu'elle procure, ce procédé d'imprégnation hors autoclave est peu énergivore et permet de réduire considérablement les rejets de gaz à effet de serre. L'étude menée consistait à : améliorer nos connaissances sur les mécanismes de l'imprégnation et à expliciter les rôles et effets des paramètres les plus influents qui avaient été identifiés dans les travaux conduits à l'IRT Saint-Exupéry (a); modéliser ces mécanismes d'imprégnation (b); optimiser le procédé de fabrication des semi-produits que sont les rubans préimprégnés de fibres de carbone (c).

Un banc instrumenté a ainsi été conçu et développé au CNRT Matériaux à Caen, en s'appuyant sur le savoir-faire développé à l'IRT Saint-Exupéry sur ce type de procédé d'imprégnation. Une première étude a permis d'analyser la microstructure d'une mèche soumise à une traction uniaxe, au moyen d'un outil d'analyse d'image quantitative. Les résultats obtenus sur le banc d'imprégnation instrumenté ont confirmé un processus de filtration tangentielle lors de l'imprégnation de la mèche. Une étude paramétrique a ensuite été menée pour quantifier les influences prépondérantes de la tension appliquée à la mèche, la concentration en particules PEKK dans la suspension, la vitesse de défilement de la mèche sur le taux d'emport de particules par la mèche en distinguant les contributions surfacique et volumique. L'analyse de ces différents résultats permet de définir une fenêtre de process en termes de prédiction du taux d'emport de particules de polymère dans le ruban en fonction de la concentration de particules dans la suspension, de la vitesse de défilement et de la tension de la mèche.

Mots clés : Imprégnation, Fibres de carbone, Suspension aqueuse, polymère thermoplastique, Ruban préimprégné, Fenêtre de process.

Abstract

The manufacturing process of pre-impregnated tapes by infiltration of an aqueous suspension of thermoplastic polymer (PEKK) and a surfactant additive, in a fiber strand (Carbon AS7) makes it possible to obtain a unidirectional reinforcement whose mechanical properties are almost those of the dry strand. These tapes are designed to feed the dispensing heads during the shaping of structural parts made of composite materials (automated tape layering, ATL) in the aerospace and automotive sectors. In addition to the great material savings it provides, this autoclave-free impregnation process is energy efficient and significantly reduces greenhouse gas emissions. The study carried out in this thesis was to improve our knowledge on the impregnation mechanisms and clarify the roles and effects of the most influential parameters which had been identified in the work carried out at the IRT Saint-Exupéry (a); model these impregnation mechanisms (b); optimize the manufacturing process for pre-impregnated carbon fiber tapes (c).

An instrumented bench was thus designed and developed at CNRT Matériaux in Caen, based on the know-how developed at IRT Saint-Exupéry on this type of impregnation process. A first study analyzed the microstructure of strands subjected to uniaxial tension, using a quantitative image analysis tool. These results confirmed a tangential filtration process during the impregnation of the strands. A parametric study was then carried out to quantify the predominant influences of the main parameters (the tensile stress applied to the strand, the concentration of PEKK particles in the suspension and the scrolling speed of the strand) on the particle content in the tape, identifying surface and volume contributions. The analysis of these different results makes it possible to define a process window by the polymer particle content in the tapes as a function of the main parameters mentioned above.

Keywords: Slurry impregnation, Carbon fiber strand, Aqueous suspension, Thermoplastic polymer, Impregnated tape, Process window.