

Rhéologie et microstructures des matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable chargée minéralement et renforcée par des fibres de verre

Thai Hung Le

▶ **To cite this version:**

Thai Hung Le. Rhéologie et microstructures des matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable chargée minéralement et renforcée par des fibres de verre. Mécanique [physics.med-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00369701

HAL Id: tel-00369701

https://theses.hal.science/tel-00369701

Submitted on 20 Mar 2009

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.

N° attribué par la bibliothèque

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOJEPH FOURIER - GRENOBLE I

Spécialité : «Mécanique: Conception, Géomécanique, Matériaux »

préparée au laboratoire Sols - Solides - Structures - Risques

dans le cadre de ***l'Ecole Doctorale « Mécanique et Energétique »***

présentée et soutenue publiquement

par

Thai-Hung LE

Date de la soutenance: 22 Janvier 2008

Rhéologie et microstructures des matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable chargée minéralement et renforcée par des fibres de verre

---

JURY

M. Philippe	Boisse	Professeur à l'I.N.S.A. Lyon	Président-Examinateur
M. Abderrahim	Maazouz	Professeur à l'I.N.S.A. Lyon	Rapporteur
M. Gilles	Ausias	MCF, HDR à l'Université de Bretagne-Sud	Rapporteur
M. Pierre	Dumont	Maître de Conférences à l'INP Grenoble	Examinateur
M. Denis	Favier	Professeur à l'Université Joseph Fourier	Directeur de thèse
M. Laurent	Orgéas	Chargé de Recherches C.N.R.S	Directeur de thèse

A mes parents
A ma famille

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma sympathie à Messieurs Denis FAVIER et Laurent ORGEAS, mes directeurs de thèse qui m'ont accueilli dans l'équipe MC2MH au sein du laboratoire 3S-R. Leur générosité, leur disponibilité, ainsi que leur expériences respectives m'ont permis de beaucoup apprendre à leur côtés.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Monsieur Gilles AUSIAS, chercheur titulaire de l'Habilitation à Diriger des Recherches à l'Université de Bretagne-Sud et à Monsieur Abderrahim MAAZOUZ, Professeur à l'I.N.S.A Lyon, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur Philippe Boisse, Professeur à l'I.N.S.A Lyon, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse et également d'examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Pierre DUMONT, Maître de conférences à l'INP Grenoble qui m'a fait l'honneur d'examiner ma thèse.

Je voudrais également remercier Monsieur Luc SALVO et Madame Elodie BOLLER qui m'ont beaucoup aidé lors de mes travaux à l'ESRF concernant la tomographie RX sur matériau SMC.

Je voudrais remercier le ministre de l'éducation et de la formation, et le gouvernement Vietnamien qui m'ont permis de réaliser cette thèse en me finançant pendant mes trois années d'étude en France.

Merci à l'équipe MC2MH qui a assuré le financement des trois derniers mois de ma thèse pour me permettre de la finir dans les meilleures conditions.

Merci à tous les permanents et à tous mes collègues du laboratoire 3S-R pour la sympathie et l'amitié qu'ils ont exprimé à mon égard.

J'aimerais remercier profondément mes parents, ma femme (Giang), mon fils (Dung) et ma grande famille qui m'ont stimulé et m'ont soutenu durant mon séjour en France.

Finalement, je n'oublie pas de remercier mes amis vietnamiens présents en France avec qui j'ai vécu durant ces trois années et qui m'ont aidé à surmonter les difficultés lors de mon intégration en France.

Si par mégarde j'ai oublié quelqu'un, qu'il me pardonne et qu'il soit remercié pour tout.

Grenoble, Janvier 2008

Lê Thái Hùng

Résumé

Rhéologie et microstructures des matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable chargée minéralement et renforcée par des fibres de verre

Dans ce travail, on analyse la rhéologie et les microstructures des matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable renforcée par des fibres de verre tels que les Bulk Moulding Compounds et Sheet Moulding Compounds (SMC). Dans un premier temps, la rhéologie des BMC est analysée sur des rhéomètres spécifiques en compressions simple et en déformation plane. Les résultats expérimentaux soulignent les influences de la vitesse de déformation, du type de charge, du taux de fibres et de la température sur la rhéologie des BMC. Des modèles viscoélastiques non linéaires 1D et 3D sont alors proposés pour reproduire la réponse de ce matériau. Dans un deuxième temps, les microstructures de plaques de SMC comprimées industriellement sont analysées par microtomographie à rayons X, en utilisant le mode de contraste de phases. Les influences des conditions de moulage sur les porosités résiduelles, les migrations de matrice, l'intégrité, la flexion, l'écrasement et l'orientation des mèches de fibres de verre sont mises en exergue et permettent d'(in)valider les hypothèses des modèles rhéologiques de la littérature.

Mots-clés: SMC, BMC, Rhéologie, Compression simple, Compression en déformation plane, Microtomographie à rayons X, Contraste de phase, Microstruture fibreuse, Porosité.

Abstract

Rheology and microstructures of thermoset polymer composites filled with mineral fillers and reinforced with short glass fibres

In this work, the rheology and the microstructures of thermoset polymer composites reinforced with glass fibres, such as Bulk Moulding Compounds (BMC) and Sheet Moulding Compounds (SMC), are analysed. Firstly, the rheology of BMC is studied by using dedicated simple and plane strain compression rheometers. Experimental results emphasize the influences of the strain rate, the type of mineral fillers, the volume fraction of fibres as well as the temperature on the BMC rheology. 1D and 3D non-linear viscoelastic rheological models are proposed to reproduce the behaviour of BMC. Secondly, the microstructures of compression moulded SMC plates are analysed by using X-ray phase contrast microtomography. The influences of processing conditions on residual porosity, matrix migration, breakage, bending, compression and orientation of glass-fibre bundles are underlined, allowing a discussion on the relevance of assumptions used to establish rheological models proposed in the literature.

Keywords: SMC, BMC, Rheology, Simple compression, Plane strain compression, X-ray microtomography, Phase contrast, Fibrous microstruture, Porosity.

Table des matières

Introduction générale **1**

Partie I Présentation générale de la mise en forme des composites thermodurcissables **5**

1 Introduction . . . 7
2 Composition . . . 8
2.1 La matrice . . . 9
2.2 Les renforts . . . 11
3 Elaboration . . . 11
3.1 Elaboration des feuilles de SMC . . . 11
3.2 Elaboration des BMC . . . 12
4 Mise en forme . . . 13
4.1 Mise en forme des SMC . . . 13
4.2 Le procédé d'injection de matériau de type BMC . . . 14
5 Problématique de la mise en forme . . . 16
5.1 Dimension des produits . . . 16
5.2 Distribution et orientation des fibres . . . 17
5.3 Aspect de surface . . . 18
5.4 Porosité . . . 19
6 Conclusion . . . 19

Partie II Etude de la rhéologie des Bulk Moulding Compounds **21**

Chapitre 1 Bref aperçu bibliographique sur la rhéologie des BMC **23**
1.1 Introduction . . . 23

1.2 Dispositifs pour l'étude de la rhéologie des BMC 24
1.2.1 La buse rhéologique 24
1.2.2 Le rhéomètre capillaire 24
1.2.3 Le rhéomètre cône-plan 25
1.2.4 L'essai de «squeeze flow» 27
1.3 Synthèse des études expérimentales 27
1.4 Modèles rhéologiques 29
1.5 Conclusion 30

Chapitre 2 Comportement rhéologique des BMC en compression simple 31

2.1 Introduction 33
2.2 Materials and experimental procedure 35
2.2.1 Materials 35
2.2.2 Experimental procedure 35
2.3 Analysis of compression tests 36
2.3.1 General aspect of compression curves 36
2.3.2 Flow kinematics 36
2.3.3 Influence of the initial diameter on stress levels 38
2.3.4 Correction of compression curves 38
2.4 Results : influence of microstructural and processing parameters 42
2.4.1 Influence of the strain rate 42
2.4.2 Influence of the loading path 44
2.4.3 Influence of the mass fraction of fibres 44
2.4.4 Influence of the polydispersity of the filler 45
2.5 Discussion 45
2.6 Conclusion 48
2.7 Influence de la température sur la rhéologie des BMC 49
2.7.1 Conditions expérimentales 49
2.7.2 Effet de la température sur le comportement de la graisse silicone 49
2.7.3 Effet de la température sur le comportement en compression simple du BMC 49
2.7.4 Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle . . 51

Chapitre 3 Comportement rhéologique des BMC en compression de déformation plane 55

3.1 Introduction 56
3.2 Matériaux et dispositif d'essais 56

3.2.1 Matériaux . . . 56
3.2.2 Dispositif d'essais . . . 57
3.3 Protocole expérimental . . . 57
3.4 Comparaison du comportement rhéologique de l'ancien et du nouveau BMC en compression simple . . . 59
3.5 Analyse des essais de compression en déformation plane . . . 59
3.5.1 Allure typique des courbes obtenues . . . 59
3.5.2 Cinématique de l'écoulement . . . 60
3.5.3 Détermination de l'échelle à laquelle la déformation est homogène 62
3.5.4 Influence de la longueur de l'échantillon . . . 63
3.5.5 Correction des courbes de compression en déformation plane . . . 64
3.6 Résultats expérimentaux . . . 69
3.6.1 Influence de la vitesse de déformation . . . 69
3.6.2 Rapport des contraintes axiale et latérale . . . 71
3.7 Modèle tensoriel de comportement des BMC . . . 72
3.7.1 Formulation . . . 72
3.7.2 Détermination des paramètres du modèle . . . 74

Partie III Etude de la microstructure des Sheet Moulding Compounds (SMC) par tomographie à rayons X 77

Chapitre 1 Méthodes d'analyse des microstructures fibreuses dans les SMC et BMC 79
1.1 Introduction . . . 79
1.2 Méthode de double pesée . . . 79
1.3 Méthodes de calcination . . . 80
1.4 Microscopie . . . 81
1.5 Ultrasons . . . 82
1.6 Radiographie à rayons X . . . 82
1.7 Microtomographie à rayons X en mode d'absorption . . . 83
1.8 Conclusion . . . 84

Chapitre 2 Tomographie à rayons X 85
2.1 Introduction . . . 85
2.2 Principe et dispositif de la tomographie . . . 86
2.2.1 Principe . . . 86
2.2.2 Dispositifs . . . 90

2.2.3 Tomographie sur la ligne ID19 à l'ESRF . . . 92
2.3 Analyse des images . . . 93
2.3.1 Filtrage . . . 93
2.3.2 Seuillage . . . 94
2.4 Conclusion . . . 96

Chapitre 3 Etude de la microstructure des Sheet Molding Compounds 97

3.1 Introduction . . . 98
3.2 Rappels sur les résultats expérimentaux de moulage par compression de SMC . . . 99
3.2.1 Moulage des plaques SMC . . . 99
3.2.2 Résultats expérimentaux . . . 99
3.2.3 Calcination . . . 102
3.2.4 Remarques . . . 105
3.3 Analysis of the microstructures of SMC parts using X-ray microtomography . . . 106
3.3.1 Introduction . . . 107
3.3.2 Materials and compression moulding experiments . . . 109
3.3.3 X-ray microtomography . . . 110
3.3.4 Results . . . 118
3.3.5 Discussion . . . 127
3.3.6 Conclusion . . . 134

Chapitre 4 Validation des mesures de taux de fibres ... 137

4.1 Introduction . . . 138
4.2 Densité . . . 138
4.2.1 Définition . . . 138
4.2.2 Principe de mesure . . . 138
4.2.3 Echantillons testés . . . 140
4.2.4 Résultats des mesures de densité . . . 140
4.3 Détermination du taux de fibres . . . 143
4.3.1 Hypothèses et relation . . . 143
4.3.2 Comparaison des taux de fibres déterminés par tomographie et pesée . . . 144
4.4 Conclusion . . . 146

Conclusions et Perspectives 147

Bibliographie **151**

Table des figures **161**

Liste des tableaux **167**

Articles et publications liés **169**

Introduction générale

Le thème de recherche s'inscrit dans l'ensemble des travaux théoriques, numériques et expérimentaux menés dans l'équipe « Mécanique et Couplages Multiphysiques en Milieux Hétérogènes » du laboratoire 3S-R sur la mise en forme des matériaux composites avec un accent particulier sur le couplage rhéologie-microstructure. Les travaux de thèse sont essentiellement expérimentaux, portant d'une part sur la caractérisation du comportement rhéologique de matériaux composites industriels et d'autre part sur l'étude des évolutions microstructurales des renforts provoquées par la mise en forme.

Les matériaux étudiés dans ce travail de recherche sont des composites industriels à matrice thermodurcissable, de type Sheet Moulding Compounds (SMC) et Bulk Moulding Compounds (BMC). Les SMC et BMC sont des composites dont la matrice est basée sur une résine chargée polyester insaturée thermodurcissable, et les renforts sont des fibres de verre courtes. Les SMC et BMC présentent de nombreux avantages fonctionnels tels que la résistance à la corrosion, une mise en œuvre aisée permettant une grande liberté de forme, des possibilités d'intégration de fonctions, un coût de production faible... Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils sont de bons isolants électriques et thermiques. C'est pourquoi, ils sont très utilisés par l'industrie automobile, ou par l'industrie des composants électriques et des équipements de sport et de loisirs.

Toutefois, la connaissance et le savoir faire sur ces matériaux ne sont pas complets. En particulier, l'étude de la rhéologie des BMC a été peu étudiée (Blanc et al. 1992, Ménio 2000), ce qui rend problématique la conception des moules servant à fabriquer des pièces. Une autre conséquence est une mauvaise maîtrise des propriétés mécaniques finales des pièces qui sont affectées d'une très forte variabilité.

La rhéologie et les paramètres qui influencent le procédé de mise en forme de SMC ont été étudiés par un nombre plus important d'auteurs (Lee 1981, Lee et al. 1984, Barone & Caulk 1979, 1985, 1986, Lee & Tucker 1987, Le-Corre 2001, Cara 2001, Dumont

2003). Si les mécanismes d'écoulement des SMC à l'échelle du moule sont plutôt bien identifiés (Barone & Caulk 1985, Odenbeger et al. 2004), peu d'études ont porté sur les modifications des réseaux fibreux induits par l'écoulement au cours de la phase de compression, car ils sont difficiles à caractériser finement et facilement par des techniques traditionnelles d'analyse de microstructures. En particulier, les mesures par rayons X sont difficiles, du fait du manque de contraste entre les propriétés physiques des différents matériaux constituant les SMC (en particulier des charges minérales de $CaCO_3$ vis-à-vis des mèches de verre). Il est alors ardu de discuter de la validité des hypothèses physiques des modèles rhéologiques de la littérature destinés à prévoir l'écoulement et les évolutions de microstructures des SMC (Souloumiac & Vincent 1998, Toll & E.Månson 1994, Servais et al. 1999, Le-Corre et al. 2005). Plusieurs questions essentielles restent ainsi en suspens. Quelles sont les répartitions et orientations des mèches de fibres dans les pièces après mise en forme ? Les mèches fléchissent-elles ? S'aplatissent-elles ? Se désagrègent-elles, etc... ?

Notre travail tente d'apporter une contribution aux points précédents, d'une part sur la caractérisation expérimentale et la modélisation du comportement rhéologique des BMC, d'autre part sur l'observation et la caractérisation expérimentale de l'évolution de la microstructure des SMC provoqué par leur mise en forme.

Plan de l'exposé

Dans ce contexte, en dehors des introduction et conclusion générales, cet ouvrage se décompose en trois parties.

La **première partie**, est consacrée à une bibliographie sur les deux types de composites thermodurcissables SMC et BMC. Après la présentation des composants de ces composites, puis de leurs procédés d'élaboration et de mise en forme, nous indiquerons les principaux problèmes posés par leur mise en forme.

La **deuxième partie** inclut trois chapitres.

Dans le chapitre 1, nous présentons quelques dispositifs pour étudier le comportement des matériaux, ainsi que des modèles rhéologiques proposés dans la littérature.

Dans le chapitre 2, nous exposons nos résultats de caractérisation sous sollicitations homogènes effectués sur les BMC en compression simple. Dans ce chapitre, nous établissons un modèle rhéologique simple et monodimensionnel permettant de décrire leur comportement. Tous les résultats seront présentés sous la forme d'un article d'une revue internationale.

Le chapitre 3 porte sur l'analyse du comportement de BMC sous sollicitations complexes en utilisant un rhéomètre à plateau de compression transparent de compression en déformation plane. Un modèle tensoriel 3D permettant de décrire leur comportement rhéologique est proposé et ses prévisions sont comparées aux résultats expérimentaux incluant les essais de compression simple et de compression en déformation plane.

La **troisième partie** comprend quatre chapitres.

Le premier chapitre expose les méthodes traditionnelles pour l'étude de la microstructure de composites.

Le chapitre 2 décrit la technique de tomographie à rayons X, les éléments principaux concernant cette technique, son principe physique, la technique de reconstruction des images et l'analyse de celles-ci.

Le chapitre 3, présente les résultats de notre étude concernant la microstructure de SMC après mise en forme. Nous rappelons tout d'abord les résultats expérimentaux de Pizette (2003), résultats d'expériences effectuées sur les SMC pour étudier lors de la mise en forme d'une part le comportement de ce matériau et d'autre part la ségrégation des fibres dans le plan des plaques. Puis dans la section 3.3 de ce chapitre, nous présentons nos résultats concernant la caractérisation de la microstructure des SMC après mise en forme. Cette section est écrite sous la forme d'un article dans une revue internationale. Cette section s'attache d'une part à l'évolution du taux de fibres, de l'orientation des fibres et de la porosité , d'autre part à la taille et la forme des mèches avant et après déformation.

Dans le chapitre 4 de cette partie, nous tentons de valider par technique de mesure de densité par poussée d'Archimède les résultats obtenus dans la section 3.3 concernant le taux de fibres de SMC.

Première partie

Présentation générale de la mise en forme des composites thermodurcissables

1 Introduction

Les matériaux composites sont l'assemblage de deux ou plusieurs composants permettant d'obtenir un matériau final tirant partie au mieux des propriétés de chacun des composants dans la recherche d'une propriété spécifique. Ainsi les renforts en fibres de verre permettent de doter les matériaux composites à matrice polymère d'une résistance mécanique accrue. Les propriétés du matériau composite sont fortement influencées par le procédé de mise en forme et par le comportement du matériau composite lors de la mise en forme.

L'étude décrite dans ce travail s'intéresse au comportement et à l'évolution de la microstructure lors de leur mise en forme de deux grandes familles de composites à matrice thermodurcissable renforcés par des mèches de fibres de verre : la famille des "Sheet Molding Compounds" (SMC) et la famille des "Bulk Molding Compounds" (BMC).

Les composites SMC sont utilisés pour produire des pièces de petite épaisseur et de grande surface, et pour des petites et moyennes séries. Ainsi, le SMC est une alternative aux tôles d'acier embouties pour des panneaux de carrosserie pour l'industrie automobile et surtout du camion. La production des pièces finales en SMC s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, des feuilles préimprégnées de 2 à 3 mm d'épaisseur sont élaborées. Puis, trois à dix feuilles sont empilées puis comprimées dans les empreintes d'un moule chauffé à une température de l'ordre de 130 à 150°C ; après l'écoulement (étape dite de fluage, d'une durée de l'ordre de quelques secondes), la réticulation de la résine thermodurcissable (étape dite de cuisson, d'une durée de une à deux minutes) permet d'obtenir des pièces de forme complexe.

Le BMC se présente initialement sous la forme d'une pâte incluant les fibres (on parle de "choucroute"). Le procédé de mise en forme d'un BMC consiste à injecter le matériau sous forte pression et à grande vitesse dans un moule fermé, ayant une température de l'ordre de 150 à 160°C. Les pressions d'injection se situent aux alentours de 150 à 180 bars. Après un temps de réticulation, la pièce est démoulée. La géométrie des pièces en BMC est très variable, pouvant être de type panneau (carrosserie) mais aussi plutôt volumique (par exemple boîtier de disjoncteur comportant des nervures).

Les SMC/BMC présentent de nombreux avantages tels qu'une bonne résistance à la corrosion, une mise en œuvre aisée, une grande liberté de forme, des possibilités d'intégration de fonctions et un coût de production faible. Les SMC/BMC se retrouvent dans plusieurs domaines industriels en raison des nombreuses possibilités de réalisation de formes complexes et de modification des propriétés physiques (mécanique, thermique, électrique) en faisant varier la nature de la matrice (charges, adjuvants...). Par conséquent, ce type de composites est largement utilisé dans des secteurs industriels de grande diffusion, comme

la construction automobile (boucliers, haillons...) et l'industrie électrique (armoires, coffrets, boîtiers électriques...), (voir la figure 1). Les paramètres caractéristiques des SMC et BMC sont résumés dans le tableau 1, (Berreur et al. 2002).



FIG. 1 – Exemples de pièces en SMC/BMC dans l'industrie automobile et électrique.

Semi-produits	Taux de fibres (% masse)	Masse spécifique (kg/dm^3)	Résistance à la traction (MPa)	Module de flexion (GPa)
SMC	30	1.7-1.8	130	14
BMC	25	1.8-1.9	40-70	7.5

TAB. 1 – Caractéristiques moyennes des SMC et BMC.

Ce chapitre présente tout d'abord des généralités sur les constituants des SMC/BMC. Un second paragraphe aborde les procédés d'élaboration des feuilles SMC et de la "choucroute" BMC. Nous exposons ensuite les procédés de mise en forme des SMC par compression et des BMC par injection. Enfin, nous concluons ce chapitre en évoquant les principaux défauts rencontrés dans la fabrication des pièces en SMC ou BMC.

2 Composition

Les SMC/BMC sont des composites dont la matrice est une résine thermodurcissable chargée contenant des mèches de fibres de verre coupées. La nature et les rôles des différents constituants intervenant dans la formulation des SMC/BMC sont présentés ci-dessous :

2.1 La matrice

La matrice a pour rôle de lier les renforts, de répartir les contraintes, d'apporter la tenue chimique de la structure, de donner la forme désirée au produit final. Elle se compose de résine thermodurcissable, de charges et d'adjuvants.

La résine thermodurcissable

La résine thermodurcissable est composée de polyester insaturé et de styrène qui sont les plus utilisés dans l'application composite de grande distribution. Les différents composants chimiques (les adjuvants) rajoutés à cette résine permettent de contrôler la viscosité, la réaction chimique de réticulation de la pâte ainsi que son retrait lors de la cuisson. Les caractéristiques moyennes des différents composants sont présentées dans le tableau 2, (Berreur et al. 2002).

Polymère	Masse spécifique (kg/dm^3)	Résistance à la traction (MPa)	Module de flexion (GPa)	Tenue à la chaleur (°C)
Polyester	1.2	50-65	3	120
Viny-ester	1.15	70-80	3.5	140
Phénolique	1.2	40-50	3	120-150
Epoxyde	1.1-1.4	50-90	3	120-200
Polyuréthanne	1.1-1.5	20-50	1	100-120
Poly-imide	1.3-1.4	30-40	4	250-300

TAB. 2 – Caractéristiques moyennes des composants utilisés dans la résine thermodurcissable.

Les charges

Les charges sont incorporées en forte proportion à la résine polyester, pouvant atteindre entre 45% à 60% en masse. Elles augmentent la viscosité du produit et facilitent l'entraînement des fibres de verre pendant l'écoulement dans le moule en évitant les phénomènes de ségrégation. Ces charges ont pour but de rendre le matériau plus stable thermiquement, d'améliorer l'aspect de surface et de diminuer le retrait... Elles ont une influence sur les propriétés des matières moulées : propriétés mécaniques, électriques et chimiques... Ces charges permettent aussi de diminuer le coût du SMC/BMC.

La granulométrie de ces charges varie généralement entre 5 et 100 μm (Jacquinet 1988). En particulier, la granulométrie très fine (0.05 à 5 μm) peut être utilisée pour obtenir un meilleur aspect de surface des pièces.

Les charges les plus utilisées dans les SMC/BMC sont le Carbonate de Calcium ($CaCO_3$). D'autres charges peuvent être utilisées comme l'hydrate d'alumine (Al_2O_3) et le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) pour ignifuger la propagation de la flamme et diminuer le dégagement de fumée. Ainsi les charges de type Al_2O_3 permettent d'obtenir des pièces ayant de bonnes propriétés d'isolation électrique et de faible coefficient de dilatation thermique.

Les adjuvants

Plusieurs adjuvants sont ajoutés dans les SMC/BMC pour modifier leurs propriétés dans les différents stades d'élaboration de la pièce. Nous listons ci-dessous les agents les plus courants.

Les **agents anti-retrait** sont ajoutés pour compenser les retraits dus d'une part à la réticulation macromoléculaire et d'autre part à la contraction thermique. Ces retraits peuvent avoir des effets de voilages et de gauchissements sur les pièces finales. Dans l'industrie, deux types de formulations sont principalement utilisés. Le premier type appelé *Low Shrink* (LS) assure une compensation partielle du retrait (retrait entre 0.05 et 0.2%). Le second type appelé type *Low Profile* (LP) compense quasiment intégralement le retrait ($< 0.05\%$) et conduit aussi à une nette amélioration de l'état de surface du matériau.

En plus des agents anti-retrait sont ajoutés à la résine des **inhibiteurs de durcissement** qui ont pour fonction de stabiliser la résine et d'éviter les amorces de réticulation avant la mise en œuvre. Les inhibiteurs de durcissement permettent d'assurer un bon remplissage du moule, de retarder l'amorçage de la réaction de réticulation de la résine lors du début de la phase de compression.

Les **lubrifiants** et les **agents de démoulage** internes améliorent l'écoulement des SMC/BMC lors du moulage et facilitent le démoulage. Ils se caractérisent par un point de fusion qui doit être légèrement inférieur à la température de moulage afin de favoriser la formation d'un film continu et homogène à la surface de pièces. Ce sont généralement des stéarates de zinc ou de calcium.

Les **pigments** sont des composés minéraux, des oxydes ou des sels métalliques qui sont ajoutés à la pâte en tant que colorants.

Une description plus complète de ces compositions est fournie dans (Jacquinet 1988, Ménio 2000, Le-Corre 2001).

2.2 Les renforts

Les renforts ont pour but l'amélioration de la résistance mécanique et de la rigidité des pièces formées. Les renforts les plus utilisés sont constitués de fibres de verre, assemblées en mèches. Les avantages principaux des fibres de verre sont une bonne résistance à la corrosion, de hautes propriétés mécaniques, un poids faible, une bonne résistance aux produits chimiques, de bonnes qualités d'isolant électrique et thermique,...

Les mèches de fibres de verre contiennent une centaine de fibres de 15 μm de diamètre environ. Les mèches de fibres de verre doivent subir une opération d'ensimage pour pouvoir être incorporées à la pâte. Cette opération permet une meilleure imprégnation des fibres par la matrice ; elle donne une meilleure cohésion renforts-matrice dans les pièces formées.

Dans les SMC, les longueurs des mèches sont généralement comprises entre 25 à 50 mm. La teneur massique en fibres de verre des SMC est 15 à 40%. Dans les BMC, les mèches des fibres de verre sont en général plus courtes, de l'ordre de 6 à 25 mm, pour éviter le phénomène de bouchons de fibres lors de l'injection du BMC à travers le capillaire ; la teneur massique est de 15 à 20%.

3 Elaboration

Les procédés d'élaboration des composites SMC et BMC sont représentés dans les deux paragraphes suivants.

3.1 Elaboration des feuilles de SMC

Le procédé d'élaboration des feuilles de SMC est illustré sur la figure 2, (Jacquinet 1988, Le-Corre 2001). Les composants de la pâte du SMC (la résine, les charges et les adjuvants) sont tout d'abord mélangés. Une couche de pâte est déposée sur un film protecteur inférieur, ce film support en polyéthylène avançant en continu. Des racleurs permettent de régler l'épaisseur et la répartition de la couche de pâte. Les mèches de fibres de verre découpées à la longueur désirée par le coupeur tombent aléatoirement sur la couche inférieure de pâte avant d'être recouvert par un second film protecteur supérieur enduit de pâte. La structure symétrique constituée du matelas de fibres inséré entre les deux couches de pâte et les deux films est ensuite calandrée afin d'obtenir une épaisseur constante et une bonne pénétration entre la matrice et fibres. Enfin, les feuilles sont produites et stockées sous forme de rouleaux. Notons que les rouleaux obtenus sont emballés dans un film

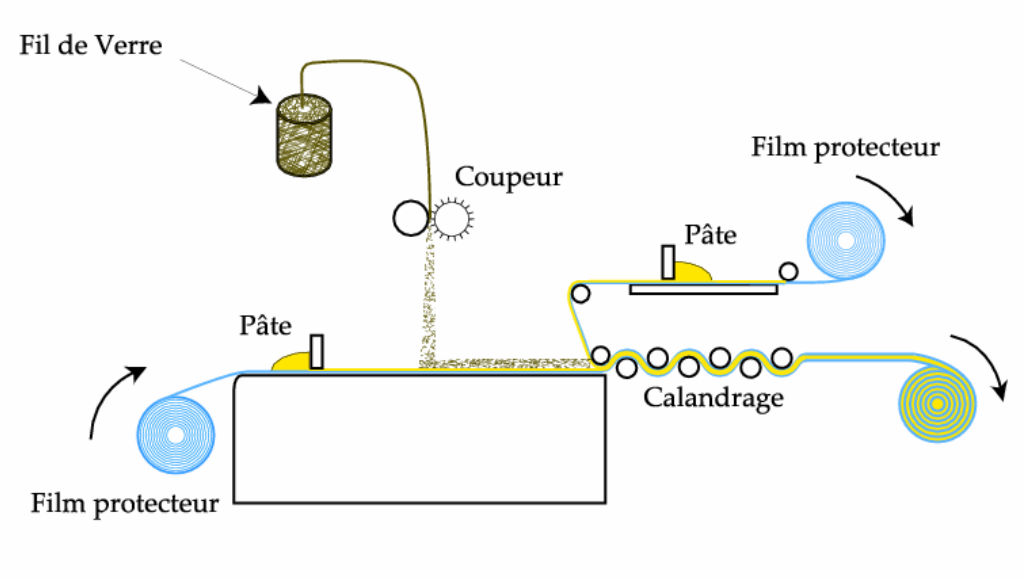


FIG. 2 – Procédé d'élaboration des SMC (Le-Corre 2001).

imperméable au styrène susceptible de s'évaporer. Les films supports en polyéthylène permettent aussi l'étanchéité à l'humidité. Notons que la matière a besoin d'une maturation d'au moins 7 jours pour atteindre toutes ses propriétés.

3.2 Elaboration des BMC

Le processus utilisé pour fabriquer la "choucroute" BMC est illustré sur la figure 3 (*SMC/BMC: Design for Success* (2001)).

Une première étape est l'obtention de la résine thermodurcissable mélangée avec tous les adjuvants, lubrifiants, catalyseur. Cette étape est représentée sur la partie gauche de la figure 3.

En parallèle, dans un malaxeur à pales de type pétrin (mixing device), sont mélangés les charges, les agents démoulants... Les mèches de fibres de verre sont découpées à la longueur désirée (cutter). Ces charges et mèches sont mélangées à la résine, ... (partie droite du schéma). Enfin, le malaxeur est déchargé et la "choucroute" BMC est stockée dans des sacs en plastique. Cette méthode d'élaboration du BMC présente les inconvénients d'être discontinue, d'avoir une capacité limitée et de conduire à une dégradation du renfort lors des opérations de malaxage.

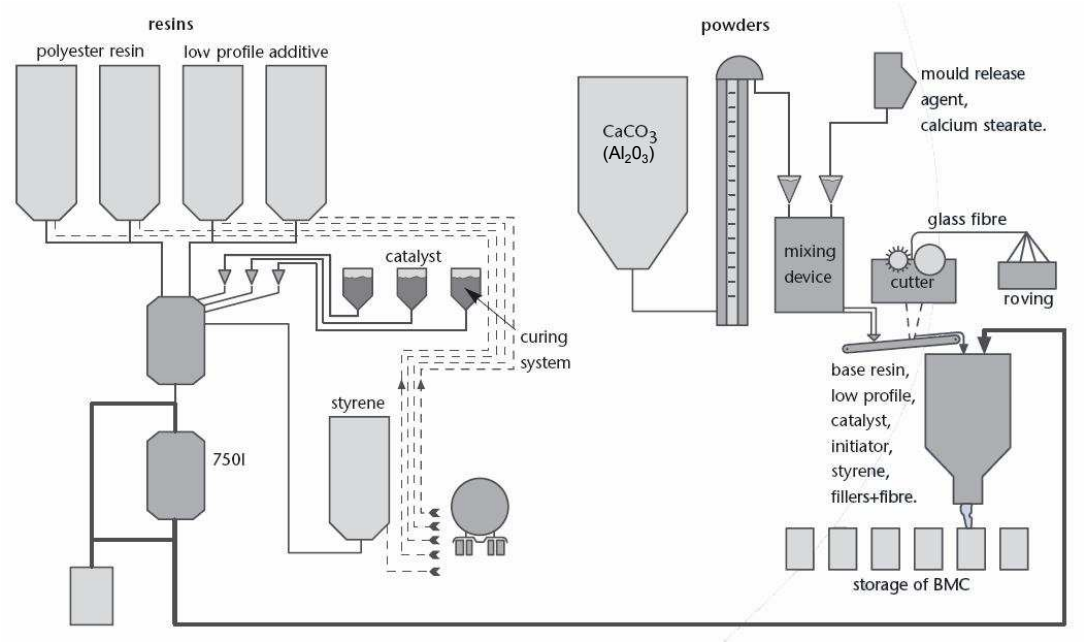


FIG. 3 – Principe du procédé d'élaboration des BMC.

4 Mise en forme

Les technologies de mise en forme des pièces en composites thermodurcissables SMC/BMC, sont adaptées à la fabrication en moyenne/grande série. Les procédés de mise en forme utilisent comme semi-produits de départ les feuilles de SMC et la "choucroute" BMC, élaborées suivant les modes décrits dans le paragraphe précédent.

Nous allons présenter dans les paragraphes suivants le détail de chaque procédé de mise forme, successivement pour le SMC et le BMC.

4.1 Mise en forme des SMC

Le procédé de moulage des SMC se fait par compression dans des moules chauffés ($\approx$ 150°C) montés sur des presses dont les forces de fermeture peuvent atteindre 40.000 kN et dont les surfaces de plateaux vont jusqu'à 4 m^2.

Les séquences du cycle de moulage du SMC sont les suivantes (voir la figure 4) :

- Des échantillons de SMC sont découpés avec une forme déterminée, puis empilés. La plupart du temps, ces opérations sont effectuées à la main.
- Ces échantillons sont déposés manuellement dans un moule chauffé ($\approx$ 150°C). Cette étape doit être rapide pour éviter le déclenchement du processus de réticulation.

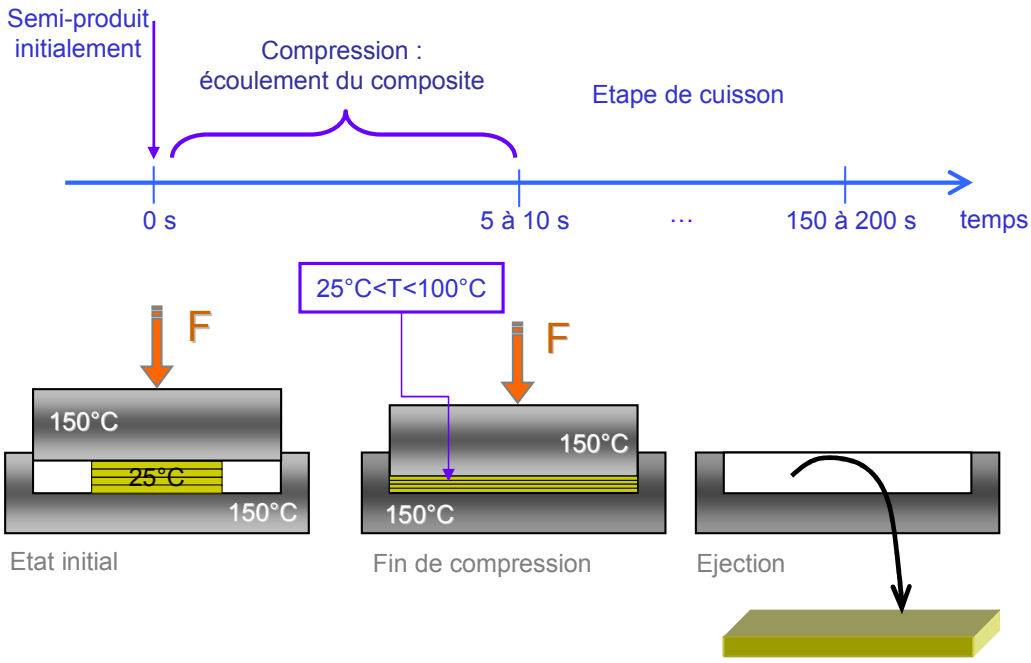


FIG. 4 – Procédé de mise en forme des SMC.

- Le moule est fermé conduisant au remplissage : la presse écrase la matière à vitesse constante jusqu'à la force de fermeture finale (F). Le temps du remplissage est très rapide de l'ordre de 5 secondes, ce qui permet d'éviter d'activer la réticulation.
- Le moule est maintenu fermé avec une force de fermeture constante pendant l'étape suivante, dite de phase de cuisson. Cette étape dure de 2 à 3 minutes.
- Dans la dernière étape du procédé, le moule est ouvert et la pièce moulée est éjectée et refroidie à l'air libre.

Ainsi, que ce soit pendant l'élaboration ou pendant la mise en forme, il apparaît que les mèches de fibre de verre sont relativement peu sollicitées ; ceci n'est pas le cas, nous le verrons, pour la mise en forme du BMC. Ainsi, les avantages du procédé SMC sont le coût matière, et les bonnes propriétés mécaniques, du fait que les mèches puissent avoir des longueurs importantes et qu'elles soient peu affectées par le procédé. Ses inconvénients sont le problème de stockage des demi-produits, les finitions et le temps de cycle.

4.2 Le procédé d'injection de matériau de type BMC

Le procédé d'injection permet de fabriquer des pièces de géométrie complexe en une seule opération. Il consiste à injecter le matériau BMC sous forte pression de 150 à 180 bars et à grande vitesse dans un moule chaud fermé (150-160°C). La forte pression d'injection entraîne le fluage de la matière et le remplissage de l'empreinte.

On peut distinguer au cours d'un cycle d'injection quatre phases principales (figure 5) :

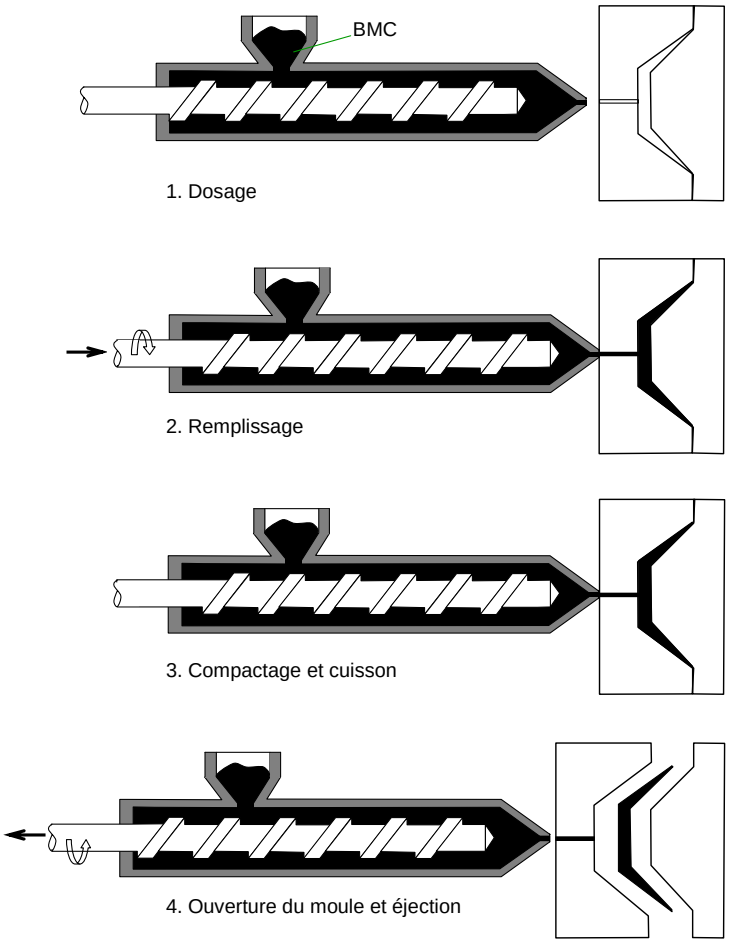


FIG. 5 – Les différentes phases du procédé d'injection.

- Le dosage : le BMC est amené dans un système vis-fourreau, une dose de matière est accumulée en tête de vis. Pendant le dosage, le système vis-fourreau est reculé : la buse n'est pas en contact avec le moule chaud pour éviter un échauffement exagéré pouvant entraîner les risques de réticulation au sein du système vis-fourreau. Au cours de cette étape les renforts fibreux subissent une dégradation importante, les mèches sont cassées et on obtient un matériau chargé de fibres courtes (de 1 à 6 mm de longueur).

- Le remplissage : le BMC remplit en quelques secondes la cavité moulante. Il est poussé par la vis qui joue alors le rôle d'un piston.

- Le compactage : il permet de compenser autant que possible le retrait de réticulation, il est réalisé en imposant une pression au sein de la cavité moulante. Cette pression est imposée par l'intermédiaire de la vis toujours utilisée comme un piston.

- La cuisson, qui commence en réalité dès la phase de compactage. Durant cette phase, la réaction se poursuit et lorsque le taux de conversion est jugé suffisant la pièce est alors éjectée. Le temps nécessaire pour atteindre une réticulation quasi totale des pièces est de 3 mn environ. Le dosage BMC nécessaire pour la pièce suivante s'effectue pendant le temps de cuisson.

Cette technique permet une automatisation importante ; les cadences de moulage peuvent être assez importantes. Les inconvénients sont les taux et longueurs des fibres limités ; de plus, le procédé d'injection provoque une forte dégradation des mèches initiales, ce qui conduit à des propriétés mécaniques modestes.

5 Problématique de la mise en forme

5.1 Dimension des produits

Les dimensions finales sont fortement influencées par l'histoire thermique lors du moulage, démoulage et refroidissement. En particulier, les conditions thermiques hétérogènes du remplissage entraînent un champ de température non uniforme dans l'épaisseur. Ceci conduit à un profil de cuisson également variable dans l'épaisseur (Barone & Caulk 1979, Lee 1981, Lee & Tucker 1987). Un second facteur important pour les dimensions finales est constitué par les porosités induites par le fluage de la matière. En particulier, les chargements mécaniques subis par la matière sont très hétérogènes et sont susceptibles d'induire de forts gradients de porosités, non seulement dans l'épaisseur, mais aussi dans le plan des pièces. Enfin, les dimensions finales sont aussi très dépendantes de l'orientation et des éventuelles hétérogénéités de distribution de fibres induites par l'écoulement de la matière.

Le problème des dimensions est particulièrement important pour les pièces produites par compression des SMC qui sont en général de grandes pièces. En effet, les SMC perdent leur intérêt économique dans le cas de petites pièces produites dans un moule de compression à plusieurs empreintes. Dans le cas de ces grandes pièces, le respect des dimensions des produits après moulage est souvent un problème important.

5.2 Distribution et orientation des fibres

Au cours de la mise en forme, chaque fibre se déplace et son orientation évolue en fonction des contraintes imposées par son voisinage, que ce soit la matrice ou les autres fibres. Ainsi, la distribution et l'orientation du réseau fibreux de la pièce formée sont conditionnées lors de la mise en forme. Ces distributions et orientations des fibres dans la pièce influencent fortement la dimension finale des pièces ainsi que leurs propriétés mécaniques en service, comme les propriétés élastiques, les contraintes à rupture, la résistance au choc...(Massardier-Nageotte et al. 2003). La maîtrise et la compréhension de l'anisotropie et de l'hétérogénéité sont des points capitaux pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Ces caractéristiques sont à l'origine des instabilités géométriques et des tensions internes dans les pièces. Les variations des distributions et d'orientation peuvent aussi causer des déformations de la surface et ainsi avoir des conséquences sur la qualité finale des surfaces des pièces (Cara 2001).

Pendant le procédé de fabrication des pièces en SMC, la distribution et l'orientation des fibres sont surtout influencées par la phase de compression du SMC (orientation des fibres et séparation fibres/matrice lors de l'écoulement dans le moule). L'alignement des fibres se produit généralement dans la direction de l'écoulement (Massardier-Nageotte et al. 2003). Les fibres ont tendance à s'orienter perpendiculairement à l'écoulement pour un écoulement radial en expansion (Marker & Ford 1977). De nombreuses études telles que (Osswald & Tseng 1994, Zheng et al. 1999) ont proposé des modèles permettant la prise en compte de l'influence de l'orientation des fibres sur le retrait et le voilage. Tout récemment, Le et al. (2006, 2008), Dumont et al. (2007a) ont étudié le phénomène de ségrégation des fibres lors de l'écoulement dans un canal. Ils observent que les phénomènes de ségrégation des fibres au cours de la compression des SMC sont faibles selon la direction de l'écoulement.

La distribution et l'orientation des fibres lors de la mise en forme des BMC ont été étudiées par plusieurs auteurs (Blanc et al. 1992, Ménio 2000). Blanc et al. (1992) ont utilisé un rhéomètre capillaire pour étudier la microstructure de BMC dans le sens de l'écoulement. Près du seuil d'injection, ils observent une zone de coeur où les fibres sont perpendiculaires à l'écoulement ; cette zone est importante, évaluée à 80% de l'épaisseur totale de la pièce. Très près de la surface, ils observent des zones de surface dépourvues de fibres. Entre la zone sans fibres et la zone de coeur, les fibres sont orientées de façon aléatoire. Ménio (2000) a aussi étudié la distribution de l'hétérogénéité et de l'anisotropie du matériau BMC dans le cas d'une pièce injectée. Il a confirmé l'existence d'une structure stratifiée, avec une zone proche de la peau où le renfort est plutôt orienté parallèlement à la direction de l'écoulement et une zone de coeur où il est plutôt orienté perpendiculairement à cette direction, ces deux zones étant séparées par des zones de transition.

5.3 Aspect de surface

Les défauts observables à la surface du matériau apparaîssent sous forme de piqûres, de micro-déformations et de retassures (Cara 2001).

Les piqûres sont de petits trous de taille inférieure au millimètre apparaissant à la surface des pièces. Les causes de ces piqûres sont l'emprisonnement d'air entre le matériau et le moule, la présence de grosses particules et une agglomération de particules dans le matériau.

Les micro-déformations sont des défauts de surface qui regroupent entre autres les problèmes d'ondulation et l'effet de peau d'orange (défaut de surface ayant l'aspect de peau d'orange par réflexion).

Les retassures sont des déformations qui apparaissent au niveau des nervures ou plus généralement des variations d'épaisseur. Les facteurs influençant l'importance des retassures sont entre autres la géométrie des nervures, la viscosité de la pâte, l'état de surface du moule, la longueur et l'orientation des fibres, la vitesse de fermeture...

L'aspect de surface de SMC est fonction des principaux paramètres de mise en forme comme l'état de surface du moule (Hupp 1998), la température (Saito et al. 1996, Cara 2001), la vitesse de déformation (Kim & Im 1996, 1997), la pression de cuisson (McEwen & Newbould 1991, Cara 2001), la composition de formulation (McEwen & Newbould 1991, Arakawa et al. 1994), ainsi que le temps de maintien dans le moule (Cara 2001) ...

Plusieurs études ont concerné l'analyse des défauts de surface des composites BMC, dont (Vallat et al. 1999, Ménio 2000, Millischer 2000, Vayer et al. 2002). Vallat et al. (1999) ont caractérisé la surface de composites de type BMC par MEB et soulignent l'efficacité incontestable des additifs thermoplastiques. L'étude de Ménio (2000) a montré que le type de défauts de surface rencontré dans les pièces injectées BMC est fonction de la géométrie de l'outillage et du matériau transformé. La qualité de surface des pièces dépend de la position du seuil d'injection et les paramètres du procédé tels que la température, la vitesse d'injection, le temps et la pression de maintien dans la cavité du moule (Ménio 2000, Millischer 2000). La température de l'outillage et la vitesse d'injection doivent être ajustées de manière à limiter les hétérogénéités de réticulation et les cisaillements de la couche de peau se créant par effet fontaine (Millischer 2000). Les défauts de surface observés par MEB de Vayer et al. (2002) sur pièces de composites BMC sont de natures différentes. Certains de ces défauts sont inhérents à l'état de surface du moule (rayure, piqûres) et d'autres sont dus à la décohésion existant entre le coeur et la peau. On observe sur la figure 6a, que en l'absence de charges minérales et de fibres de verre, la qualité de surface d'un BMC est continue et homogène. Par contre, des défauts de surface peuvent apparaître par exemple lorsque des nodules polyesters sont présents juste en dessous de la surface (figure 6b). Ces défauts de surface témoignent de la mauvaise adhérence existant

entre la peau et la structure sous-jacente.

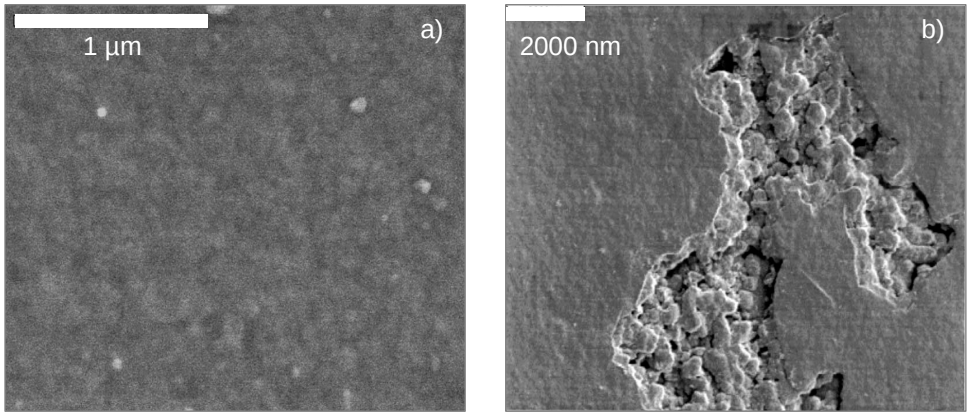


FIG. 6 – Défaut de surface du BMC (a) MEB image d'une surface BMC à 2 keV avec agrandissement x 50000 (b) MEB image d'une surface BMC à 1 keV avec agrandissement x 13000 (d'après Vayer et al. (2002)).

5.4 Porosité

On distingue les porosités de surface et les porosités internes. Les porosités de surface sont des défauts de petite taille se trouvant en surface dans la couche de cisaillement ; elles peuvent causer l'apparition de défauts importants lors de la mise en peinture. Les porosités internes sont davantage concentrées dans les zones où le fluage est perturbé. Le taux global de porosités peut être évalué à partir d'une mesure de densité ou bien directement par analyse d'image (chapitre 3, 4 de la partie III).

Les paramètres principaux influençant directement sur les porosités sont les suivants :

– la température, la porosité diminuant lorsque la température augmente.

– la pression, la porosité étant importante si la pression n'est pas suffisante.

Enfin, l'hétérogénéité thermique et le cisaillement pendant le moulage peuvent conduire à une distribution hétérogène de porosités.

6 Conclusion

Cette partie a présenté des généralités sur les matériaux composites à matrice thermodurcissable de type SMC et BMC (composition, élaboration, moulage) et sur les problèmes rencontrés dans leur mise en forme. Nous avons aussi vu dans cette partie que les propriétés des pièces en SMC et BMC sont fortement influencées par ces étapes de mise en forme. Afin de contribuer à la compréhension des procédés de mise en forme des SMC/BMC,

nous allons dans les deux parties suivantes mener deux études sur la rhéologie lors de la mise en forme et sur la caractérisation microstructurale des produits formés. L'étude rhéologique sera effectué pour le cas des BMC, le cas des SMC ayant fait l'objet des travaux de thèse de Steven Le Corre (Le-Corre 2001) et Pierre Dumont (Dumont 2003). Par contre, la caractérisation microstructurale des pièces formées sera faite dans le cas des SMC, en s'attachant à la quantification du réseau fibreux (intégrité et déformation des fibres, et orientation du réseau).

Deuxième partie

Etude de la rhéologie des Bulk Moulding Compounds

Chapitre 1

Bref aperçu bibliographique sur la rhéologie des BMC

Sommaire

1.1 Introduction 23
1.2 Dispositifs pour l'étude de la rhéologie des BMC 24
1.2.1 La buse rhéologique 24
1.2.2 Le rhéomètre capillaire 24
1.2.3 Le rhéomètre cône-plan 25
1.2.4 L'essai de «squeeze flow» 27
1.3 Synthèse des études expérimentales 27
1.4 Modèles rhéologiques 29
1.5 Conclusion 30

1.1 Introduction

Dans cette partie, l'objectif est

1. de passer en revue les principales géométries de rhéomètres utilisés pour caractériser le comportement des BMC et de dégager les avantages et inconvénients de ces systèmes,
2. de dégager les principaux enseignements des études expérimentales sur la rhéologie des BMC
3. et de donner la forme des modèles qui ont été proposés jusqu'à présent pour la rhéologie des BMC.

1.2 Dispositifs pour l'étude de la rhéologie des BMC

1.2.1 La buse rhéologique

Ce dispositif, utilisé par Blanc (1988), peut être monté directement sur l'unité d'injection d'une presse industrielle, en sortie de vis. Il est constitué d'un canal de forme rectangulaire dans lequel on effectue trois mesures de pression p_1, p_2 et p_3 à partir desquelles on remonte à la viscosité du matériau (cf. figure 1.1). Ce type de dispositif présente l'avantage d'être très proche du procédé industriel et de couvrir des plages de taux de cisaillement élevées (de 10^3 à 10^5 s^{-1}). Son inconvénient est de ne permettre que la seule réalisation d'essai hétérogène, ce qui nécessite de présupposer une loi de comportement pour dépouiller les résultats.

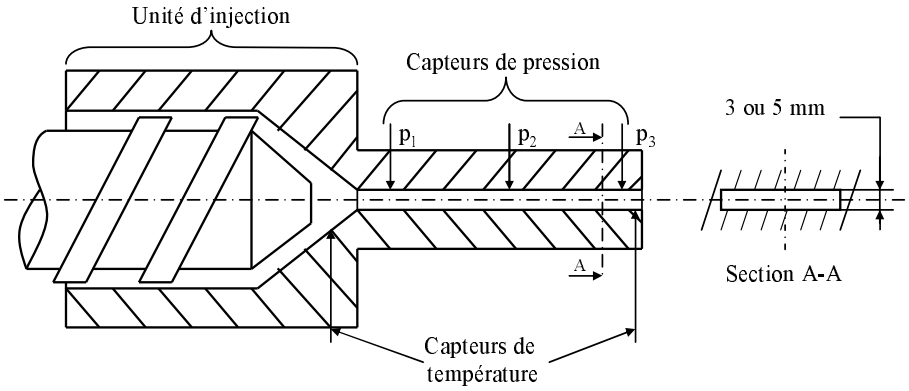


FIG. 1.1 – Schéma de principe de la buse rhéologique NORSOLOR utilisée par Blanc (1988).

1.2.2 Le rhéomètre capillaire

Couramment utilisé dans l'industrie, cet appareil est basé sur le principe de l'écoulement de Poiseuille dans un capillaire. On force le matériau (par injection) à s'écouler à un débit constant Q dans un tube de diamètre constant D et on mesure la perte de charge (p_2-p_1) le long du capillaire de longueur L. Le matériau est extrudé à partir d'un réservoir sous l'action d'un piston se déplaçant à vitesse constante (rhéomètre à vitesse imposée). La pression d'extrusion est quant à elle mesurée par un capteur adéquat mesurant la force transmise au piston ou par un capteur de pression en entrée de filière (figure 1.2). Des systèmes à force imposée (rhéomètre à contrainte imposée), quoique moins répandus, sont aussi commercialisés. Les données de vitesse de piston permettent le calcul par exemple d'un gradient de vitesse de cisaillement apparent en admettant une condition d'adhésion parfaite en paroi (ce qui est loin d'être le cas dans les suspensions). Pour certains types

de fluide (newtonien, Bingham, loi puissance) il est possible d'obtenir par calcul analytique les valeurs des coefficients des lois utilisées (viscosité, consistance, seuil...). Ce genre d'analyse n'est pas évidente pour les autres fluides (viscosité, anisotropie, ségrégation de phase...), car on est souvent amené à présupposer un type d'écoulement (monophasique, biphasique) et un type de comportement (visqueux, viscoplastique, viscoélastique).

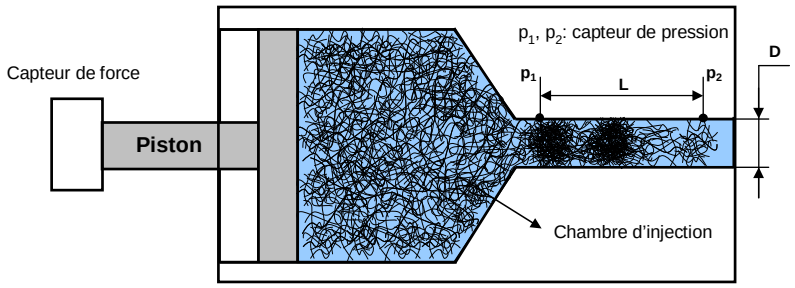


FIG. 1.2 – Schéma de principe d'un rhéomètre capillaire.

Lors des essais réalisés avec ce genre d'appareils sur des BMC, à faible débit, les auteurs rencontrent des difficultés pour extruder le produit et correctement évaluer sa rhéologie. Des oscillations de la force d'injection sont mesurées, générés par la formation de bouchons de fibre à travers lesquels la résine est essorée (Owen & Whybrew 1976, Gibson & Williamson 1985). Pour des débits modérés, le matériau est extrudé mais on observe toujours des oscillations de la mesure de pression : des bouchons se forment à l'entrée du capillaire et y progressent lorsque la pression qui règne à l'intérieur de la chambre est suffisante (figure 1.2). Ces oscillations de pression sont bien visibles sur les courbes d'évolution de la pression en fonction du temps relevée (Blanc 1988) (cf. figure 1.3). On peut diminuer les oscillations de pression en utilisant des capillaires de grands diamètres (3 mm). Ces mesures restent cependant délicates à interpréter, car il subsiste des incertitudes importantes. La mesure effectuée avec un rhéomètre capillaire permet de déterminer une viscosité de cisaillement alors qu'on associe classiquement au comportement rhéologique du BMC un écoulement de cisaillement près de la paroi et un écoulement de type élongationnel à cœur du capillaire (Gibson & Williamson 1985). Ceci pose des problèmes, car il faut notamment présupposer des lois de comportement permettant de dépouiller les résultats. Enfin, il faut noter que la rhéométrie capillaire force l'orientation du renfort, et il est important de prendre en compte cette orientation privilégiée lors de la détermination de la viscosité.

1.2.3 Le rhéomètre cône-plan

Le rhéomètre cône-plan est un dispositif très utilisé pour déterminer l'évolution de la viscosité d'un matériau en fonction de sa vitesse de déformation. L'échantillon à caracté-

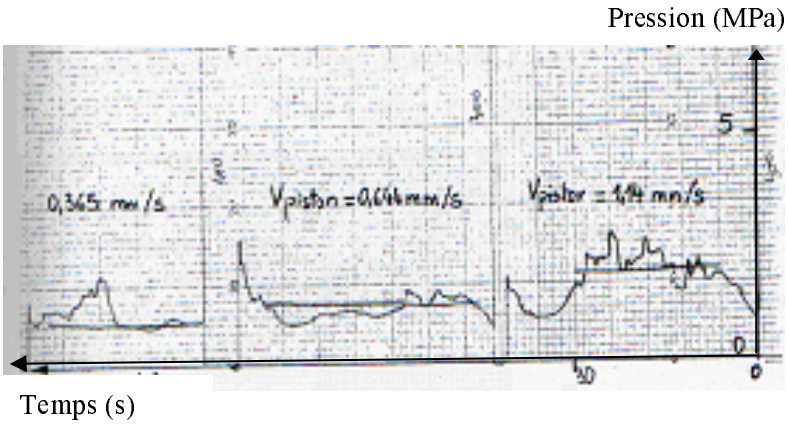


FIG. 1.3 – Pertes de charge obtenue avec un rhéomètre capillaire mettant en évidence les problèmes d'oscillation de pression (Blanc 1988) (ZMC, T=45°C, D=3 mm, L=25 mm).

riser est placé entre un plan fixe et un cône (figure 1.4).

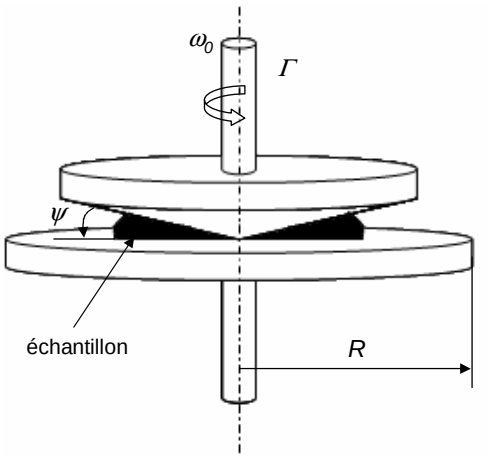


FIG. 1.4 – Schéma de principe d'un rhéomètre cône-plan.

Il est possible d'établir une relation montrant que, pour des angles ψ inférieurs ou égaux à 5°, la contrainte τ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ sont constantes dans tout l'espace compris entre le cône et le plateau occupé par le matériau. A partir de la mesure du moment Γ et de la vitesse angulaire ω_0, on en déduit la viscosité η :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{3\Gamma\psi}{2\pi\omega_0 R^3} \tag{1.1}$$

avec

$$\tau = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \text{ et } \dot{\gamma} = \frac{\omega_0}{\psi} \tag{1.2}$$

où R est le rayon d'un plan fixe.

Le rhéomètre cône-plan présente l'avantage d'être un essai homogène (pour un fluide purement visqueux). La vitesse de cisaillement peut être considéré comme constant dans tout l'échantillon avec une assez large gamme (10 à 10^3 s^{-1}) et un faible volume de matière nécessaire.

Néanmoins, l'utilisation d'un tel dispositif est mal adapté pour réaliser des essais sur un matériau BMC (Blanc 1988). En effet, à cause de la présence de fibres, le produit ne peut pas être mis en pression, il s'expanse et reste poreux. On peut même parfois observer un phénomène de ségrégation, la matrice est essorée à travers le réseau fibreux. De plus la taille de l'échantillon (diamètre maximum du cône de 50 mm) est petite devant celle des fibres (jusqu'à 25 mm) ce qui ne nous permet pas d'avoir une bonne séparation d'échelle entre la taille de l'hétérogénéité matériau (fibres) et celle de l'échantillon (fortes dispersions).

1.2.4 L'essai de «squeeze flow»

L'essai de squeeze flow a été utilisé depuis nombreuses années pour étudier le comportement de matériaux à forte viscosité, si ce n'est pour les BMC pour des matériaux à matrice thermodurcissable tels que les SMC (par exemple Lee (1981)) ou à matrice thermoplastique tels que les GMT (Glass Mat Thermoplastics) (par exemple par Kotsikos et al. (1999)). Le principe de cet essai consiste à écraser un échantillon cylindrique entre deux plateaux montés sur une presse. Les faces supérieures et inférieures des échantillons sont collées sur les plateaux à l'aide d'un adhésif. Cette technique permet de solliciter le matériau dans une gamme de taux de cisaillement très étendue. Cependant, la cinématique reste hétérogène.

1.3 Synthèse des études expérimentales

On peut classer les moyens de mesure de la viscosité en deux catégories :

Les essais de la première catégorie présentent des conditions proches du procédé industriel d'injection. Ils sont réalisés avec des rhéomètres capillaires ou des buses rhéologiques ou bien encore, dans une moindre mesure, l'essai de «squeeze flow». Cependant, lors de ces essais, la matière est sollicitée de manière hétérogène, ce qui nécessite de supposer une loi de comportement pour pouvoir dépouiller les résultats. De plus, ces essais sont mal adaptés à la caractérisation de suspensions, des ségrégations pouvant apparaître et entraîner des oscillations de pression qui perturbent la mesure.

Les essais de la seconde catégorie sont décrits dans la bibliographie. On peut trouver ainsi d'autres essais mécaniques de laboratoire utilisés pour caractériser les BMC, ce sont

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

De cette étude bibliographique nous avons pu en outre dégager plusieurs facteurs influençant de manière significative la viscosité des BMC :

- **L'orientation des fibres**
  Plusieurs auteurs soulignent l'importance de la microstructure (anisotrope, isotrope) sur le comportement rhéologique du BMC, par exemple Ménio (2000). Par exemple, Dumont et al. (2003), lors d'essais de cisaillement et de compression simple sur le SMC, a montré que la viscosité élongationnelle de ces produits est plus de 100 fois celle de cisaillement, alors que pour un fluide isotrope newtonien le rapport entre ces deux grandeurs n'est que de trois. Blanc (1988) souligne l'importance de la prise en compte de l'orientation des fibres imposée par l'expérimentation réalisée. Par exemple, lorsque l'on utilise un rhéomètre capillaire, on oriente fortement la microstructure dans le sens de l'écoulement.
- **La vitesse de déformation**
  Lors de l'injection d'un matériau BMC dans un moule, on associe classiquement au comportement rhéologique de la matière un écoulement de cisaillement près de la paroi et un écoulement de type élongationnel à cœur (Gibson & Williamson 1985). En mode isotherme, on exprime alors généralement les contraintes associées sous la forme d'une loi puissance :
  $$\tau = \eta_0 \dot{\gamma}^n, \tag{1.3}$$
  où $\tau, \dot{\gamma}$ sont respectivement la contrainte de cisaillement, la vitesse de déformation, η_0 et n des constantes appelées consistance élongationnelle du matériau et indice de sensibilité à la vitesse de déformation.
- **La température**
  Lors des essais expérimentaux on observe une diminution de la viscosité lorsque l'on augmente la température. Cette dépendance thermique est souvent caractérisée par une loi de type Arrhenius :
  $$\eta_0(T) = \eta_{00} \exp\left(\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right), \tag{1.4}$$

où ΔH - énergie d'activation, R - la constante des gaz parfaits, T et T_0 sont respectivement la température courante du matériau et la température de référence à l'entrée du capillaire, η_{00} la valeur de η_0 à la température de référence.

- **Le taux de fibres**
  La tendance relevée est que la viscosité du matériau augmente lorsque l'on augmente le taux de fibres. L'indice de pseudoplasticité n est de l'ordre de 0.5 et 0.6 pour des taux de fibres de 15 et 20 % respectivement (longueur des fibres de 6 mm et vitesse de déformation de 1 à 100 s^{-1}). La consistance varie entre 2.10^3 et 17.10^3 Pa.s^n, elle diminue lorsque le taux de renfort diminue (Owen & Whybrew 1976).

Les données concernant le matériau testé (taux de fibres, longueur, taille des échantillons...) ou les conditions expérimentales (taux de cisaillement, température des essais...) présentées dans ces études sont souvent incomplètes. Il y a plus particulièrement un manque d'information sur la géométrie du renfort des BMC. En effet, les opérations de malaxage et d'acheminement de la matière (passage à l'intérieur de la vis d'injection) cassent les mèches de fibres (Ménio 2000), le renfort présent dans la pièce injectée n'a ainsi pas la même géométrie que le renfort initialement introduit dans le matériau.

1.4 Modèles rhéologiques

Gibson & Williamson (1985) et Gulino (1992) proposent les formes suivantes pour les viscosités élongationnelle λ et de cisaillement η :

$$\lambda = A\dot{\varepsilon}^{n-1}, \eta = B\dot{\gamma}^{m-1}, \tag{1.5}$$

où $\dot{\gamma}, \dot{\varepsilon}$ sont respectivement les taux de cisaillement et d'élongation, A, B, m et n sont des constantes à identifier expérimentalement pour un matériau donné.

Darlington et al. (1976), Alglave (1989) et Blanc et al. (1992) écrivent la viscosité en cisaillement des BMC sous la forme d'un produit de deux termes :

$$\eta = \eta_0(\dot{\gamma}, T)g(\alpha), \tag{1.6}$$

avec

$$\alpha = \alpha(T, t, \text{composition du système}), \tag{1.7}$$

le degré d'avancement de la réaction de réticulation, η_0 la viscosité initiale, c'est-à-dire la viscosité en l'absence de toute réticulation elle-même pouvant être choisie sous la forme d'un produit d'une loi puissance du taux de cisaillement et d'une loi d'Arrhenius de la température, ($\alpha = 0 \Leftrightarrow g = 1$), $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, T la température, t le temps.

1.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les différents dispositifs qui ont été utilisés jusqu'à présent pour caractériser la rhéologie des BMC, ainsi que leurs avantages et désavantages. La caractérisation de la rhéologie de ces matériaux s'avère extrêmement complexe. Elle a montré cependant que plusieurs facteurs tels que le taux de fibres, la vitesse de déformation, la température, l'orientation des fibres ont une forte influence. Il reste toutefois plusieurs points qui sont insuffisamment explorés. Nous chercherons entre autres à examiner de manière approfondie dans les chapitres suivants les points listés ci-dessous.

- Il y a un manque général de données expérimentales sur l'influence de paramètres tels que la géométrie des fibres, la nature des charges, etc. sur le comportement rhéologique des BMC. Dans la suite, nous présenterons des résultats d'essais réalisés avec des BMC prélevés dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en sortie de buse de vis d'injection. La granulométrie des charges incluses dans les BMC pourra par ailleurs varier.
- Les cinématiques d'essais utilisés ne sont pas homogènes (ou si elles le sont, elles ne sont pas adaptées à la nature spécifique des BMC) ce qui oblige à présupposer des modèles de comportement rhéologique afin de pouvoir dépouiller les essais. Dans la suite, nous présenterons des résultats d'essais réalisés avec deux cinématiques de compression homogènes : la compression simple et la compression en déformation plane, grâce auxquels nous proposerons un modèle rhéologique tensoriel tridimensionnel.

Chapitre 2

Comportement rhéologique des BMC en compression simple

Sommaire

2.1 Introduction 33

2.2 Materials and experimental procedure 35

2.2.1 Materials 35

2.2.2 Experimental procedure 35

2.3 Analysis of compression tests 36

2.3.1 General aspect of compression curves 36

2.3.2 Flow kinematics 36

2.3.3 Influence of the initial diameter on stress levels 38

2.3.4 Correction of compression curves 38

2.4 Results : influence of microstructural and processing parameters 42

2.4.1 Influence of the strain rate 42

2.4.2 Influence of the loading path 44

2.4.3 Influence of the mass fraction of fibres 44

2.4.4 Influence of the polydispersity of the filler 45

2.5 Discussion 45

2.6 Conclusion 48

2.7 Influence de la température sur la rhéologie des BMC . . 49

2.7.1 Conditions expérimentales 49

2.7.2 Effet de la température sur le comportement de la graisse silicone 49

2.7.3 Effet de la température sur le comportement en compression simple du BMC 49
2.7.4 Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle 51

La première partie de ce chapitre reprend quasi intégralement (hormis le résumé) un article rédigé en anglais qui a été soumis dans le journal «*Rheologica Acta*», sous le titre "*Rheology of BMC, a concentrated and fibre-reinforced granular polymer suspension*". L'objectif de ce papier est de caractériser par des essais homogènes de compression simple la rhéologie de deux BMC différents. Pour cela, l'influence de différents paramètres liés à ces matériaux (taux de fibres, type de charges) et au procédé de mise en forme (vitesse de déformation) a été étudiée à température ambiante (23°C). Cet article est conclu par la présentation d'un modèle de comportement monodimensionnel viscoélastique non linéaire des BMC dont les prévisions sont comparées avec les résultats expérimentaux.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on a cherché à compléter ces résultats en choisissant de réaliser sur un seul des deux BMC, une campagne d'essais homogènes de compression simple à différentes températures. Les résultats obtenus ont conduit à modifier légèrement le modèle rhéologique développé pour les BMC afin de prendre en compte l'influence de la température.

2.1 Introduction

Bulk Moulding Compounds (BMC) are composite materials that are made of a pasty filled thermoset polymer matrix reinforced by entangled short glass fibres. They offer high corrosion resistance and make possible to design parts integrating several functionalities in a large spectrum of shapes at low cost. They are for instance widely used by the electric industry to produce small components having good surface appearance and complex shapes. Their processing route can be split in three main phases : (i) the compounding phase which consists in malaxing altogether the uncured polyester resin, the mineral charge, glass fibre bundles and other additives, (ii) the injection moulding phase ($1 - 10$ s) during which these compounds are forced by an injection screw to fill a hot mould (≈ 150°C), (iii) the resin cure within the hot mould ($60 - 180$ s).

Studies devoted to the processing of BMC are scarce. They mainly concern the curing and subsequent finishing stages of the fabrication of BMC parts. For example, the influence of the type of granular and fibrous fillers on the curing reaction kinetics of polyester-based matrices was observed by M-Kenny & Opalicki (1996), whereas M.Ma et al. (2003) studied the influence of thermoplastic additives (low profile additives or agents). The coupling mechanisms between the mould temperature, the confining pressure and the degree of curing was later studied by Millischer & Delaunay (2001). Recently, Boyard et al. (2007) focused on the dilatometric behaviour of BMC during the curing stage. In order to compensate the polyester shrinkage during curing, thermoplastic “low-profile" additives (LPA) are added.

Shrinkage compensation mechanisms are complex and result in the formation of micro-voids or microcracks (Deslandes et al. 1998, Vallat et al. 1999, Vayer et al. 2002, M.Ma et al. 2003), which may have a particular important influence on the resultant surface quality (roughness, gloss, pigmentability, diffusion of paint solvents) of produced parts.

It is well-known that material flow occurring during the injection phase play a crucial role on final properties of injection moulded part made of short fibre composites (Advani 1994). However, flow mechanisms as well as rheology of BMC during injection have been less studied than the above phenomena. For example, Lafranche et al. (2002) have shown that the BMC flow inside the mould associates shear and elongational deformation modes. Two other pioneering studies were devoted to the determination of the bulk rheology of BMC during mould filling (Blanc et al. 1992, M-Kenny & Opalicki 1996). Both studies concluded with a shear-thinning behaviour. However, they bring up the following comments. Firstly, BMC were subjected to heterogenous deformation modes. Under such circumstances, it is very difficult to study their rheology without *a priori* constitutive assumptions. Secondly, the characteristic dimensions of flowing zones in the used rheometers were not large enough compared with the typical length of glass fibres contained in BMC. This may increase the variability of experimental results and hide some experimental trends (Dumont et al. 2003). Lastly, initial fibre bundles are usually subjected to severe deformation during the malaxing phase but also inside the injection screw, leading to drastic changes of their aspects before entering the mould.

Thus, in order to describe phenomena arising during mould filling, BMC should be characterised at the outlet of the screw injection machine. Hence, no data concerning the rheology of BMC taken in these conditions using large samples subjected to homogeneous loading cases can be found in the literature. This knowledge would permit a better description of the mould filling and subsequently a better design of moulds to produce parts with less contrasted physical and mechanical properties.

For that purpose, various BMC formulations with three fibre contents and two types of mineral fillers (displaying different polydispersity) were collected at the outlet of an industrial injection machine. Large cylindrical BMC samples were produced, their top and bottom surfaces being carefully lubricated. They were then deformed under simple compression deformation mode at constant axial strain rates (section 2.2). Compression data were corrected in order to account for the influence of the lubrication layers put between the samples and the rheometer plates (section 2.3). Experimental results emphasize the influence of the imposed strain rate, loading path, fibre content and mineral

fillers' polydispersity on the BMC rheology (section 2.4). Results are then discussed and a simple 1D non-linear visco-elastic model is then proposed in order to reproduce the observed experimental trends (section 2.5).

2.2 Materials and experimental procedure

2.2.1 Materials

Studied BMC materials were compounded by Compositec (Chambéry, France). The polymer matrix (or paste) forming these materials was prepared using a pneumatic turbine and is composed of 35.25 wt% of orthophtalic polyester resin, 2.65 wt% zinc stearate, 8.8 wt% moulding agents and 53.30 wt% of Al_2O_3 fillers. Two different size distributions, respectively noted C_1 and C_2 of filler particles were used, both having a mean particle diameter of $\approx 10\mu$m. C_1 is wider than C_2, since the majority of particles' diameters ϕ is such that 0 μm$\leq \phi \leq$ 100 μm and 9 μm$\leq \phi \leq$ 12 μm for the two distributions, respectively. Final compounds were also prepared by adding to the pasty matrix glass fibre bundles made of approximately 200 fibres of initial length 6 mm and diameter 13.7 μm. Three mass fractions of glass fibre bundles f were tested, i.e. 0 wt%, 10 wt% and 20 wt%. In order to account for the influence of the injection screw and convergent on microstructural properties of BMC, the compounded materials were poured into an injection screw press (1000 kN, Compositec) and collected at its exhaust. At this stage, fibre bundles were completely disintegrated, and the remaining fibres had a length comprised between 0.3 and 6 mm, forming a complex intricate network where no privileged orientation can be found.

2.2.2 Experimental procedure

Mechanical tests were performed using a rheometer that allows to deform samples which characteristic dimensions are sufficiently large compared to the length of fibres. It was especially developped to study the rheology of similar polymer composites, such as Sheet Moulding Compounds (SMC) or Glass Mat Thermoplastics (GMT) (Le-Corre et al. 2002, Dumont et al. 2003, 2007a). It was mounted on a MTS mechanical universal tensile testing machine having a maximum capacity of 20 kN and a maximum cross-head velocity of 8 mm s^{-1}. Cylindrical BMC samples having an initial height h_0 of 25 mm and initial diameters $2R_0$ of 70 or 110 mm (for the BMCs with fibres) or 155 or 250 mm (for the BMCs without fibres) were first processed in cylindrical moulds using a closing force of 20 kN. Therefrom, samples were compressed in the rheometer at ambient temperature ($T = 23°$C) and at constant axial strain rates $D_{33} = \dot{h}/h$ along the $\underline{\boldsymbol{e}}_3$ direction ranging

from of 10^{-3} to 10^{-1} s^{-1} ($\underline{\boldsymbol{e}}_3$ is the unit vector associated with the axis of the machine and of the sample and h is the current height of samples).

A special attention was paid in order to subject samples to a homogeneous simple compression kinematics. For that purpose, the upper and lower surfaces of samples were initially coated with a thin silicone grease layer in order to limit sticking and friction between the mould and the surfaces of the samples. During the experiments, evolutions of the axial force F_3 and of the current height h of samples were recorded. This allows to estimate the axial logarithmic strain $\varepsilon_{33} = \ln(h/h_0)$ and the mean axial Cauchy stress[1] $\bar{\sigma}_{33} = F_3 h/\pi R_0^2 h_0$ (assuming the incompressibility of BMC's).

2.3 Analysis of compression tests

2.3.1 General aspect of compression curves

Figure 2.1 represents typical evolutions of the mean axial stress $\bar{\sigma}_{33}$ with respect to the axial logarithmic strain ε_{33}. Reported curves have been obtained with five tests performed using the same testing conditions, i.e. a constant axial strain $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}, $f = 20\%$ and with the C_1 formulation. Whatever the considered curve, three stages can be observed during these compressions : in a first step stress levels increase sharply up to reaching a more or less "threshold", then the material flows more easily and for larger strains stresses increase sharper. It is worth noting that for axial strains ε_{33} below 1.2, the scattering of the measurements is rather weak and remains below $\pm$ 10%. Also notice that each stress-strain curve that will be plotted in the following will represent an average curve obtained from five trial runs performed with the same testing conditions, as in the examples shown in figure 2.1.

2.3.2 Flow kinematics

A sixth test was performed using similar testing conditions. However, at various imposed axial strain ε_{33}, i.e. $0.35, 0.7$ and 1.2, the test was interrupted and photos of the deformed sample were taken before the test to restart towards a higher axial strain. Resulting pictures have also been reported in figure 2.1.

Firstly, this figure shows that marks previoulsy plotted on the sample deform with it : BMC slip along the plate of the rheometer with no observable sticking zones (Estelle et al. 2006). Also notice that visual observations performed during the test showed that the lateral free surfaces of the sample exhibited rather flat shapes.

[1] For the rest of the document, compressive axial strains and stresses will be plotted as positive data.

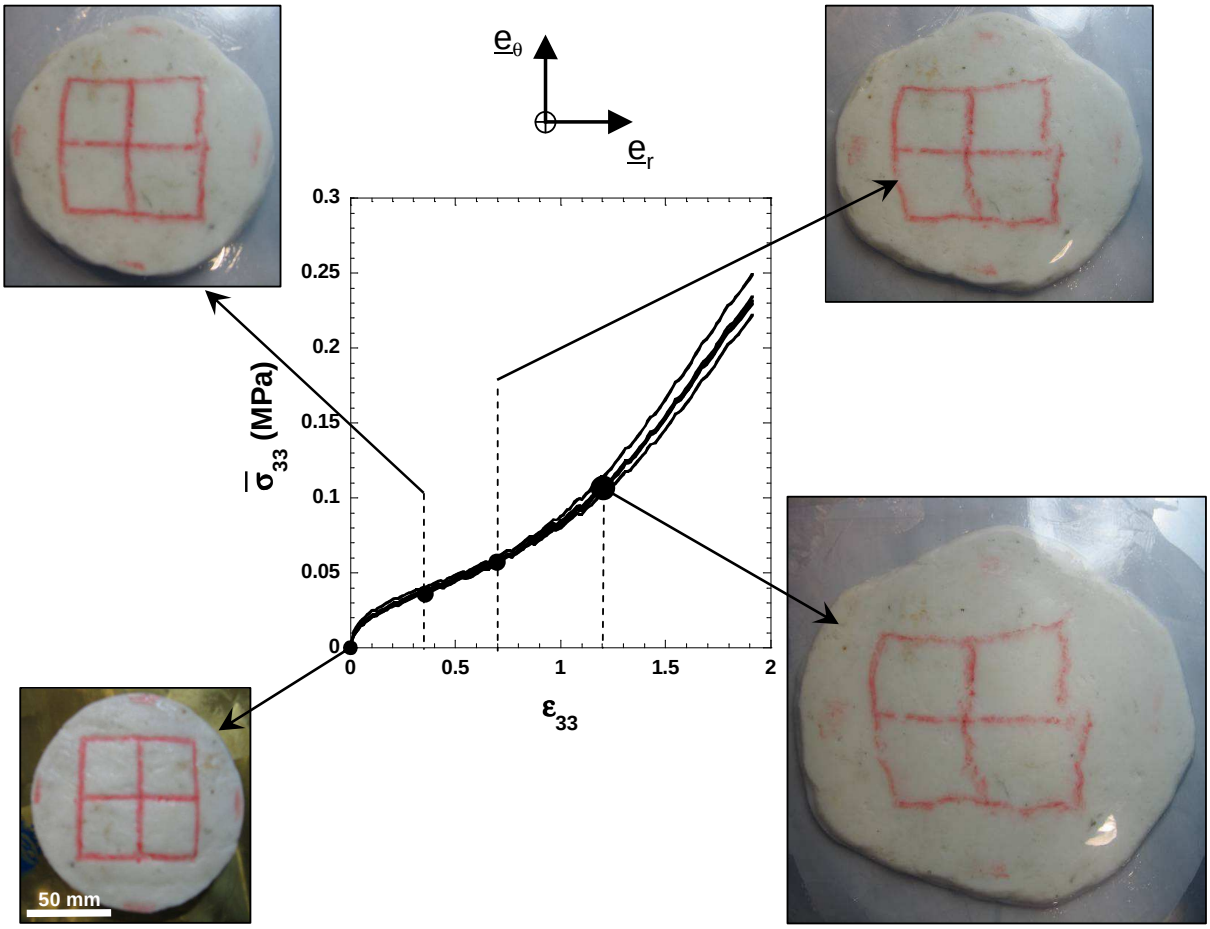


FIG. 2.1 – General aspects of a sample at different strains and typical stress-strain curves recorded for five different samples (C_1, $f = 20\%$, $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}).

Secondly, figure 2.1 also shows that it is fair to conclude that the planar deformation of the sample is rather homogeneous (at least at the macroscale) even at very high strains.

Consequently, in the following, it will be assumed that the deformation of samples proceeds with homogeneous stress $\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}$, strain $\underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}}$ and strain rate $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}$ states corresponding to a simple compression loading. By assuming that BMC samples are incompressible and may display transverse isotropy of axis $\underline{\boldsymbol{e}}_3$, this yields in the cylindrical coordinates basis $(\underline{\boldsymbol{e}}_r, \underline{\boldsymbol{e}}_\theta, \underline{\boldsymbol{e}}_3)$:

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}} = \sigma_{33}\underline{\boldsymbol{e}}_3 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_3, \tag{2.1}$$

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}} = \varepsilon_{33}(\underline{\boldsymbol{e}}_3 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_3 - \frac{1}{2}\underline{\boldsymbol{e}}_r \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_r - \frac{1}{2}\underline{\boldsymbol{e}}_\theta \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_\theta) \tag{2.2}$$

$$\underline{\underline{\boldsymbol{D}}} = D_{33}(\underline{\boldsymbol{e}}_3 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_3 - \frac{1}{2}\underline{\boldsymbol{e}}_r \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_r - \frac{1}{2}\underline{\boldsymbol{e}}_\theta \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_\theta) \tag{2.3}$$

2.3.3 Influence of the initial diameter on stress levels

Figure 2.2 represents the evolution of the mean axial stress $\bar{\sigma}_{33}$ as a function of the axial logarithmic strain ε_{33} when $D_{33} = 10^{-1}\text{s}^{-1}$ for $f = 20\%$ and C_1. The two plotted curves have been obtained with two different initial diameters $2R_0$, i.e 70 mm and 110 mm.

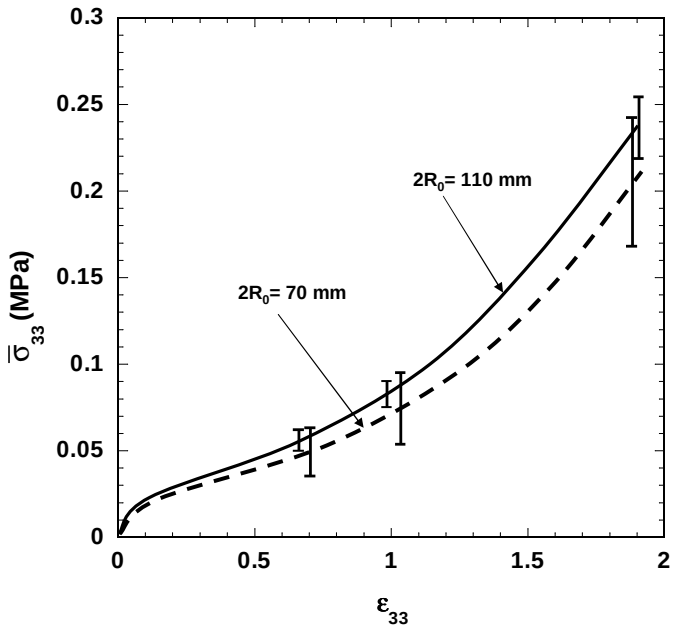


FIG. 2.2 – Influence of the diameter of samples on stress-strain measurements ($C_1, f = 20\%, D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}).

Firstly, as shown from this figure, the scattering of the results given by the error bars is higher for the small diameter samples ($\pm$ 25%) than for the larger ones ($\pm$ 10%). This can partially be ascribed to the experimental procedure used to process samples. Secondly the figure clearly reveals that stress levels are higher for samples with the larger diameter. This may be induced by the shearing of the lubricating layer during the flow. In the next subsection, a proposition is made to get rid of such an artefact.

2.3.4 Correction of compression curves

In order to account for possible axial stresses induced by the lubricating layer, a plug flow model is developed (see figure 2.3). It is very similar to plug flow models developed to model flow of SMC or GMT during industrial compression mouldings (Barone & Caulk 1986, Ambrams & Castro 2003, Dumont et al. 2007a).

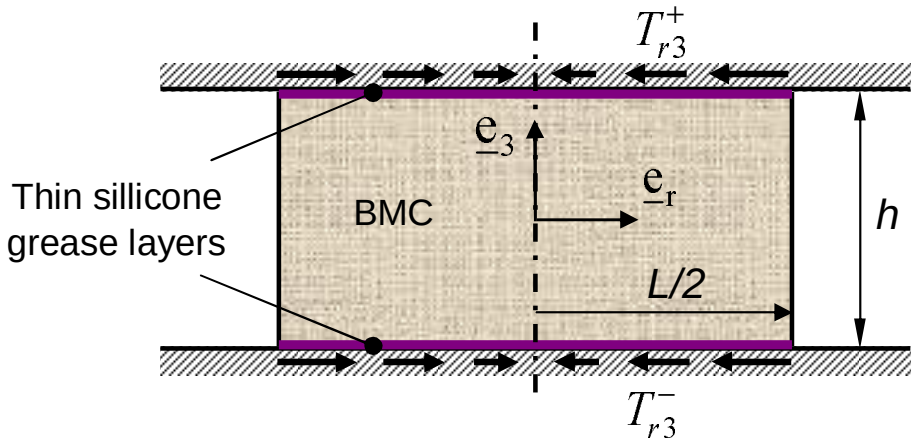


FIG. 2.3 – Schematic representation of the plug flow assumptions used to account for the influence of the silicone grease during tests.

For that purpose, the BMC is supposed to be an incompressible one-phase continuum exhibiting transverse isotropy of axis $\underline{\boldsymbol{e}}_3$. It is supposed that strain rate state is homogeneous in the whole sample (following eq. (2.3)) although the lubricant exerts shear stresses on the upper and lower surfaces of the samples. Hence, the velocity $\underline{\boldsymbol{v}}$ of a material point of BMC composite is written as :

$$\underline{\boldsymbol{v}} = \frac{\dot{h}}{h}(x_3\underline{\boldsymbol{e}}_3 - \frac{1}{2}r\underline{\boldsymbol{e}}_r), \tag{2.4}$$

x_3 being the altitude of the considered point from the midplane of the cylindrical sample and r its radius. In accordance with the above kinematical and mechanical assumptions, the BMC stress tensor can be written as :

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}} = -p\underline{\underline{\boldsymbol{\delta}}} + T_{r3}(\underline{\boldsymbol{e}}_r \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_3 + \underline{\boldsymbol{e}}_3 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_r) + \underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^e, \tag{2.5}$$

where p is the incompressibility pressure, $\underline{\underline{\boldsymbol{\delta}}}$ the identity tensor and $\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^e$ the extra stress tensor. The shear stress T_{r3} is a Lagrange multiplier, which is added in order to constrain the shear strain rate D_{r3} to zero inside the sample (see eq. (2.3)). For a sake of simplicity, shear stresses T_{r3}^{+} and T_{r3}^{-} the lubricating layer exert respectively on the upper ($x_3 = h/2$) and lower ($x_3 = -h/2$) surfaces of the sample are supposed to be written as (see figure 2.3) :

$$T_{r3}^{+} = T_{r3}^{-} = \lambda\frac{\dot{h}}{2h}r, \tag{2.6}$$

where λ is a positive constant hydrodynamical friction coefficient. Notice that more complex hydrodynamic or Coulombic friction coefficient can be introduced (Barone & Caulk 1986, Ambrams & Castro 2003, Dumont et al. 2007a).

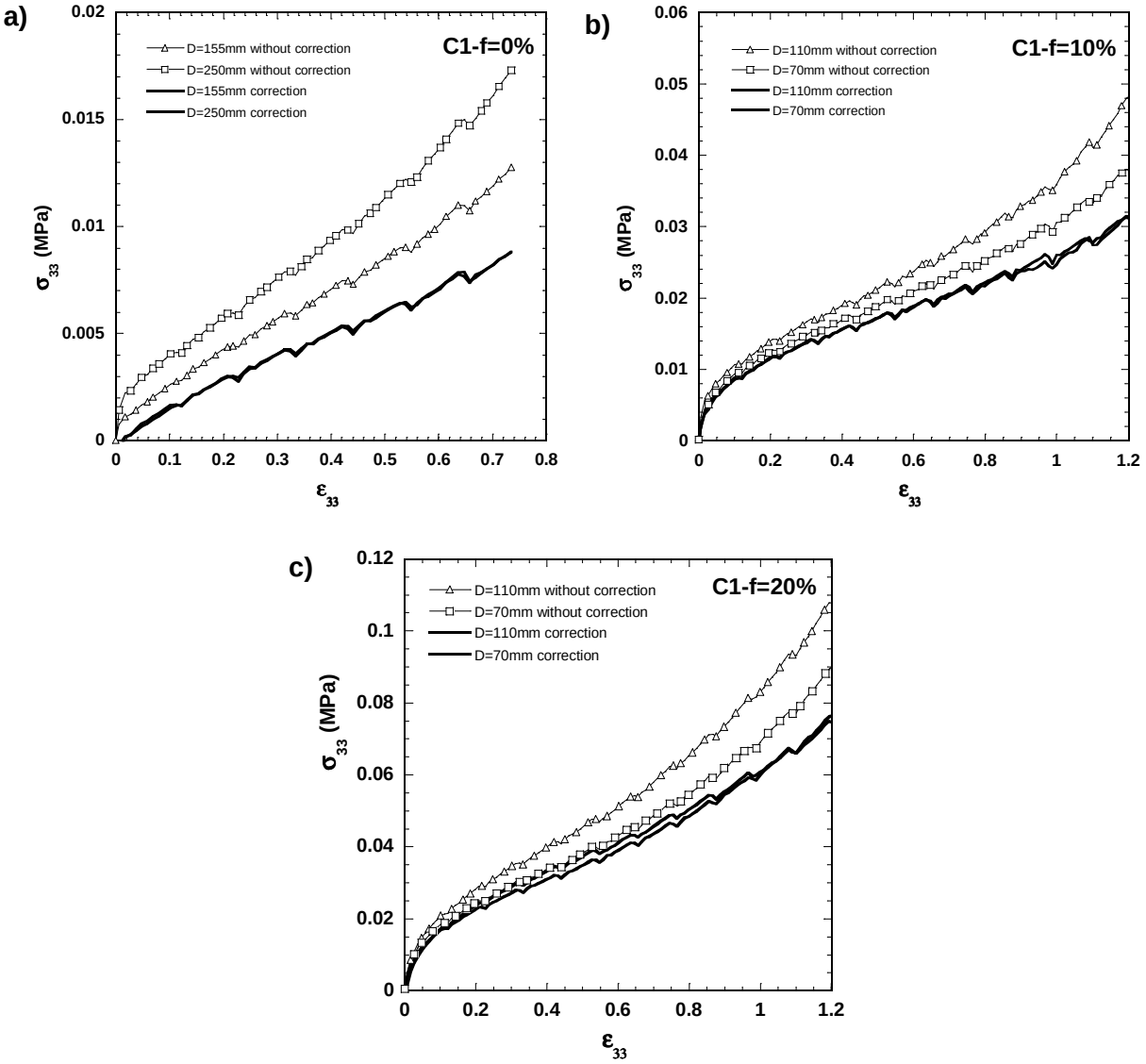


FIG. 2.4 – Correction of the stress-strain curves in order to account for lubrication stresses for various fibre content (a) 0%, (b) 10% and (c) 20% ($C_1, D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}).

Therewith, the momentum balance equations of the BMC are written and integrated along the thickness h of the BMC, assuming quasistatic evolutions. In particular, along $\underline{\boldsymbol{e}}_r$ and $\underline{\boldsymbol{e}}_\theta$ one obtains :

$$\begin{cases} -P_{,r} + \dfrac{1}{h}(T_{r3}^{+} + T_{r3}^{-}) = 0 \\ -P_{,\theta} = 0 \end{cases} \quad \text{where } P = \frac{1}{h}\int_{-h/2}^{h/2} p dx_3. \tag{2.7}$$

Together with the zero stress boundary condition on the lateral free surface of the sample

(located at $r = R = R_0\sqrt{h_0/h}$) the last system yields :

$$P(r) = \sigma^e_{rr} + \lambda\frac{\dot{h}}{4h^2}(r^2 - R_0^2\frac{h_0}{h}). \tag{2.8}$$

It is also possible to calculate the mean axial stress $\bar{\sigma}_{33}$:

$$\bar{\sigma}_{33} = \frac{F_3}{\pi R^2} = -\frac{2}{R^2}\int_0^R p(r, x_3)rdr + \sigma^e_{33},\ \forall\ x_3. \tag{2.9}$$

The mean axial stress writes in particular for $x_3 = h/2$:

$$\bar{\sigma}_{33} = -\frac{2}{R^2}\int_0^R p(r, h/2)rdr + \sigma^e_{33}. \tag{2.10}$$

Moreover, the global form of momentum balance equation along $\underline{\boldsymbol{e}}_3$ allows to write :

$$\int_0^R p(r, x_3)rdr = \int_0^R p(r, h/2)rdr \tag{2.11}$$

so that

$$\frac{1}{h}\int_{-h/2}^{h/2}\left[\int_0^R p(r, x_3)rdr\right]dx_3 = \frac{1}{h}\int_{-h/2}^{h/2}\left[\int_0^R p(r, h/2)rdr\right]dx_3$$

$$\Leftrightarrow \int_0^R P(r)rdr = \int_0^R p(r, h/2)rdr. \tag{2.12}$$

Accounting for (2.8), the last expression allows to obtain the following expression of $\bar{\sigma}_{33}$:

$$\bar{\sigma}_{33} = \sigma^e_{33} - \sigma^e_{rr} + \frac{\lambda}{8}\frac{\dot{h}}{h^2}R^2. \tag{2.13}$$

By noting that under pure simple compression $\sigma_{33} = \sigma^e_{33} - \sigma^e_{rr}$, the corrected axial stress reads :

$$\sigma_{33} = \bar{\sigma}_{33} - \frac{\lambda}{8}\frac{\dot{h}}{h^3}h_0R_0^2, \tag{2.14}$$

It corresponds to the average axial stress from which the friction contribution has been substracted. It is important to notice that at this stage, such a correction requires a limited set of assumptions on the constitutive behaviour of the BMC (incompressibility + transverse isotropy).

The friction coefficient λ involved in eq. (2.14) can be estimated by analysing tests performed with samples of two different initial diameters. As shown by the examples given in figure 2.4, eq. (2.14) allows a fairly good corrections of stress-strain curves. Hence, λ was estimated to 2 $10^{-4}, 10^{-3}$ and 2 10^{-3} N s mm^{-3} for fibre contents of $0\%, 10\%$ and 20%, respectively. These values will be used in the following to plot corrected stress-strain curves.

2.4 Results : influence of microstructural and processing parameters

2.4.1 Influence of the strain rate

Figure 2.5a contains a set of representative results showing the evolution of the axial stress σ_{33} with respect to the axial strain ε_{33} for three different constant axial strain rates D_{33} and for $f = 10\%$. It clearly appears that the axial stress σ_{33} increases with both the axial strain ε_{33} and the axial strain rate D_{33}.

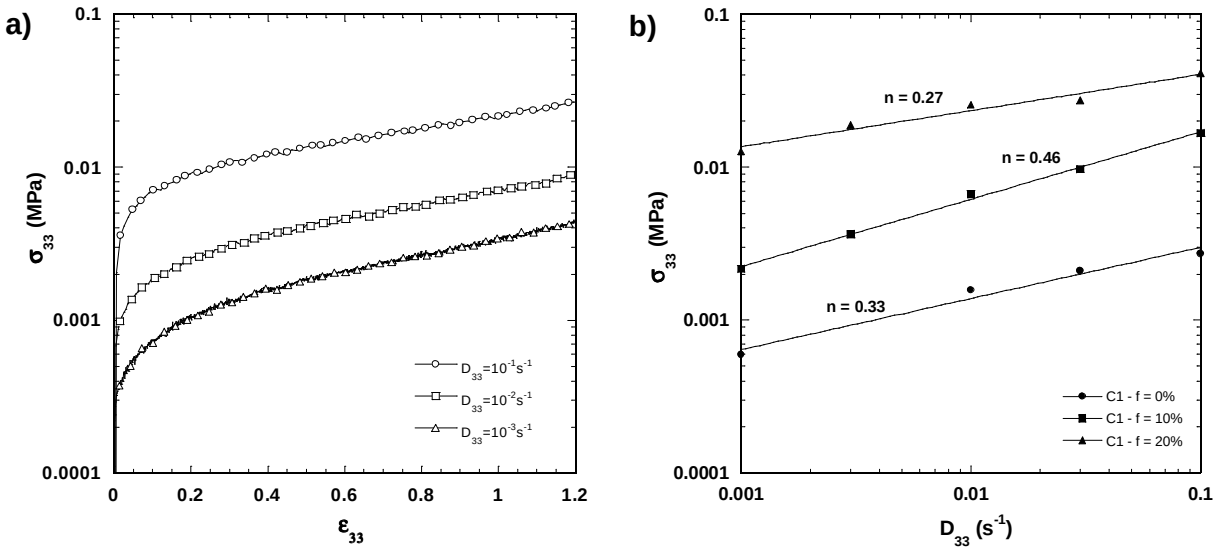


FIG. 2.5 – (a) Stress-strain curves showing the influence of the axial strain rate D_{33} on the axial stress σ_{33} ($C_1, f = 10\%$). (b) Evolution of σ_{33} at a given axial strain $\varepsilon_{33} = 0.7$ as a function of D_{33}, for different contents of fibres (C_1). Straigth represents power laws used to fit the experimental data (marks).

The figure 2.5a proves that BMC materials exhibit a pronounced viscous behaviour. In order to better illustrate this, the evolution of the axial stress σ_{33} with the axial strain rate D_{33} for a given axial strain ε_{33} chosen equal to 0.7 is reported in figure 2.5b for all tested fibre fractions. Symbols represent the experimental points whereas the lines represent the power-laws used to fit the experimental data :

$$\sigma_{33} = \eta_s(\varepsilon_{33}, f) D_{33}^{n(\varepsilon_{33},f)}, \tag{2.15}$$

where η_s is the consistency and n the strain rate sensitivity. Both parameters are functions of the imposed axial strain ε_{33} and the fibre fraction f. Their evolution is given respectively

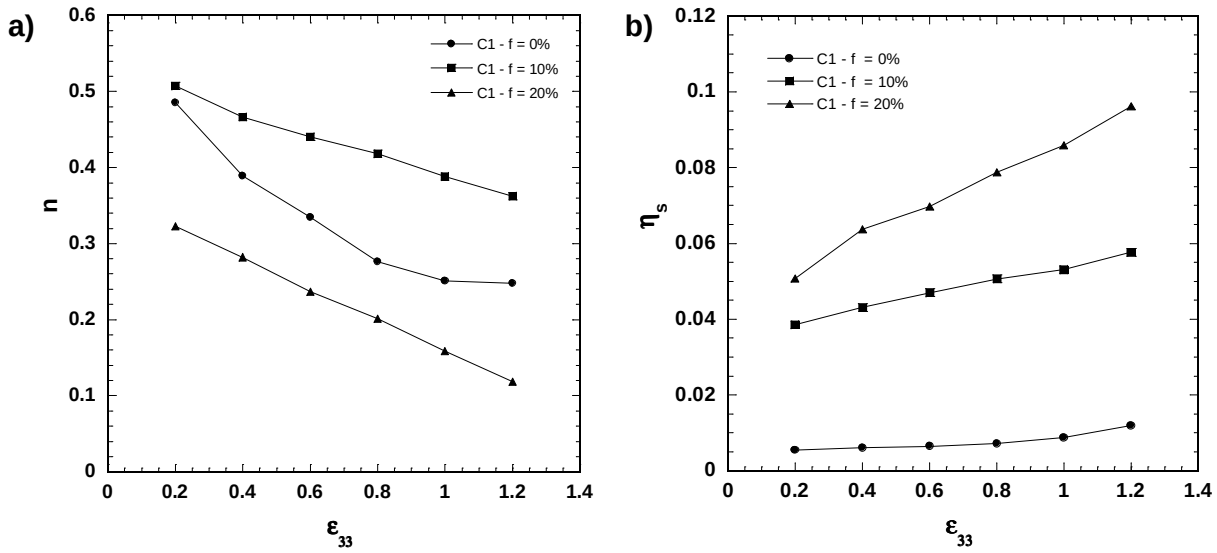


FIG. 2.6 – Evolution of the power-law exponent n (a) and the consistency η_s (b) of the fitted power laws as function of the considered axial strain ε_{33} and for various fibre content (C_1).

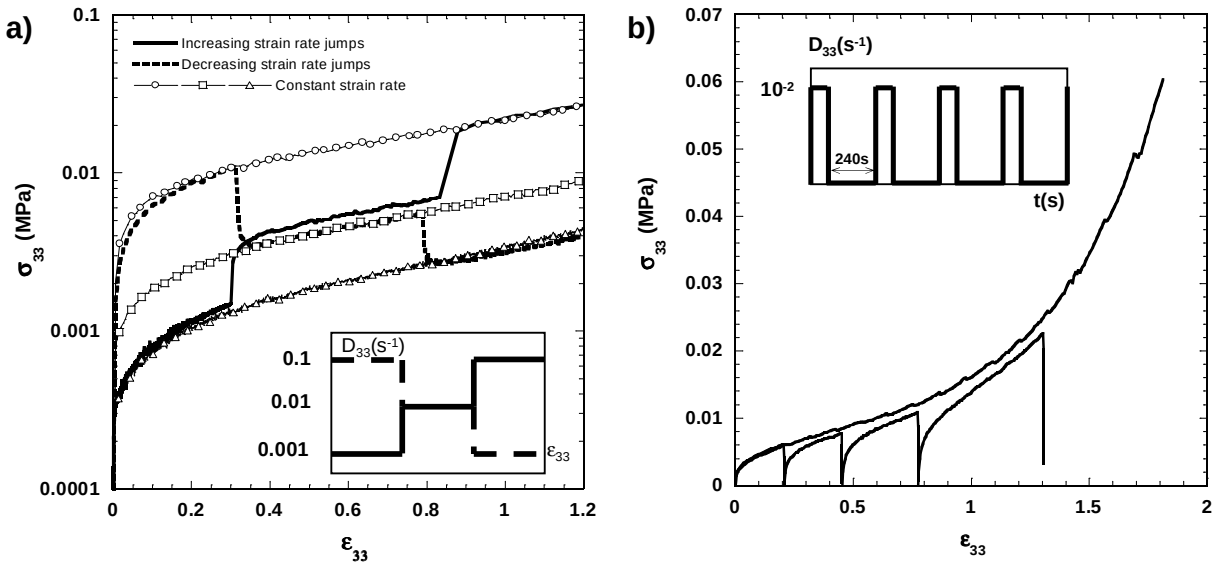


FIG. 2.7 – Influence of the loading path on stress-strain curves (C_1, $f = 10\%$).

in figures 2.6(a-b) as a function of the strain ε_{33} for all tested fibre fractions $f = 0\%, 10\%$ and 20%. One has to notice the pronounced shear thinning behaviour of BMC materials as $0.1 < n < 0.6$, and the significant decrease of this parameter with increasing ε_{33}. On the contrary, the consistency slightly increases with ε_{33}.

2.4.2 Influence of the loading path

The influence of the loading path on the BMC rheology is depicted in figure 2.7a, where the evolution of σ_{33} with ε_{33} is depicted in cases where the strain rate D_{33} is increased (resp. decreased) from 10^{-3} s^{-1} to 10^{-1} s^{-1} (resp. 10^{-1} s^{-1} to 10^{-3} s^{-1}) as well as in cases of constant strain rates loading path. As shown in these figures, when a transition occurs between two imposed values of D_{33}, curves exhibit rather short transient regimes and reach rapidly the previously curves obtained at constant strain rates. Similar observations are made when crenellated profiles are imposed for D_{33} as it can be observed in figure 2.7b. Morever, one can notice that during the 240 s relaxations, stress levels fall down to zero, except for the last relaxation, for which a small residual stress is recorded.

2.4.3 Influence of the mass fraction of fibres

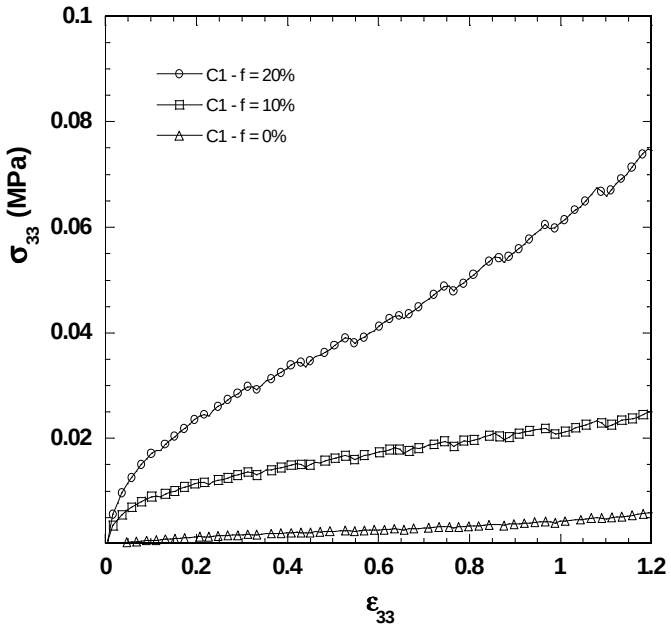


FIG. 2.8 – Influence of the fibre content on stress-strain curves ($C_1, D_{33} = 10^{-1}s^{-1}$).

Figure 2.8 collects three stress-strain curves obtained when deforming at $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1} BMC samples having three different fibre mass fractions. A tremendous increase of the stress level is recorded with the fibre volume fraction. For instance at a strain $\varepsilon_{33} = 1.2$, the axial stress measured for BMC materials with $f = 20\%$ is 35 times higher than for BMC materials without fibres. This can be correlated to the observed increases of the consistency previously described in figure 2.5b. Please note that similar tendencies were previously observed for quite similar materials such as SMC (Dumont et al. 2003) or model transparent fibre-bundle suspensions (Dumont et al. 2007b).

2.4.4 Influence of the polydispersity of the filler

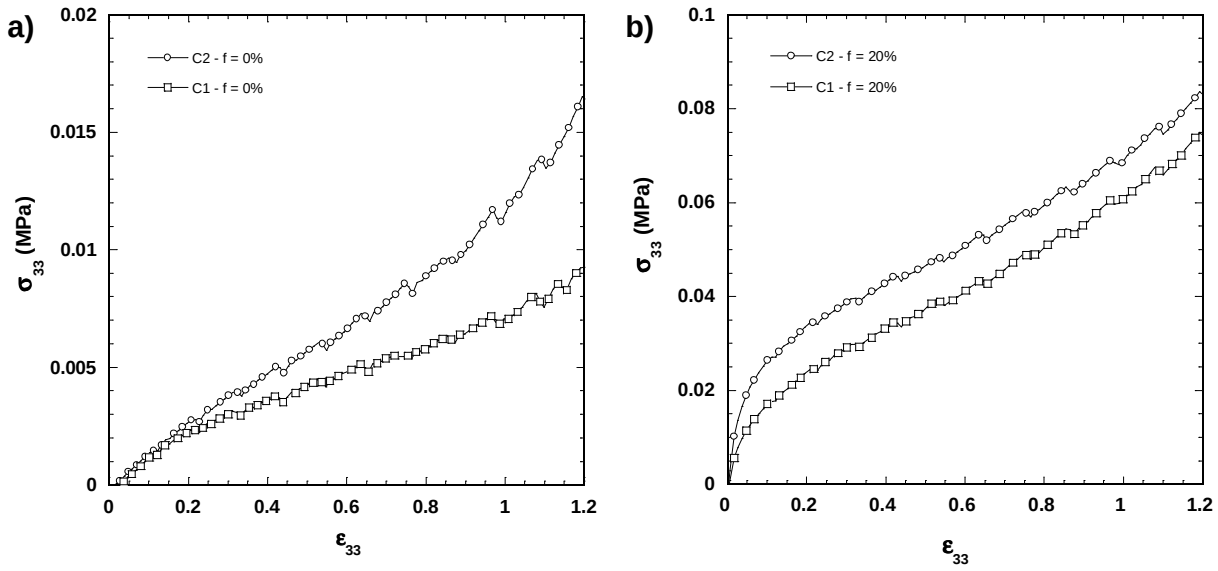


FIG. 2.9 – Influence of the polydispersity of the Al_2O_3 filler on stress-strain curves ($D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}) : without fibres, $f = 0\%$ (a), with fibres, $f = 20\%$ (b).

The influence of the types of fillers C_1 and C_2 on stress-strain curves was investigated in cases of BMC's without fibres (figure 2.9a) and with a fibre content $f = 20\%$ (figure 2.9b). As expected (Cousot 1999), figure 2.9a shows that stress levels are lower for the wider particles distribution, i.e. for C_1. What is here important to notice is that this trend remains preserved when a significant amount of fibres is added to BMC's and stress levels are considerably increased, as it can be observed in figure 2.9b.

2.5 Discussion

Experimental results that have been obtained in this work bring up the following comments, valid for the two types of mineral fillers and within the investigated fibre content, strain rate and strain ranges :

– Whatever the fibre content, type of mineral fillers, strain and strain rates, the considered concentrated suspensions exhibit a pronounced and dominant viscous behaviour. Consequently, following the classification proposed by Cousot & Ancey (1999), this suggests that during the flow of the considered suspensions, local deformation mechanisms, i.e. relative motions between solid particles (Al_2O_3 particles + glass fibres), are mainly ruled by viscous lubrication forces induced by polymers used in the paste formulation.

– The compression viscosity $\eta_{33} = \sigma_{33}/D_{33}$ is non-Newtonian, it is a power-law function of the axial strain rates within the investigated strain rates range. The power-law exponent n decreases with the imposed strain, whereas the consistency η_s increases. Such a non-Newtonian behaviour may be ascribed to the configurations of mineral particles and fibres (spatial distributions or mineral particles and glass fibres + orientation of fibres), which evolve with the imposed strain rates and strains.

– Some elastic effects have also been observed during strain rate jumps. This may be correlated with the elasticity of the polymers contained in the matrix, but also to the elasticity of the fibres that may be subjected to possible bending during flow.

From these experimental observations, a very simple 1D and non-linear macroscopic viscoelastic model is proposed to reproduce phenomenologically experimental trends. It is clear that more sophisticated rheological models that would account, by using well chosen internal variables, for the evolution of particles' distribution and orientation would be much more appropriate. However, in order to build them and identify their constitutive parameters, further dedicated experiments and a deeper analysis of the evolving microstructures of the suspensions would be required. The preliminary experiments presented here are not sufficient to reach this goal. Thus, the total strain rate D_{33} (resp. the strain ε_{33}) is split into two contributions, i.e. an elastic one D^e_{33} (resp. ε^e_{33}) and a purely viscous one D^v_{33} (resp. ε^v_{33}) :

$$D_{33} = D^e_{33} + D^v_{33}, \quad \varepsilon_{33} = \varepsilon^e_{33} + \varepsilon^v_{33}, \tag{2.16}$$

The viscous strain rate D^v_{33} is linked with the the total axial stress σ_{33} by the following constitutive equation :

$$\sigma_{33} = \eta^p_{33}(1 + \alpha f^2)(D^v_{33})^n D^v_{33} \mathrm{e}^{k\varepsilon^v_{33}} \tag{2.17}$$

In the above equation, η_p is closely linked with the consistency of the paste without fibre at low strains. The observed strain hardening is accounted by the exponential function involving the coefficient k. Based on results obtained with rather close polymer composites (Dumont et al. 2003, 2007b), a quadratic evolution of stress levels is assumed, involving the coefficient α. The elastic strain ε^e_{33} is linked with σ_{33} by the following relation :

$$\sigma_{33} = E_p(1 + \beta f)\varepsilon^e_{33} \tag{2.18}$$

where E_p is the elastic modulus of the paste without fibre and β is a constant. Hence, the incremental form of the model reads :

$$D_{33} = \frac{\dot{\sigma}_{33}}{E_p(1+\beta f)} + \left(\frac{\sigma_{33}}{\eta_p(1+\alpha f^2)\mathrm{e}^{k\varepsilon^v_{33}}} \right)^{\frac{1}{n}}. \tag{2.19}$$

Constitutive parameters $\eta_p, \alpha, n, k, E_p$ and β, involved in the above equations have been set constant and fitted on experimental results. They are respectively equal to 0.004 MPa s, 400, 0.4, 1, 0.01 MPa and 100. As shown in figure 2.10, the model permits a rather good description of experimental trends.

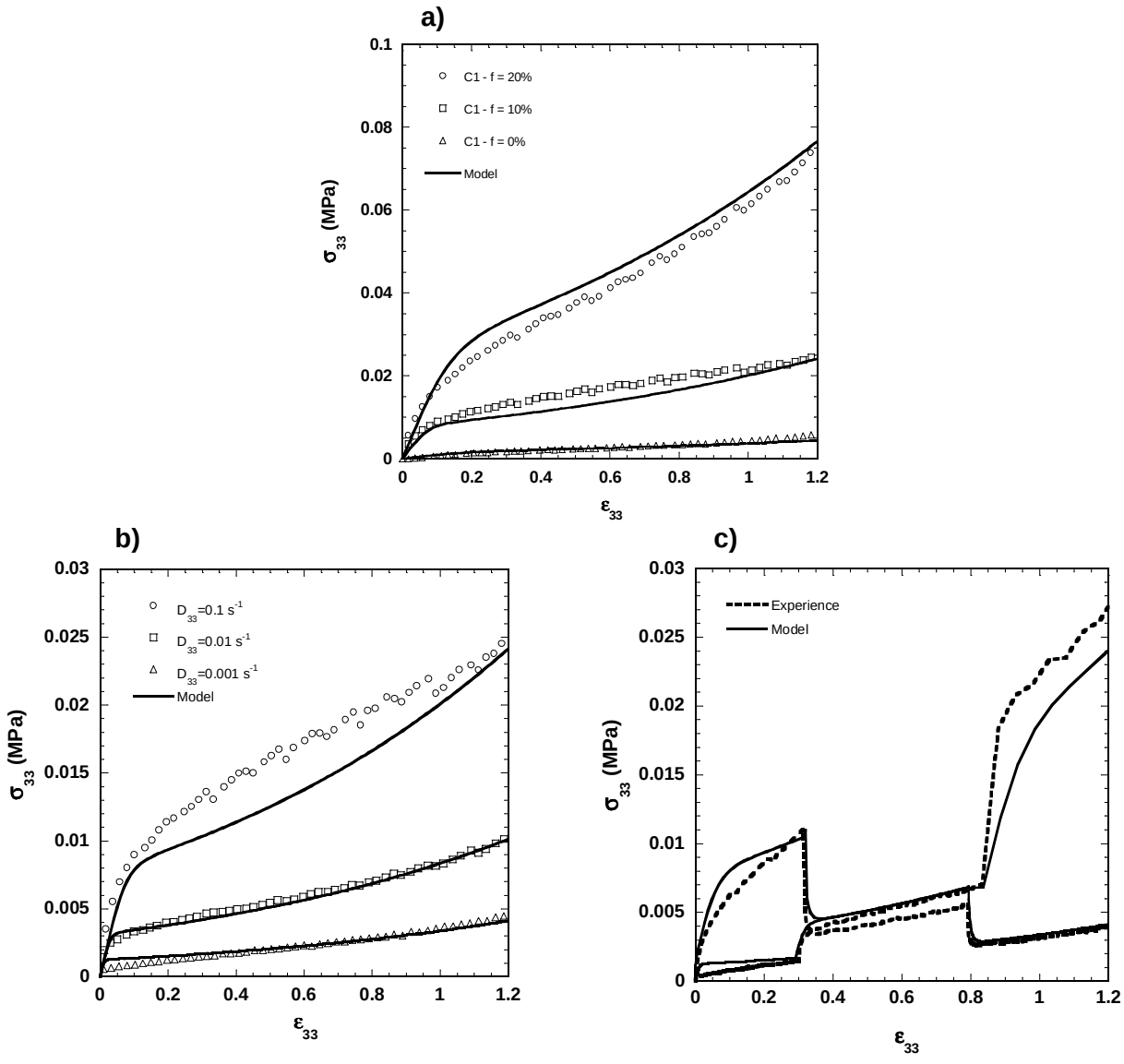


FIG. 2.10 – Comparison between model predictions and experimental results (C_1), at various fibre content ($D_{33} = 10^{-1}\mathrm{s}^{-1}$) (a), at various constant (b) or variable (c) axial strain rates ($f = 10\%$).

2.6 Conclusion

BMC's can be seen as a granular suspensions of mineral fillers embedded in a polymer matrix, which is reinforced with glass fibres. Their rheology was here studied by performing a preliminary set of homogeneous simple compression experiments. The following points summarise the main experimental results :

- To account for friction effects due to the thin layers of silicone grease sheared between the compression plateaus and the samples, a correction of recorded stress levels was proposed, requiring few assumptions concerning the BMC's rheological behaviour.

- The last one exhibits a pronounced viscous behaviour : it is mainly ruled by viscous lubrication efforts arising at the local scale between touching or almost touching particles (mineral fillers and glass fibres).

- Adding fibres to the pasty matrix significantly increase the viscosity of BMC's.

- A larger distribution of the Al_2O_3 particles' size tends to diminish the viscosity of BMC without fibres. This trend is still preserved when adding 20% glass fibres within the paste.

- The evolution of the spatial distribution and orientation of these particles induce a complex non-Newtonian behaviour. To better understand it, further experiments combined with microstructure observations are needed.

Lastly, in order to build 3D rheological models that could be implemented in injection moulding softwares, BMC's samples should be subjected to other types of mechanical loading, such as plane strain compression and simple shear. This work is planned.

2.7 Influence de la température sur la rhéologie des BMC

2.7.1 Conditions expérimentales

Dans cette partie, nous présentons des résultats d'essais de rhéologie en compression simple réalisés à différentes températures constantes, T=23°C, 30°C, 40°C, 50°C et 60°C, sur un BMC ayant un taux de fibres f= 20% et comportant la charge C_2 décrite précédemment. Une seule vitesse de déformation axiale D_{33}= 10^{-1} s^{-1} et un seul diamètre initial D_0=110 mm ont été utilisés pour ces tests. Préalablement à ces essais, le comportement rhéologique de la graisse silicone servant à lubrifier les faces des échantillons en contact avec les parois du moule a été étudié en fonction des températures d'essais choisies.

2.7.2 Effet de la température sur le comportement de la graisse silicone

Le comportement rhéologique de la graisse silicone (ALSI) a été étudié sur un rhéomètre de type Cône-plan permettant d'imposer un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ allant de 0 à 600 s^{-1} ainsi que des températures d'essais variant de T = 23 à 80°C. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 2.11 suivante où l'on a donné, respectivement, l'évolution de la contrainte de cisaillement τ et de la viscosité en cisaillement η de cette graisse en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les différentes températures T testées (voir, respectivement, les figures 2.11a et 2.11b).

D'une part, ces figures montrent que le comportement rhéologique de cette graisse peut quasiment être considéré comme linéaire sur toute la gamme de températures testées.

D'autre part, elles permettent d'estimer l'effet de la température sur la «fluidification» de cette graisse. Cette estimation réalisée nous permet d'appliquer une correction sur le coefficient de frottement λ, déterminé dans la partie précédente à température ambiante. Les nouveaux coefficients calculés (voir tableau 2.1) sont utilisés ici pour corriger les mesures de contraintes axiales présentées dans la suite.

2.7.3 Effet de la température sur le comportement en compression simple du BMC

La figure 2.12a représente l'évolution de la contrainte axiale σ_{33} en fonction de déformation axiale ε_{33} pour les différentes températures testées. Ces résultats montrent que l'augmentation de la température diminue de façon très sensible les niveaux de contraintes atteints au cours des essais.

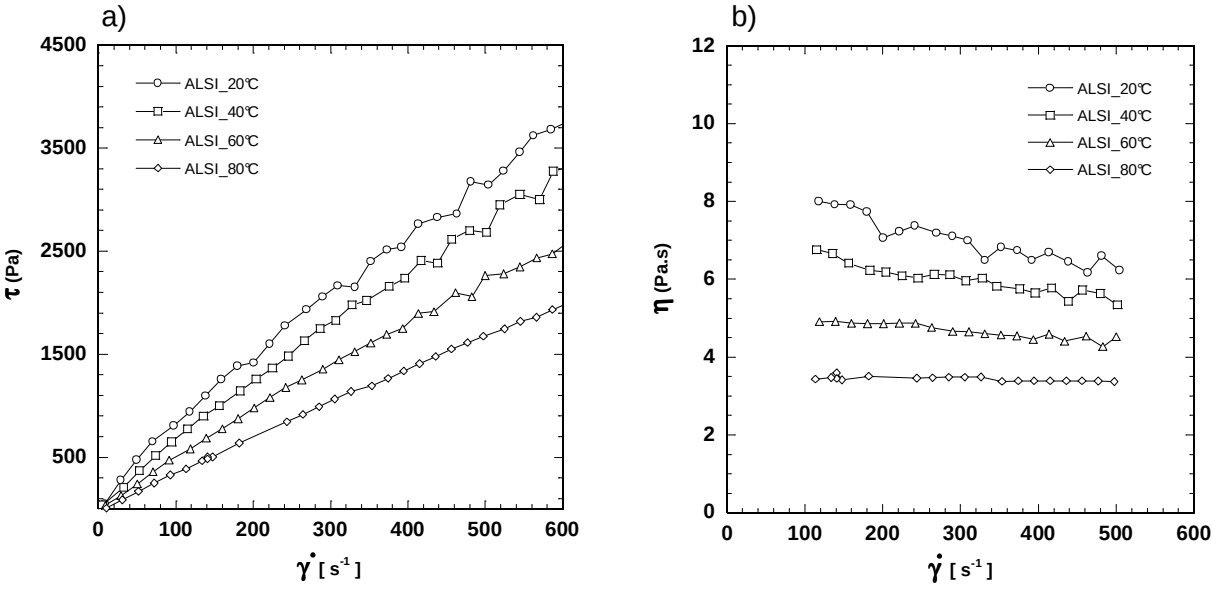


FIG. 2.11 – Evolution de la contrainte de cisaillement τ (a) et de la viscosité en cisaillement η (b) en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ de la graisse silicone.

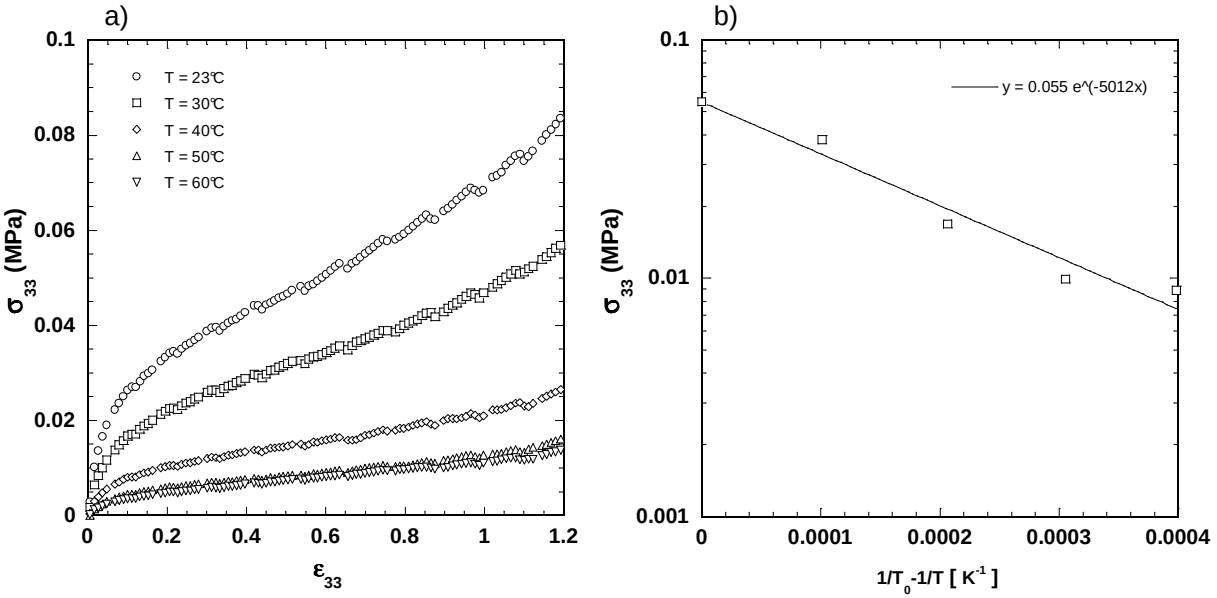


FIG. 2.12 – Evolution de la contrainte de compression σ_{33} en fonction de la déformation logarithmique ε_{33} pour différentes températures (a), évolution de la contrainte de compression σ_{33} en fonction de la température (b), (BMC C_2, $f = 20\%$, D_{33}=10^{-1} s^{-1}).

Sur la figure 2.12b on a représenté l'évolution de la contrainte σ_{33} en fonction de la température d'essais et pour une déformation axiale $\varepsilon_{33} = 0.7$. Ces résultats montrent que la contrainte axiale σ_{33} suit une loi de type Arrhenius :

$$\sigma_{33}(T) = \sigma_{33}(T_0) \exp\left\{ -b(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})\right\} \tag{2.20}$$

où b= 5012 K et où $\sigma_{33}(T_0)$= 0.055 MPa à $\varepsilon_{33} = 0.7$ est la contrainte de compression axiale à la température de référence $T_0 = 296$ K.

2.7.4 Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle

Au vu de ces résultats, le modèle rhéologique proposé précédemment a été modifié afin de prendre en compte l'influence de la température. Il prend maintenant la forme suivante :

$$D_{33} = \frac{\dot{\sigma}_{33}}{E_p(1+\beta f)\exp\left[-b'\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]} + \left(\frac{\sigma_{33}}{\eta_p(1+\alpha f^2)\exp(K\varepsilon_{33}^v)exp\left[-b\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]}\right)^{\frac{1}{n}}. \tag{2.21}$$

ou sous forme simplifiée :

$$D_{33} = \frac{\dot{\sigma}_{33}}{E(T,f)} + \left(\frac{\sigma_{33}}{\eta_{BMC}(T,f)\exp(K\varepsilon_{33}^v)}\right)^{\frac{1}{n}}. \tag{2.22}$$

L'évolution des paramètres E et η_{BMC} est donnée respectivement sur les figures 2.13a et 2.13b.

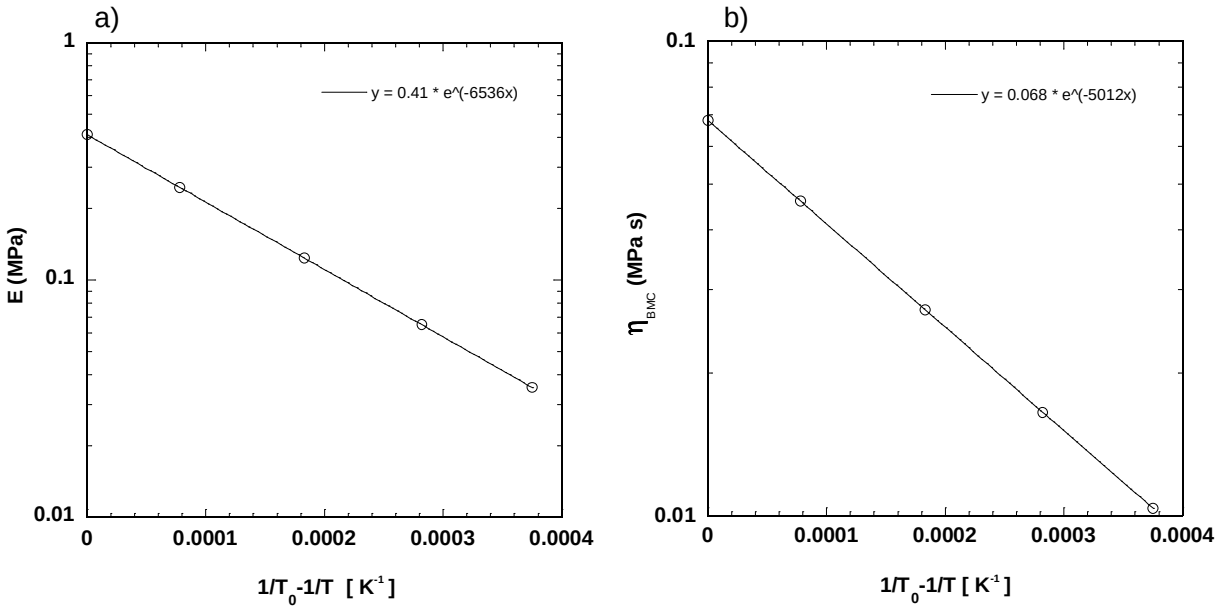


FIG. 2.13 – Evolution du module élastique E (a) et de la viscosité η_{BMC} du modèle viscoélastique non-linéaire en fonction de la température T pour le BMC C_2 ($f = 20\%$).

Le tableau 2.1 complète les données du modèle. Notons enfin que les paramètres b, b' et $\beta(C_2)$ sont respectivement égaux à 5012 K, 6536 K et 200.

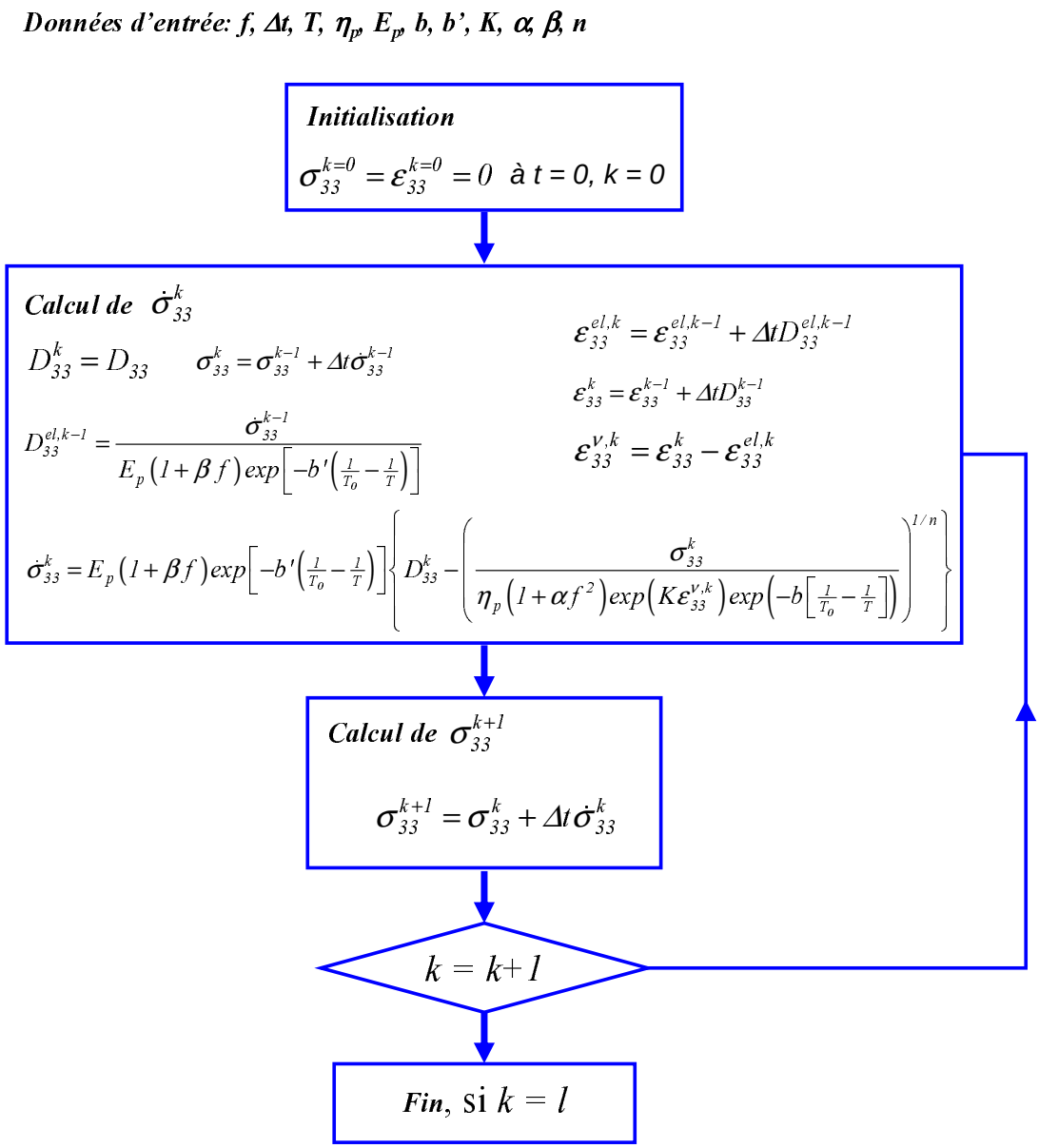


FIG. 2.14 – Algorithme d'intégration du modèle viscoélastique non-linéaire.

La figure 2.14 donne par ailleurs l'algorithme permettant l'intégration en temps du modèle viscoélastique proposé. Enfin la figure 2.15 confronte les prévisions du modèle avec les observations expérimentales et montre une assez bonne adéquation entre ces deux données.

T(K)	E (MPa)	λ (N s mm^3)	K	η_{BMC} (MPa s)
296	0.41	2 10^{-3}	1.2	0.068
303	0.25	1.85 10^{-3}	1.25	0.046
313	0.12	1.5 10^{-3}	1.3	0.027
323	0.064	1.3 10^{-3}	1.35	0.016
333	0.035	1.1 10^{-3}	1.4	0.01

TAB. 2.1 – Paramètres du modèle

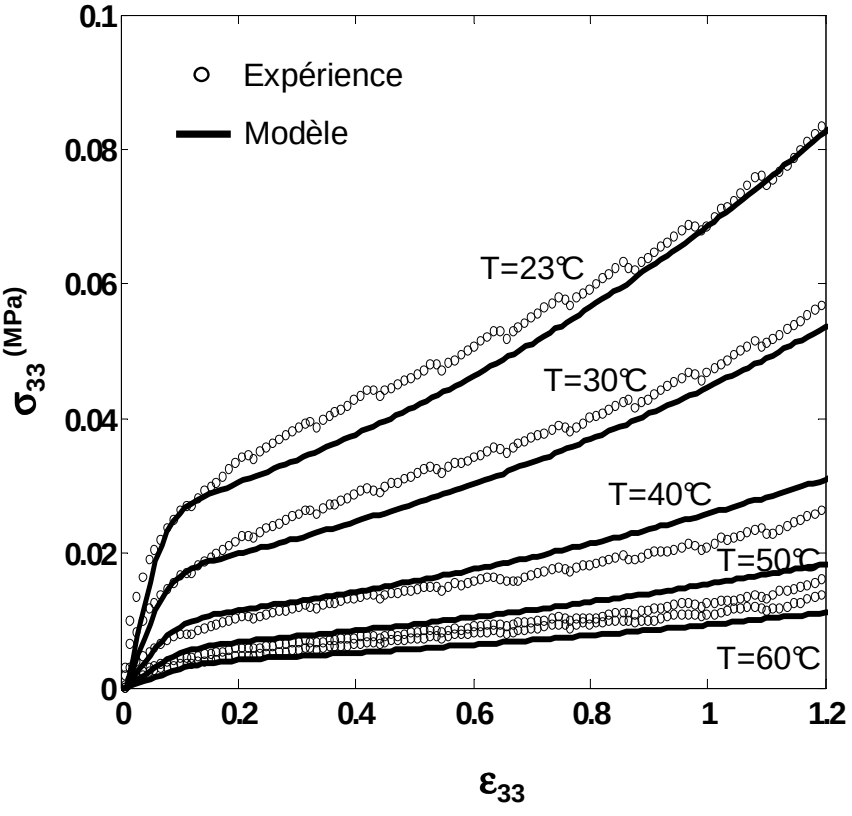


FIG. 2.15 – Comparaison des résultats expérimentaux et des prévisions du modèle pour différentes températures $T = 23, 30, 40, 50, 60°$C (BMC C_2, $f = 20\%$, D_{33}=10^{-1}s^{-1}).

Chapitre 3

Comportement rhéologique des BMC en compression de déformation plane

Sommaire

3.1 Introduction 56

3.2 Matériaux et dispositif d'essais 56

3.2.1 Matériaux 56

3.2.2 Dispositif d'essais 57

3.3 Protocole expérimental 57

3.4 Comparaison du comportement rhéologique de l'ancien et du nouveau BMC en compression simple 59

3.5 Analyse des essais de compression en déformation plane . 59

3.5.1 Allure typique des courbes obtenues 59

3.5.2 Cinématique de l'écoulement 60

3.5.3 Détermination de l'échelle à laquelle la déformation est homogène 62

3.5.4 Influence de la longueur de l'échantillon 63

3.5.5 Correction des courbes de compression en déformation plane 64

3.6 Résultats expérimentaux 69

3.6.1 Influence de la vitesse de déformation 69

3.6.2 Rapport des contraintes axiale et latérale 71

3.7 Modèle tensoriel de comportement des BMC 72

3.7.1 Formulation 72

3.7.2 Détermination des paramètres du modèle 74

3.1 Introduction

Nous venons de voir dans le chapitre précédent que la rhéologie des BMC sous sollicitations de compression simple pouvait être vue comme celle d'une suspension de fibres concentrées présentant un comportement viscoélastique non-linéaire, c'est-à-dire un comportement extrêmement complexe. L'approche mise en œuvre pour aboutir à ce résultat est rendue originale par la cinématique homogène utilisée pour les essais, la méthode de dépouillement, qui prend en compte l'influence du lubrifiant entre le moule et l'échantillon, et la large panel de paramètres testés.

L'objet de ce chapitre est de reprendre et de développer cette approche dans le cadre de la réalisation d'essais de compression en déformation plane sur les BMC. Notre intention est de proposer à la fin de ce chapitre un modèle tensoriel 3D du comportement rhéologique des BMC facilement implantable dans un code de simulation numérique.

Ici, notre idée n'est pas de rendre compte intégralement de la complexité du comportement rhéologique des BMC (les effets élastiques ne seront ainsi pas incorporés dans le modèle), mais plutôt d'asseoir l'élaboration de ce modèle sur une large base de données expérimentales obtenues avec deux cinématiques d'essais (de compression simple et de compression en déformation plane) et aussi de mettre en évidence d'éventuels effets d'anisotropie.

Dans la suite, nous présentons les BMC utilisés pour réaliser ces essais, ainsi que le rhéomètre original utilisé, qui a la particularité de permettre un suivi in situ des écoulements. Les mesures effectuées sur les BMC sont interprétées de manière à identifier les paramètres d'un modèle rhéologique tensoriel, écrit sous forme intrinsèque. Enfin, les prévisions de ce modèle sont comparées aux résultats expérimentaux pour les deux types de cinématiques testées.

3.2 Matériaux et dispositif d'essais

3.2.1 Matériaux

Le BMC utilisé dans ce chapitre a été élaboré suivant le même procédé que celui vu dans le chapitre 2 (voir le détail dans le paragraphe 2.2)[1]. Ce BMC comporte, en masse, 20% de fibres de verre, 60% de charges d'alumine (Al_2O_3) et 20% de polyester. Comme

[1]Notons toutefois qu'un intervalle de deux années s'est écoulé entre les expériences décrites au chapitre précédent et celles du présent chapitre. Les industriels transformant ces matériaux ont depuis longtemps constaté une variabilité des propriétés rhéologiques de ces matériaux. Ce point assez particulier est aujourd'hui examiné dans le cadre des travaux de thèse de O. Guiraud au laboratoire Sols-Solides-Structures-Risques depuis octobre 2007.

précédemment, ce BMC a été également récupéré en sortie de buse de vis d'injection[2].

3.2.2 Dispositif d'essais

Les essais présentés dans ce chapitre ont été effectués grâce à un rhéomètre spécial dont la mise au point s'est achevée au cours de la thèse de J.P. Vassal (2007) pour étudier la rhéologie de suspensions de fibres concentrées modèles (figure 3.1a). Ce rhéomètre est installé sur une presse mécanique MTS d'une capacité de 100 kN, (figure 3.1b) dont la vitesse de déplacement maximale de la traverse est de 1000 mm/min.

Le rhéomètre est composé de deux parties décrites ci-dessous.

1. Une partie inférieure fixée au bâti de la presse, elle-même composée d'un ensemble comportant un plateau de compression en verre supporté par une grille en acier relié par l'intermédiaire d'un cadre à un support formé de deux demi-tubes sur lequel une caméra numérique, montée sur glissière, peut coulisser. Notons qu'un des grands intérêts de ce dispositif est donné par ce plateau de compression transparent et cette caméra qui rendent possible une observation in situ des déformations des échantillons.
2. Une partie supérieure mobile, raccordée à la traverse de la presse. Sur cette partie, deux types de sabots de compression peuvent être installés selon la cinématique recherchée d'essais de compression simple ou de compression en déformation plane.

Quelle que soit la cinématique choisie, la force axiale F_3 exercée par la matière sur le sabot de compression est mesurée en cours d'essai. Dans le cas de la compression en canal, il est également possible de mesurer la force latérale F_2 exercée par la matière sur une des parois du canal. Pour cela, il a fallu rendre mobile cette paroi en la montant sur une glissière et en intercalant entre elle et une butée deux capteurs de force ayant une capacité maximale de 2500 N.

3.3 Protocole expérimental

Dans un premier temps, des essais de compression simple ont été réalisés sur des échantillons cylindriques d'une hauteur initiale h_0 de 25 mm et d'un diamètre initial D_0 de 70 mm à température ambiante ($T = 296$ K). Une procédure d'essais identique à celle décrite au chapitre précédent, c'est-à-dire précompaction des échantillons dans un moule oedométrique, lubrification des faces des échantillons et des plateaux de compression en contact

[2]Ceci est très important, car le passage dans la vis d'injection induit un fractionnement extrêmement fort des fibres renforçant le BMC ; notre but étant la description du remplissage du moule.

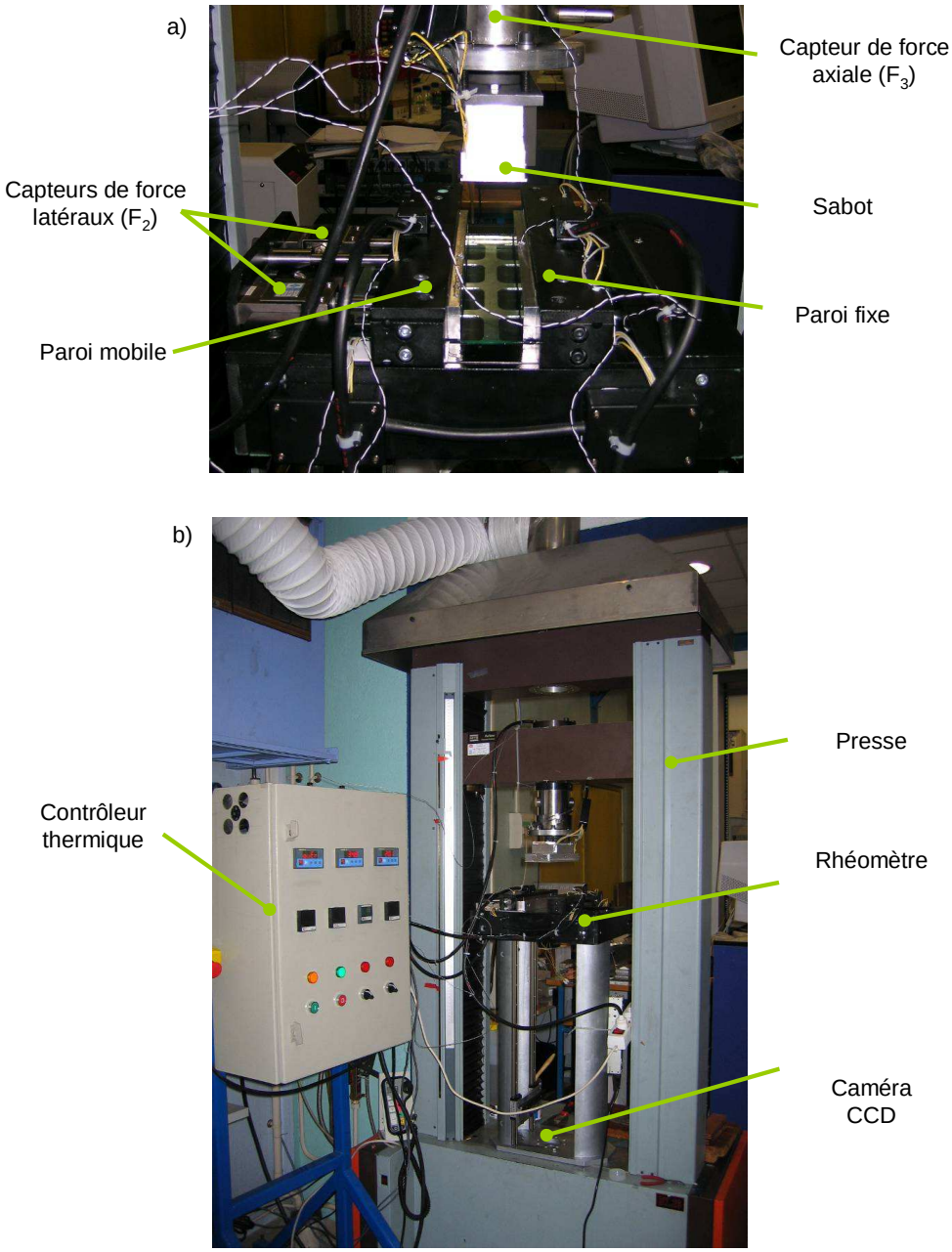


FIG. 3.1 – (a) Vue de détail du canal du rhéomètre. (b) Vue d'ensemble du rhéomètre monté sur la presse de compression.

avec une fine couche de graisse silicone, a été suivie. Enfin, une vitesse de déformation axiale D_{33}=10^{-1} s^{-1} a été choisie.

Une large série d'essais de compression en canal a ensuite été réalisée à température ambiante (T=296 K) et des vitesses de déformation axiale D_{33} constantes de 10^{-3}, 10^{-2} et 10^{-1} s^{-1}. Deux tailles d'échantillons parallélépipédiques de longueur L_0, de largeur l_0 et de hauteur h_0 initiales ont été choisies : $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 80 \times 20$ mm^3 et

$80 \times 160 \times 20$ mm^3. La procédure de préparation des échantillons est similaire à celle suivie pour les essais de compression simple. Au cours de ces essais, différents paramètres ont été enregistrés tels que la hauteur courante h de l'échantillon, la force axiale F_3 et la force latérale F_2. A partir de ces paramètres et moyennant une hypothèse d'incompressibilité du BMC, nous pouvons respectivement calculer la contrainte axiale moyenne, la contrainte latérale moyenne, la déformation logarithmique axiale et la vitesse de déformation axiale en utilisant les formules suivantes :

$$\overline{\sigma}_{33cp} = \frac{F_3 h}{l_0 L_0 h_0}; \qquad \overline{\sigma}_{22cp} = \frac{F_2}{L_0 h_0}; \qquad \varepsilon_{33} = \ln \frac{h}{h_0}; \qquad D_{33} = \frac{\dot{h}}{h}. \tag{3.1}$$

De plus, grâce au marquage préalable d'une grille sur les faces principales échantillons et à l'enregistrement d'images de la déformation des échantillons au cours des essais, la déformation longitudinale ($\varepsilon_{11} = \ln(L_c/L_i)$) a pu être calculée (où L_i est la longueur initiale d'un segment de direction $\underline{\boldsymbol{e}}_1$ pris sur une des faces principales de l'échantillon et L_c sa longueur courante).

3.4 Comparaison du comportement rhéologique de l'ancien et du nouveau BMC en compression simple

La figure 3.2 comporte deux courbes qui représentent respectivement les évolutions de la contrainte axiale moyenne $\overline{\sigma}_{33}$ en fonction de la déformation axiale ε_{33} obtenues pour des essais de compression simple à une vitesse de déformation axiale $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1} sur le nouveau BMC (celui utilisé dans ce chapitre) et l'ancien BMC (celui du chapitre précédent). Nous constatons une différence marquée entre le comportement de ces deux BMC, qui ont pourtant été élaborés en suivant un protocole de fabrication identique. La nature des charges, en particulier leur granulométrie, ainsi que le temps de stockage ont pu varier entre les deux lots de matière ce qui pourrait expliquer les différences observées.

3.5 Analyse des essais de compression en déformation plane

3.5.1 Allure typique des courbes obtenues

La figure 3.3 représente l'évolution des contraintes moyennes $\overline{\sigma}_{33cp}$ et $\overline{\sigma}_{22cp}$ en fonction de la déformation axiale ε_{33} pour trois essais réalisés à une vitesse de déformation identique $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1} et des dimensions initiales des échantillons $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 80 \times 20$ mm^3.

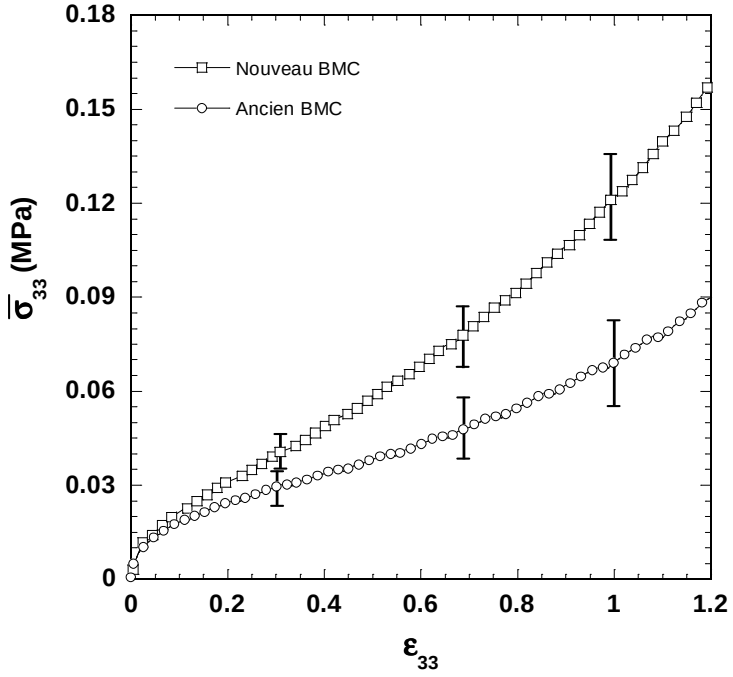


FIG. 3.2 – Comparaison des courbes de compression simple obtenues pour l'ancien et le nouveau BMC ($f = 20\%$, $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}, $D_0 = 70$ mm).

Nous observons que les niveaux de contraintes axiales $\overline{\sigma}_{33cp}$ sont plus élevés que ceux de contraintes latérales $\overline{\sigma}_{22cp}$ et d'autre part que ces contraintes augmentent fortement avec la déformation ε_{33}. Chaque essai a été effectué à deux ou trois reprises afin d'analyser la reproductibilité des expériences. La figure 3.4 montre deux essais effectués dans les mêmes conditions (dimensions initiales $80 \times 160 \times 20$ mm^3, $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}). On constate que la dispersion des résultats est relativement faible, inférieure à 10%. Ce résultat a par ailleurs été validé quelles que soient les vitesses de déformation testées et les dimensions initiales des échantillons.

3.5.2 Cinématique de l'écoulement

Les photographies de la figure 3.3 représentent l'évolution de l'aspect d'un échantillon à différentes déformations axiales ε_{33} : 0, 0.2, 0.4 et 0.6. L'échantillon initialement carré en vue de dessus devient rectangulaire au cours de l'essai. Notons que la grille marquée sur la surface de l'échantillon se déforme avec celui-ci : il n'y pas de zones où cette grille semblerait avoir collé aux parois du fond et du haut du canal. Ainsi, le marquage initialement au front d'écoulement est transporté au front tout au long de l'écoulement. Peu d'effet fontaine est par ailleurs observé dans le plan $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2)$ de l'échantillon (les lignes de la grille orientées selon $\underline{\boldsymbol{e}}_2$ restent droites). Ceci indique que le frottement avec les parois

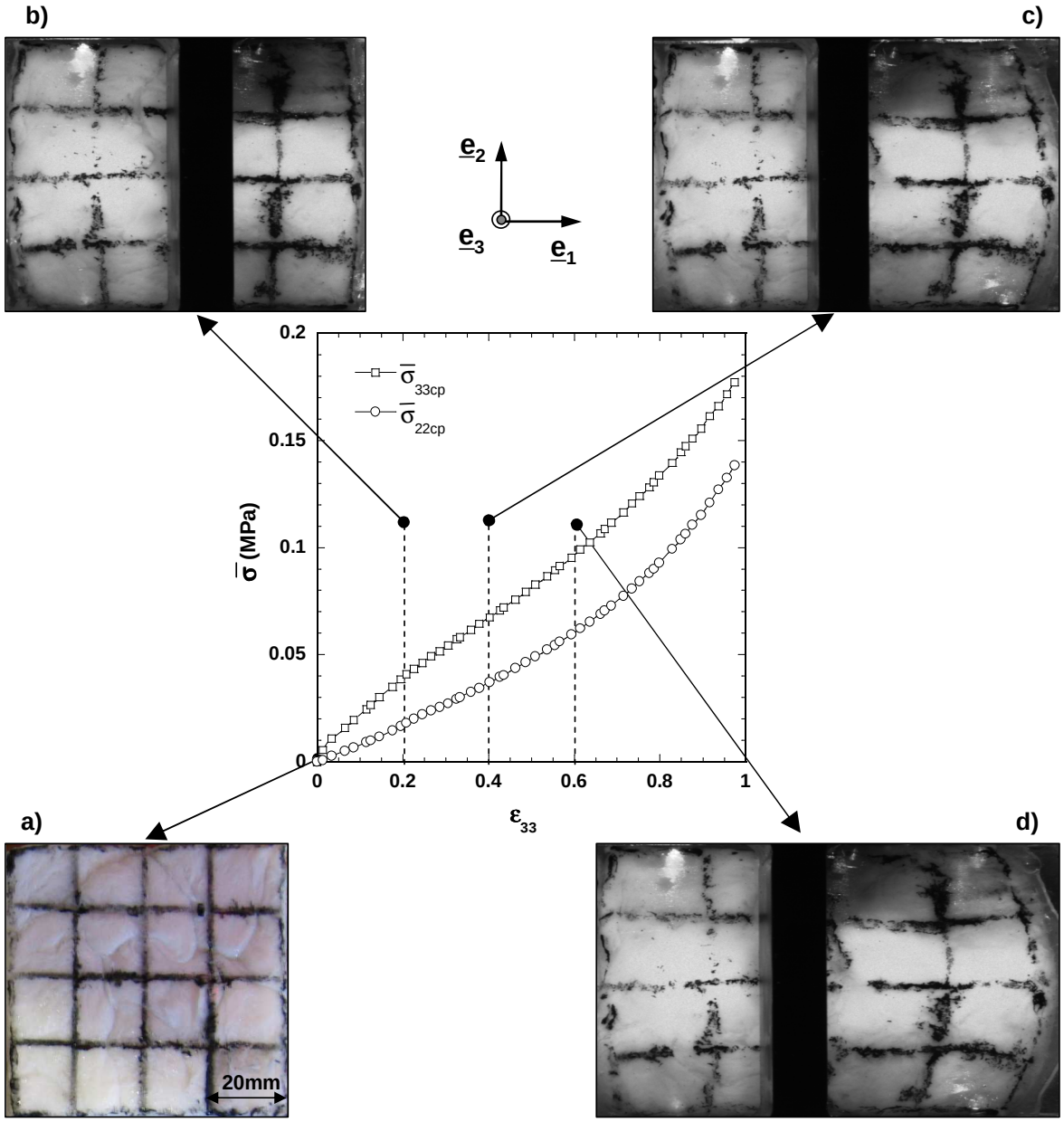


FIG. 3.3 – Aspect général d'un échantillon à différents stades de déformation et courbes contraintes-déformation, $\overline{\sigma}_{33cp} - \varepsilon_{33}$ et $\overline{\sigma}_{22cp} - \varepsilon_{33}$, associées ($f = 20\%$, $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}, $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 80 \times 20$ mm^3).

verticales du canal sont très faibles voire négligeables. De ces observations, nous pouvons considérer que les états de contrainte $\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}$, de déformation $\underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}}$ et de vitesse de déformation $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}$ sont globalement homogènes (au moins jusqu'à des niveaux de déformation axiale $\varepsilon_{33} = 0.6$), c'est-à-dire à l'échelle de l'échantillon. En notant $\underline{\boldsymbol{e}}_3$ la direction perpendiculaire au plan $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2)$ et en faisant l'hypothèse que le matériau est incompressible et orthotrope de révolution selon $\underline{e}_3$, les tenseurs de contrainte $\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}$, de déformation $\underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}}$ et de vitesse de

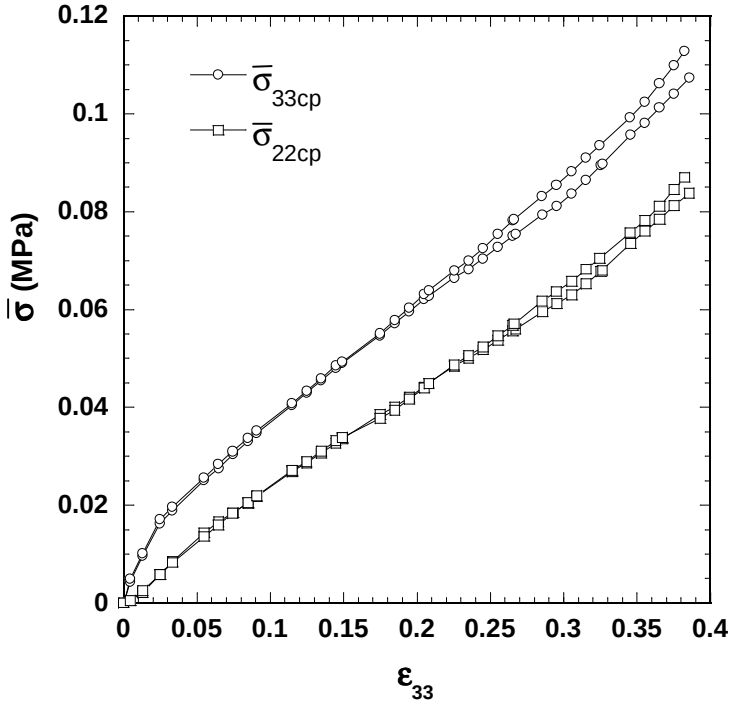


FIG. 3.4 – Reproductibilité des essais dans la compression en déformation plane sur l'échantillon $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 160 \times 20$ mm^3 pour $f = 20\%$, D_{33}=10^{-1} s^{-1}.

déformation $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}$ sont données respectivement dans les axes du repère cartésien de référence $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2, \underline{\boldsymbol{e}}_3)$ par :

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}} = \sigma_{22}\underline{\boldsymbol{e}}_2 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_2 + \sigma_{33}\underline{\boldsymbol{e}}_3 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_3, \tag{3.2}$$

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}} = -\varepsilon_{33}\underline{\boldsymbol{e}}_1 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_1 + \varepsilon_{33}\underline{\boldsymbol{e}}_3 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_3, \tag{3.3}$$

$$\underline{\underline{\boldsymbol{D}}} = -D_{33}\underline{\boldsymbol{e}}_1 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_1 + D_{33}\underline{\boldsymbol{e}}_3 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_3. \tag{3.4}$$

3.5.3 Détermination de l'échelle à laquelle la déformation est homogène

Le problème de l'homogénéité de la déformation a été montré globalement ci-dessus. Toutefois, il apparaît clairement que cet écoulement peut être localement très fortement hétérogène en raison par exemple de la rotation des fibres. Ce problème a été examiné de manière plus fine en calculant la déformation longitudinale ε_{11} de segments ayant des longueurs initiales, L_i, comprises entre 40 mm et 160 mm, pris en plusieurs endroits sur la

grille tracée à la surface de l'échantillon entre les configurations initiale et finale. La figure 3.5 reporte l'évolution de ε_{11} en fonction de la longueur L_i considérée. Nous constatons que plus la longueur initiale L_i est petite alors plus la dispersion sur ε_{11} est grande. Par contre quand on augmente L_i jusqu'à 160 mm, la dispersion de ε_{11} devient très faible. Ce résultat vient souligner que la déformation du BMC ne peut être considérée comme homogène que si la taille des échantillons est suffisamment importante par rapport à la taille des hétérogénéités du matériau. Il est similaire aux constatations faites par Le-Corre (2001) et Dumont et al. (2003) sur des SMC et à celles du chapitre 2. Ainsi, les dimensions minimales choisies pour les échantillons utilisés dans la suite sont de $80 \times 80 \times 20$ mm^3.

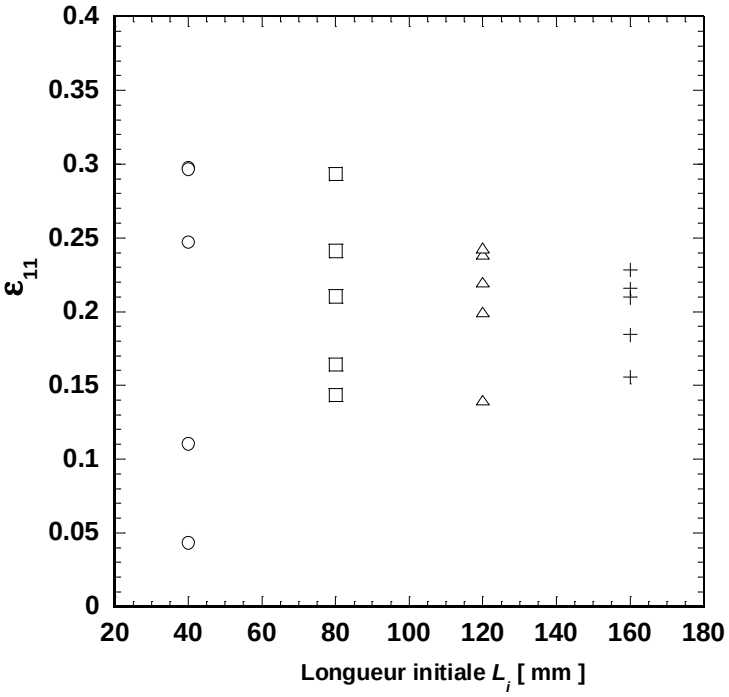


FIG. 3.5 – Evolution de la déformation longitudinale ε_{11} avec la longueur initiale du segment de mesure L_i.

3.5.4 Influence de la longueur de l'échantillon

Les figures 3.6a et b donnent respectivement les courbes contraintes-déformation $\overline{\sigma}_{33cp} - \varepsilon_{33}$ et $\overline{\sigma}_{22cp} - \varepsilon_{33}$ moyennées pour deux essais identiques à D_{33}=10^{-1} s^{-1} sur deux types d'échantillons dont les dimensions sont les suivantes : $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 80 \times 20$ mm^3 et $80 \times 160 \times 20$ mm^3 (c'est-à-dire que la longueur initiale des échantillons change). Cette figure montre clairement que les niveaux de contraintes moyennes $\overline{\sigma}_{33cp}$ et $\overline{\sigma}_{22cp}$ sont plus élevés lorsque la longueur initiale de l'échantillon est plus importante. Nous avons déjà observé ce phénomène au chapitre précédent où nous l'avions attribué à l'effet du cisaillement

de la graisse silicone utilisée comme lubrifiant au cours des essais (3.5.5). Ci-dessous, nous proposons une méthode de correction des courbes contraintes-déformation de compression en déformation plane afin d'éliminer cet artefact expérimental sur nos résultats.

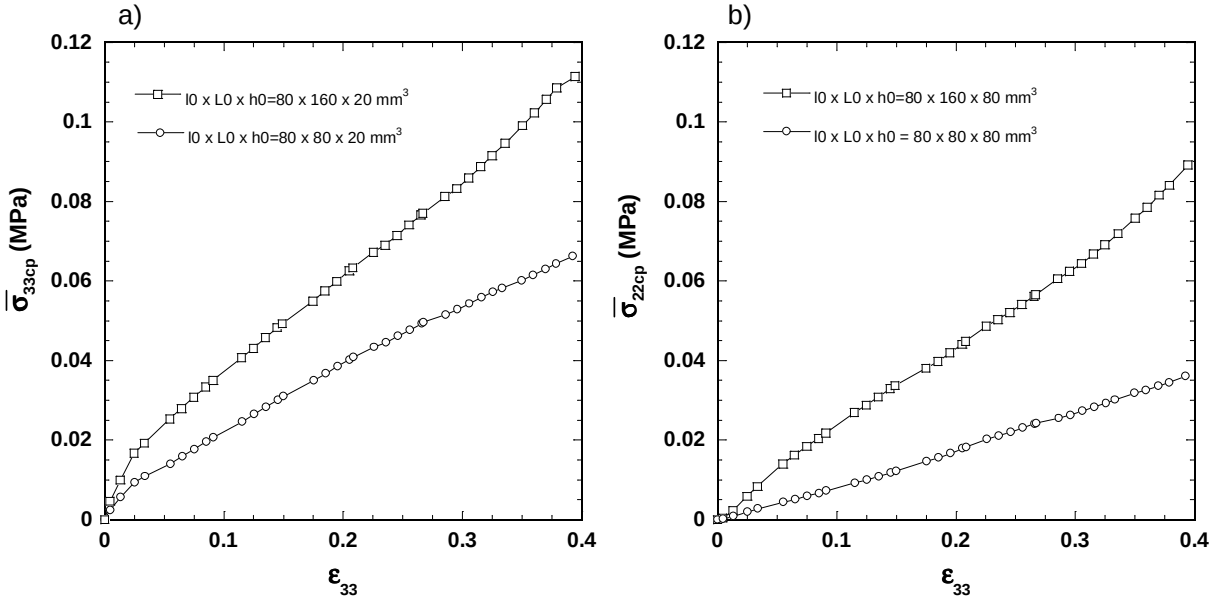


FIG. 3.6 – Evolution des contraintes axiale $\overline{\sigma}_{33cp}$ et latérales $\overline{\sigma}_{22cp}$ moyennes en fonction de la déformation logarithmique ε_{33} mesurées pour des échantillons ayant deux tailles initiales différentes $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 80 \times 20$ mm^3 et $80 \times 160 \times 20$ mm^3 ($f = 20\%$, $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}).

3.5.5 Correction des courbes de compression en déformation plane

Pour tenir compte des efforts pouvant être générés par le cisaillement de la fine couche de graisse silicone placée entre les BMC et les faces du moule, une correction est affectée aux courbes brutes. Les hypothèses suivantes sont tout d'abord adoptées : le BMC est vu comme un corps incompressible, monophasique, présentant au moins une orthotropie de révolution selon l'axe $\underline{\boldsymbol{e}}_3$ qui peut éventuellement évoluer en une orthotropie d'axes $\underline{\boldsymbol{e}}_1$, $\underline{\boldsymbol{e}}_2$, $\underline{\boldsymbol{e}}_3$ au cours de l'écoulement. On suppose également que le champ de vitesse de déformation $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}$ est homogène au cours de la déformation dans l'ensemble de l'échantillon bien que la graisse silicone exerce des contraintes de cisaillement sur les faces supérieures, inférieures et latérales de l'échantillon. Lorsqu'il s'écoule dans un canal, la vitesse $\underline{\boldsymbol{v}}$ d'un point matériel du BMC peut s'écrire en utilisant la forme suivante :

$$\underline{\boldsymbol{v}} = \frac{\dot{h}}{h}(x_3\underline{\boldsymbol{e}}_3 - x_1\underline{\boldsymbol{e}}_1), \tag{3.5}$$

où x_3 repère la position verticale du point considéré vue depuis le plan médian de l'échantillon rectangulaire.

Selon les hypothèses admises précédemment, le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}} = -p\underline{\underline{\boldsymbol{\delta}}} + T_{13}[\underline{\boldsymbol{e}}_1 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_3 + \underline{\boldsymbol{e}}_3 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_1] + T_{12}[\underline{\boldsymbol{e}}_1 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_2 + \underline{\boldsymbol{e}}_2 \otimes \underline{\boldsymbol{e}}_1] + \underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^{\nu}, \tag{3.6}$$

où p est le champ de pression, qui assure l'incompressibilité du matériau, $\underline{\underline{\boldsymbol{\delta}}}$ le tenseur identité et $\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^{\nu}$ le tenseur des contraintes visqueuses, homogène dans l'échantillon. Les contraintes tangentielles T_{12} et T_{13} (voir figure 3.7) représentent l'action de la graisse silicone cisaillée sur l'échantillon. Elles peuvent être vues comme des multiplicateurs de Lagrange ajoutés à la loi de comportement afin de respecter la condition cinématique imposée sur le champ de vitesse de déformation telle que $D_{12} = D_{13} = 0$ (Barone & Caulk 1986, Dumont et al. 2007a). On choisit les formes simples suivantes pour les contraintes tangentielles exercées sur les faces supérieures ($x_3 = h/2$) et inférieures ($x_3 = -h/2$) de l'échantillon :

$$T_{13}^{+}(h/2) = T_{13}^{-}(-h/2) = \lambda_{13}\frac{\dot{h}}{h}x_1. \tag{3.7}$$

On suppose, étant donné que $h_0 \ll L_0$, qu'il n'y a pas de frottement porté par $\underline{\boldsymbol{e}}_3$

$$T_{12}^{+}(l/2) = T_{12}^{-}(-l/2) = \lambda_{12}\frac{\dot{h}}{h}x_1, \tag{3.8}$$

où $\lambda_{12}, \lambda_{13}$ sont des coefficients de frottement à déterminer. Les contraintes T_{13}^{+} et T_{13}^{-} permettent de tenir compte des efforts surfaciques de frottement engendrés par le contact du matériau avec les parois supérieure (S_3^{+}, $x_3 = h/2$) et inférieure (S_3^{-}, $x_3 = -h/2$) du moule et T_{12}^{+} et T_{12}^{-} sont engendrés par le contact du matériau avec les parois gauche et droite (S_2^{+}, $x_2 = l_0/2$ *et* $S_2^{-}, x_2 = -l_0/2$), (voir figure 3.7).

La partie visqueuse du tenseur des contraintes $\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^{\nu}$ est supposée comme étant homogène dans l'ensemble de l'échantillon. Les équations décrivant la conservation de la quantité de mouvement s'écrivent sous la forme suivante quand elles sont exprimées dans le repère $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2, \underline{\boldsymbol{e}}_3)$:

$$\begin{cases} -p_{,1} + T_{13,3} + T_{12,2} = 0 \\ T_{12,1} - p_{,2} = 0 \\ T_{13,1} + -p_{,3} = 0 \end{cases} \tag{3.9}$$

En intégrant la première équation du système (3.9) dans l'épaisseur h et la largeur l_0 du composite, on obtient :

$$\frac{1}{hl_0}\int_{-\frac{l_0}{2}}^{\frac{l_0}{2}}\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} p_{,1}\, dx_2 dx_3 + \frac{1}{hl}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} T_{13,3} dx_2 dx_3 + \frac{1}{hl}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} T_{12,2} dx_2 dx_3 = 0. \tag{3.10}$$

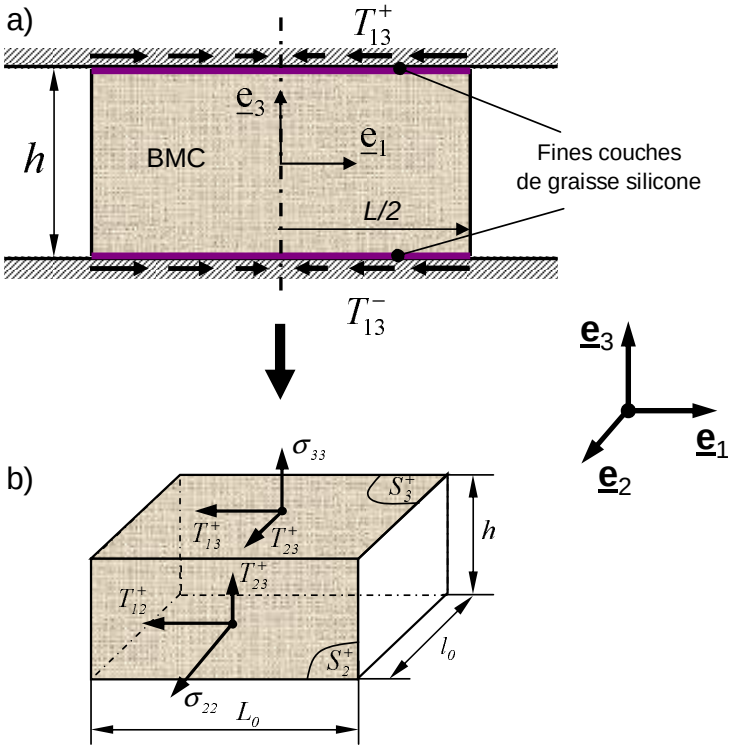


FIG. 3.7 – Représentation schématique des hypothèses d'écoulement bouchon et de frottement aux interfaces des parois moule et des surfaces de l'échantillon pour la prise en compte de l'influence de la graisse silicone.

Cette dernière équation s'écrit aussi

$$-P_{,1} + \frac{1}{h}\Big[T_{13}\Big]_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} + \frac{1}{l}\Big[T_{12}\Big]_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} = 0$$

où l'on note

$$P = \frac{1}{hl_0}\int_{-\frac{l_0}{2}}^{\frac{l_0}{2}}\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} p dx_2 dx_3$$

$\Leftrightarrow$

$$P(x_1) = \frac{\dot{h}}{h}\Big(\frac{\lambda_{13}}{h} + \frac{\lambda_{12}}{l}\Big)x_1^2 + \text{cste}, \tag{3.11}$$

où il est possible d'obtenir la constante d'intégration en tenant compte de la condition limite suivante sur le bord libre $x_1 = L/2$:

$$\sigma_{11}(L/2) = -p + \sigma_{11}^{\nu} = 0 \tag{3.12}$$

$\Leftrightarrow$

$$\sigma_{11}^{\nu} = p(L/2) = P(L/2) = \frac{\dot{h}}{h}\Big(\frac{\lambda_{13}}{h} + \frac{\lambda_{12}}{l}\Big)\frac{L^2}{4} + \text{cste}$$

$\Leftrightarrow$

$$\text{cste} = \sigma_{11}^{\nu} - \frac{\dot{h}}{h}\Big(\frac{\lambda_{13}}{h} + \frac{\lambda_{12}}{l}\Big)\frac{L^2}{4}.$$

Finalement $P(x_1)$ s'écrit :

$$P(x_1) = \sigma_{11}^{\nu} + \frac{\dot{h}}{h}\Big(\frac{\lambda_{13}}{h} + \frac{\lambda_{12}}{l}\Big)\Big(x_1^2 - \frac{L^2}{4}\Big) \tag{3.13}$$

La contrainte axiale moyenne peut s'écrire en choisissant $x_3 = h/2$ comme suit :

$$\overline{\sigma}_{33cp} = \frac{F_3}{S_3^+} = \frac{1}{Ll}\int_{-\frac{L}{2}}^{-\frac{L}{2}}\int_{-\frac{l}{2}}^{-\frac{l}{2}} \sigma_{33cp} dx_1 dx_2 \tag{3.14}$$

avec $S_3^+ = Ll$ et $\sigma_{33cp} = -p + \sigma_{33cp}^{\nu}$.

Par suite, on peut écrire

$$\overline{\sigma}_{33cp} = \frac{1}{Ll}\int_{-\frac{L}{2}}^{-\frac{L}{2}}\int_{-\frac{l}{2}}^{-\frac{l}{2}} \Big[- p(x_1, x_2, x_3 = h/2) + \sigma_{33}^{\nu}\Big] dx_1 dx_2$$

$\Leftrightarrow$

$$\overline{\sigma}_{33cp} = \frac{1}{L}\int_{-\frac{L}{2}}^{-\frac{L}{2}} \Big[- P(x_1)\Big] dx_1 + \sigma_{33}^{\nu}. \tag{3.15}$$

En remplaçant (3.13) dans la formulation (3.15), on obtient finalement

$$\overline{\sigma}_{33cp} = \frac{\dot{h}}{h}\Big(\frac{\lambda_{13}}{h}\frac{L^2}{6} + \frac{\lambda_{12}}{l}\Big) + \sigma_{33cp}. \tag{3.16}$$

De manière similaire, la contrainte latérale moyenne s'écrit en choisissant $x_2 = \frac{l}{2}$

$$\overline{\sigma}_{22cp} = \frac{F_2}{S_2^+} = \frac{1}{hL}\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}}\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \sigma_{22cp} dx_1 dx_3 \tag{3.17}$$

avec $S_2^+ = hL$ et $\sigma_{22cp} = -p + \sigma_{22}^{\nu}$.

Par suite, on peut écrire :

$$\overline{\sigma}_{22cp} = \frac{1}{L}\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} -p(x_1, x_2 = l/2) dx_1 + \sigma_{22}^{\nu}$$

$\Leftrightarrow$

$$\overline{\sigma}_{22cp} = \frac{1}{L}\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \Big[- P(x_1)\Big] dx_1 + \sigma_{22}^{\nu}. \tag{3.18}$$

En remplaçant (3.13) dans la formulation (3.18), on obtient finalement

$$\overline{\sigma}_{22cp} = \frac{\dot{h}}{h}\Big(\frac{\lambda_{13}}{h}\frac{L^2}{6} + \frac{\lambda_{12}}{l}\Big) + \sigma_{22cp}. \tag{3.19}$$

Si on suppose que les coefficients de frottement sont équivalents sur les parois latérales, supérieures et inférieures (i.e $\lambda_{13} = \lambda_{12} = \lambda$) alors les contraintes axiale et latérale corrigées s'écrivent :

$$\sigma_{33cp} = \overline{\sigma}_{33cp} - \lambda \frac{L^2}{6} \frac{\dot{h}}{h} \Big(\frac{1}{h} + \frac{1}{l} \Big), \tag{3.20}$$

$$\sigma_{22cp} = \overline{\sigma}_{22cp} - \lambda \frac{L^2}{6} \frac{\dot{h}}{h} \Big(\frac{1}{h} + \frac{1}{l} \Big), \tag{3.21}$$

où $\overline{\sigma}_{33cp}, \overline{\sigma}_{22cp}$ correspondent à la contrainte axiale moyenne et à la contrainte latérale moyenne obtenue à partir des essais et où λ est un coefficient de frottement à déterminer expérimentalement.

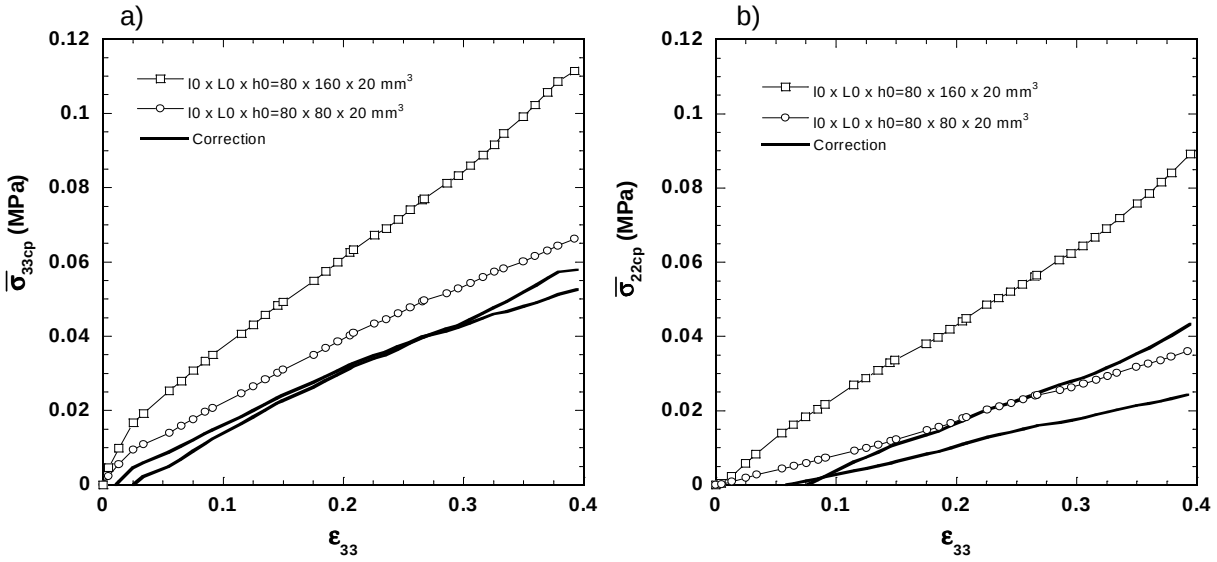


FIG. 3.8 – Evolution de la contrainte en fonction de la déformation logarithmique : deux courbes brutes cercles et carrés et deux courbes corrigées pleines pour $f = 20\%$, $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}, $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 80 \times 20$ mm^3 et $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 160 \times 20$ mm^3.

Le principe d'identification de ce coefficient de frottement est similaire à celui utilisé dans le cas des tests de compression simple. Grâce à des essais réalisés sur des échantillons de tailles différentes à une vitesse de déformation axiale constante $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}, nous avons pu déterminer que ce coefficient λ est de l'ordre de 6.10^{-4} N s mm^{-3}. Ce coefficient a été utilisé pour corriger les courbes de la figure 3.8 et il permet visiblement de soustraire les effets de la graisse silicone sur les mesures des contraintes axiales et latérales : les courbes corrigées obtenues se superposant assez bien pour des échantillons de tailles différentes. Dans la suite, nous exploiterons uniquement des résultats corrigés par cette méthode.

3.6 Résultats expérimentaux

3.6.1 Influence de la vitesse de déformation

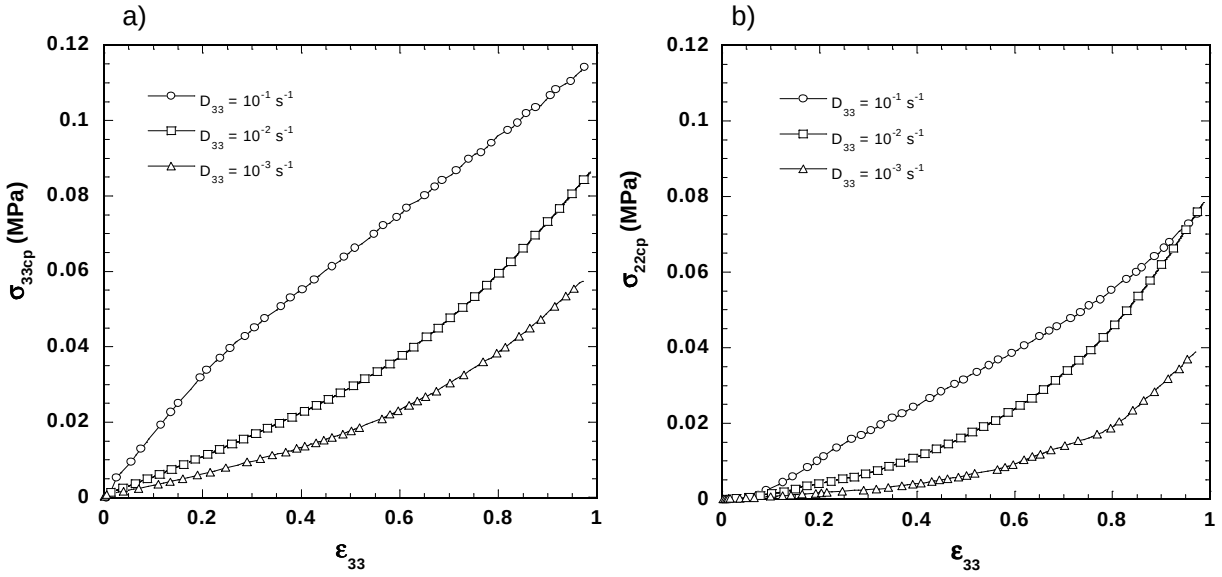


FIG. 3.9 – Evolution des contraintes axiale σ_{33cp} et latérale σ_{22cp} avec la déformation logarithmique ε_{33} pour trois vitesses de déformation $D_{33} = 10^{-1}$, 10^{-2} et 10^{-3} s^{-1}, $f = 20\%$.

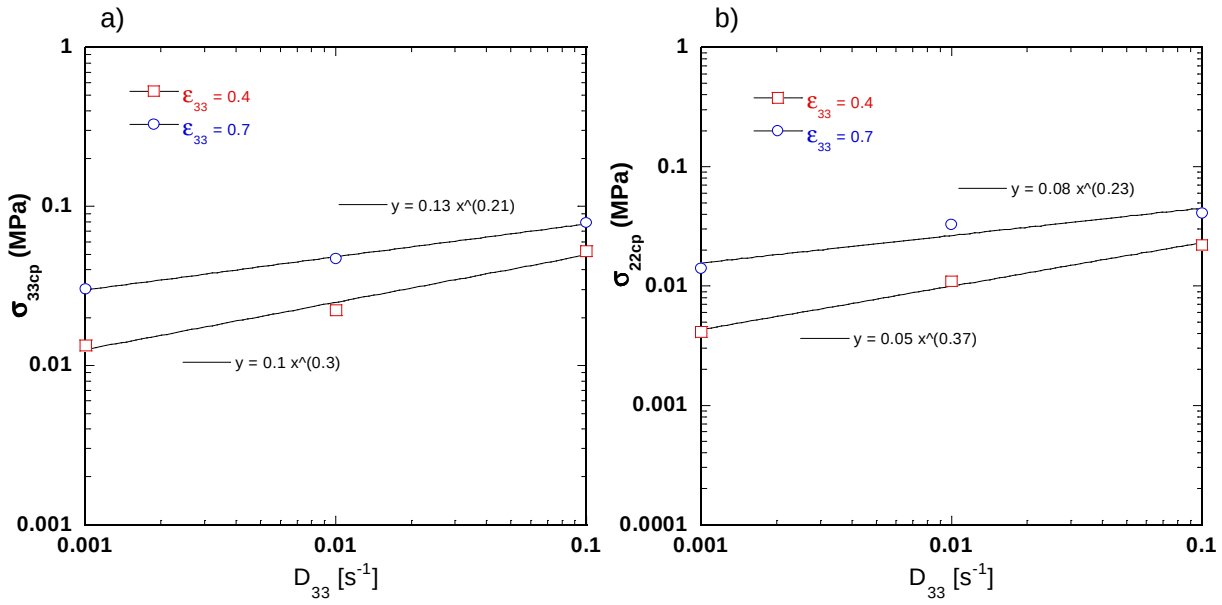


FIG. 3.10 – Evolution des contraintes axiale σ_{33cp} et latérale σ_{22cp} avec la vitesse de déformation D_{33} pour deux déformations logarithmiques différentes $\varepsilon_{33} = 0.4$ et 0.7.

La figure 3.9a montre l'évolution de la contrainte axiale σ_{33cp} en fonction de la déformation axiale ε_{33} pour trois vitesses de déformation axiale D_{33} différentes ($D_{33} = 10^{-1}$, 10^{-2} et 10^{-3} s^{-1}) et un taux de fibres $f = 20\%$. Nous constatons que les contraintes axiales augmentent fortement avec la vitesse de déformation, ceci reflétant le caractère visqueux du comportement du BMC.

Des constatations similaires peuvent être effectuées pour l'évolution de la contrainte σ_{22cp} (voir figure 3.9b).

La figure 3.10a montre l'influence de la vitesse de déformation axiale D_{33} sur la contrainte axiale σ_{33cp} mesurée à $\varepsilon_{33} = 0.4$, 0.7. On remarque que l'évolution de la contrainte axiale σ_{33cp} peut être fittée par une fonction puissance de la vitesse de déformation axiale D_{33} :

$$\sigma_{33cp} = \eta_{cp3} D_{33}^{n_3} \tag{3.22}$$

avec une sensibilité à la vitesse $n_3 = 0.30$ et 0.21 et une viscosité $\eta_{cp3} = 0.10$ et 0.13 MPa à respectivement, $\varepsilon_{33} = 0.4$ et 0.7.

De manière similaire, la figure 3.10b illustre l'influence de D_{33} sur la contrainte latérale σ_{22cp}. Une loi puissance peut également être utilisée comme fonction de fittage :

$$\sigma_{22cp} = \eta_{cp2} D_{33}^{n_2} \tag{3.23}$$

avec une sensibilité à la vitesse $n_2 = 0.37$ et 0.23 et une viscosité $\eta_{cp2} = 0.05$ et 0.08 MPa à respectivement, $\varepsilon_{33} = 0.4$ et 0.7.

Ici, il est d'une part intéressant de constater que les coefficients de sensibilité à la vitesse n_3 et n_2 ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la déformation axiale ε_{33}. Notons que cet effet avait déjà été observé sur les résultats d'essais de compression simple présentés au chapitre précédent. Notons d'autre part que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues au chapitre précédent, bien que les matériaux testés soient quelque peu différents comme nous avons pu le montrer au début de ce chapitre. Enfin, à déformation ε_{33} donnée, les coefficients obtenus sont sensiblement identiques, vu la dispersion sur les mesures des deux contraintes σ_{22cp} et σ_{33cp}.

Il semble également que la déformation axiale ε_{33} ait une influence sur les consistances η_{cp2} et η_{cp3} du BMC testé : celles-ci augmentant avec la déformation traduisant ainsi un mécanisme de durcissement en déformation de ce matériau que nous appelons par la suite écrouissage. Un tel mécanisme avait déjà été mis en exergue au cours des essais de compression simple.

De ce fait, l'ensemble de ces observations montrent une certaine «homogénéité» des mécanismes de déformation sous cinématiques de compression des BMC.

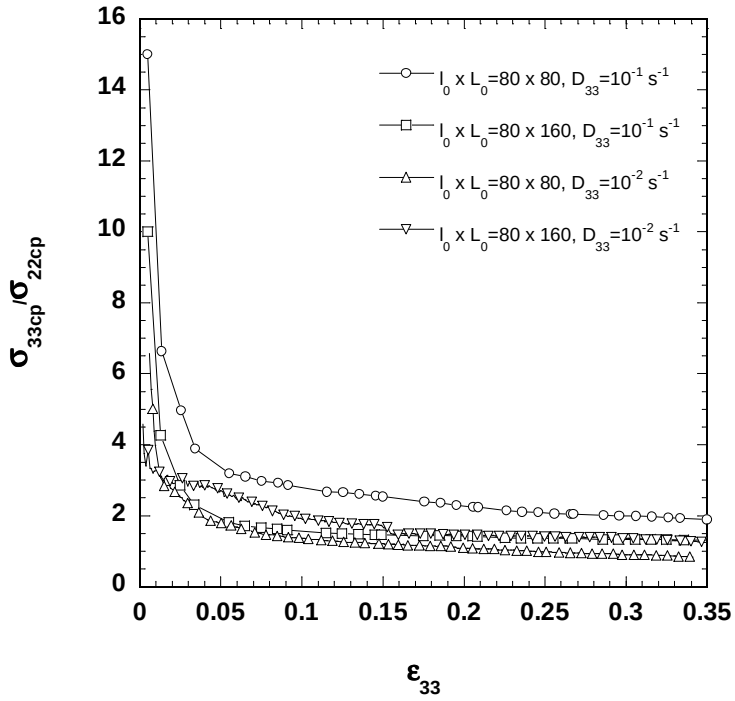


FIG. 3.11 – Evolution du rapport $\sigma_{33cp}/\sigma_{22cp}$ en fonction de la déformation logarithmique pour différentes vitesses de déformation (D_{33}=10^{-1} et 10^{-2} s^{-1}) et différentes dimensions des échantillons ($l_0 \times L_0 = 80 \times 80$ et 80×160 mm^2) pour $f = 20\%$.

3.6.2 Rapport des contraintes axiale et latérale

La figure 3.11 montre l'évolution du rapport $\sigma_{33cp}/\sigma_{22cp}$ en fonction de la déformation logarithmique ε_{33} pour des échantillons ayant un taux de fibres f=20%. Il semble que ce rapport soit environ égal puis inférieur à 2 pour des déformations $\varepsilon_{33} > 0.05$, quelles que soient les vitesses et les dimensions des échantillons testés. Notons qu'un matériau donnant, pour cet essai de compression en déformation plane, une valeur de ce rapport égale à 2 peut être vu comme un matériau isotrope de type von Mises (voir également partie suivante). Dans ce cadre, une déviation de ce rapport autour de cette valeur typique peut sans doute traduire un comportement anisotrope (évolutif au cours de la compression) du matériau ; l'impact sur l'anisotropie du matériau de l'amplitude de cette déviation restant cependant encore à traduire de manière quantitative.

3.7 Modèle tensoriel de comportement des BMC

3.7.1 Formulation

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus en compression simple et en compression plane, nous proposons ici un modèle tensoriel tridimensionnel du comportement rhéologique des BMC assez similaire à celui développé par Dumont et al. (2003). Comme il est montré par les résultats de la partie 3.5.3, l'approche continue développée ici n'est valable que pour des volumes élémentaires de BMC suffisamment grands par rapport à la taille des hétérogénéités, c'est-à-dire la longueur des fibres. Pour ce modèle, nous considérons que le BMC forme un corps purement visqueux, homogène et monophasique. Les effets de la viscoélasticité sur le comportement du BMC seront donc négligés. Voir ce matériau comme monophasique implique que la cinématique de toutes les phases de ce matériau (fibres, matrice et charges) est décrite par le même champ de vitesse $\underline{\boldsymbol{v}}$. Les phénomènes de séparation de phases ne pourront ainsi pas être décrits par ce modèle. Par ailleurs, nous faisons l'hypothèse que le BMC est isotrope, la répartition des fibres dans ce matériau pouvant être vue, au moins en première approximation, comme étant aléatoire. Enfin, le BMC est supposé incompressible si bien qu'avec cette hypothèse, nous pouvons écrire :

$$I_D = \underline{\underline{\boldsymbol{D}}} : \underline{\underline{\boldsymbol{\delta}}} = trace\underline{\underline{\boldsymbol{D}}} = 0 \tag{3.24}$$

où $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}$ est le tenseur des vitesses de déformation :

$$\underline{\underline{\boldsymbol{D}}} = \frac{1}{2}(\underline{\underline{\boldsymbol{grad}}}\ \underline{\boldsymbol{v}} + \underline{\underline{\boldsymbol{grad}}}^{\,T}\underline{\boldsymbol{v}}), \tag{3.25}$$

$\underline{\underline{\boldsymbol{\delta}}}$ est le tenseur identité et I_D le premier invariant de $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}$.

Par suite, la loi de comportement s'écrit :

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}} = -p_i\underline{\underline{\boldsymbol{\delta}}} + \underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^{\nu}, \tag{3.26}$$

où p_i est une pression arbitraire traduisant l'incompressibilité du composite et $\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^{\nu}$ la partie visqueuse du tenseur des contraintes.

Celle-ci est écrite en faisant l'hypothèse supplémentaire qu'elle dérive d'un potentiel de dissipation visqueuse Ω, fonction du tenseur de vitesse de déformation $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}$ (voir aussi Dumont et al. (2003)). Pour satisfaire au second principe de la thermodynamique, ce potentiel Ω doit être une fonction positive et convexe et avoir un gradient nul à taux de vitesse de déformation $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}$ nul, ($\frac{\partial\Omega}{\partial\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}} = \underline{\underline{\boldsymbol{0}}}$ quand $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}} = \underline{\underline{\boldsymbol{0}}}$). On suppose de plus que Ω s'écrit au moyen d'une vitesse de déformation équivalente D_{eq} qui est une fonction scalaire du tenseur de vitesse de déformation $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}$:

$$\Omega = \Omega(D_{eq}(\underline{\underline{\boldsymbol{D}}})). \tag{3.27}$$

Ceci implique que la partie visqueuse du tenseur des contraintes $\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^v$ s'écrit :

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^v = \frac{\partial \Omega}{\partial \underline{\underline{\boldsymbol{D}}}} = \frac{\partial \Omega}{\partial D_{eq}} \frac{\partial D_{eq}}{\partial \underline{\underline{\boldsymbol{D}}}} = \sigma_{eq} \frac{\partial D_{eq}}{\partial \underline{\underline{\boldsymbol{D}}}}, \tag{3.28}$$

où σ_{eq} est la contrainte équivalente, variable duale de D_{eq}. En raison de l'hypothèse d'isotropie du BMC, la forme proposée pour D_{eq} est la suivante

$$D_{eq} = \sqrt{\frac{2}{3} \underline{\underline{\boldsymbol{D}}} : \underline{\underline{\boldsymbol{D}}}}. \tag{3.29}$$

Ainsi, le tenseur des contraintes visqueuses se réduit à

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^{\nu} = \frac{2}{3} \eta_{eq} \underline{\underline{\boldsymbol{D}}}. \tag{3.30}$$

Dans cette équation, η_{eq} est une viscosité équivalente définie comme

$$\sigma_{eq} = \eta_{eq} D_{eq} \tag{3.31}$$

où la forme suivante est envisagée pour η_{eq} :

$$\eta_{eq} = \eta_{0eq} D_{eq}^{n-1} e^{k\varepsilon_{eq}}. \tag{3.32}$$

Cette forme utilise le produit d'une fonction puissance de la vitesse de déformation équivalente et d'une fonction exponentielle d'une déformation équivalente ε_{eq} notée

$$\varepsilon_{eq} = \sqrt{\frac{2}{3} \underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}} : \underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}}} \tag{3.33}$$

pour traduire les observations expérimentales précédentes montrant la non-linéarité du comportement BMC et l'effet de son écrouissage en déformation.

Finalement, la contrainte équivalente σ_{eq} s'écrit :

$$\sigma_{eq} = \eta_{0eq} D_{eq}^{n} e^{k\varepsilon_{eq}}. \tag{3.34}$$

A partir du calcul de la puissance dissipée P et des égalités suivantes

$$P = \chi \Omega = \sigma_{eq} D_{eq} = \underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}} : \underline{\underline{\boldsymbol{D}}} = \underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}^v : \underline{\underline{\boldsymbol{D}}} \tag{3.35}$$

où $\chi = \frac{1}{n+1}$ est une constante positive, il est possible de montrer que la contrainte équivalente σ_{eq} a la forme suivante :

$$\sigma_{eq}^2 = \frac{3}{2} \underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}} : \underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}, \tag{3.36}$$

c'est-à-dire une forme équivalente à la surface de charge donnée par le critère de von Mises pour les matériaux élastoplastiques.

Enfin, dans le cas de la compression simple, la contrainte équivalente, la vitesse de déformation équivalente et la déformation équivalente sont données par

$$\sigma_{eq}^{cs} = \sigma_{33cs}; \qquad D_{eq}^{cs} = D_{33cs} \qquad et \qquad \varepsilon_{eq}^{cs} = \varepsilon_{33cs} \tag{3.37}$$

Dans le cas de la compression en déformation plane, nous avons les expressions suivantes

$$\sigma_{eq}^{cp} = (\sigma_{22cp}^2 + \sigma_{33cp}^2 - \sigma_{22cp}\sigma_{33cp})^{\frac{1}{2}}; \qquad D_{eq}^{cp} = \frac{2}{\sqrt{3}} D_{33cp} \qquad et \qquad \varepsilon_{eq}^{cp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \varepsilon_{33cp}. \tag{3.38}$$

3.7.2 Détermination des paramètres du modèle

Le modèle de comportement rhéologique, qui a été introduit dans le paragraphe précédent, contient trois paramètres : la viscosité η_0, la sensibilité à la vitesse n et le coefficient d'écrouissage k. A partir des résultats expérimentaux obtenus, nous avons pu déterminer les valeurs suivantes pour ces coefficients :

$$\eta_{0eq} = 0.025 \text{ MPa.s}; \qquad n = 0.25; \qquad k = 2. \tag{3.39}$$

Les prévisions de ce modèle sont comparées aux résultats expérimentaux sur les figures 3.12a-b-c, où sont représentées les évolutions de la contrainte équivalente σ_{eq} en fonction de la déformation équivalente ε_{eq} pour les trois vitesses de déformation testées ($D_{33} = 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}$ s^{-1}) et les deux cinématiques de déformation testées (compression simple et compression en déformation plane). On remarque qu'il y a une assez bonne adéquation entre les prévisions du modèle et les expériences. Bien sûr au démarrage des courbes, on peut observer un écart entre le modèle et les expériences, qui est dû au fait que le modèle, dans sa forme actuelle, ne rend pas compte des effets de la viscoélasticité sur le comportement des BMC. Ce point pourra faire l'objet d'études ultérieures.

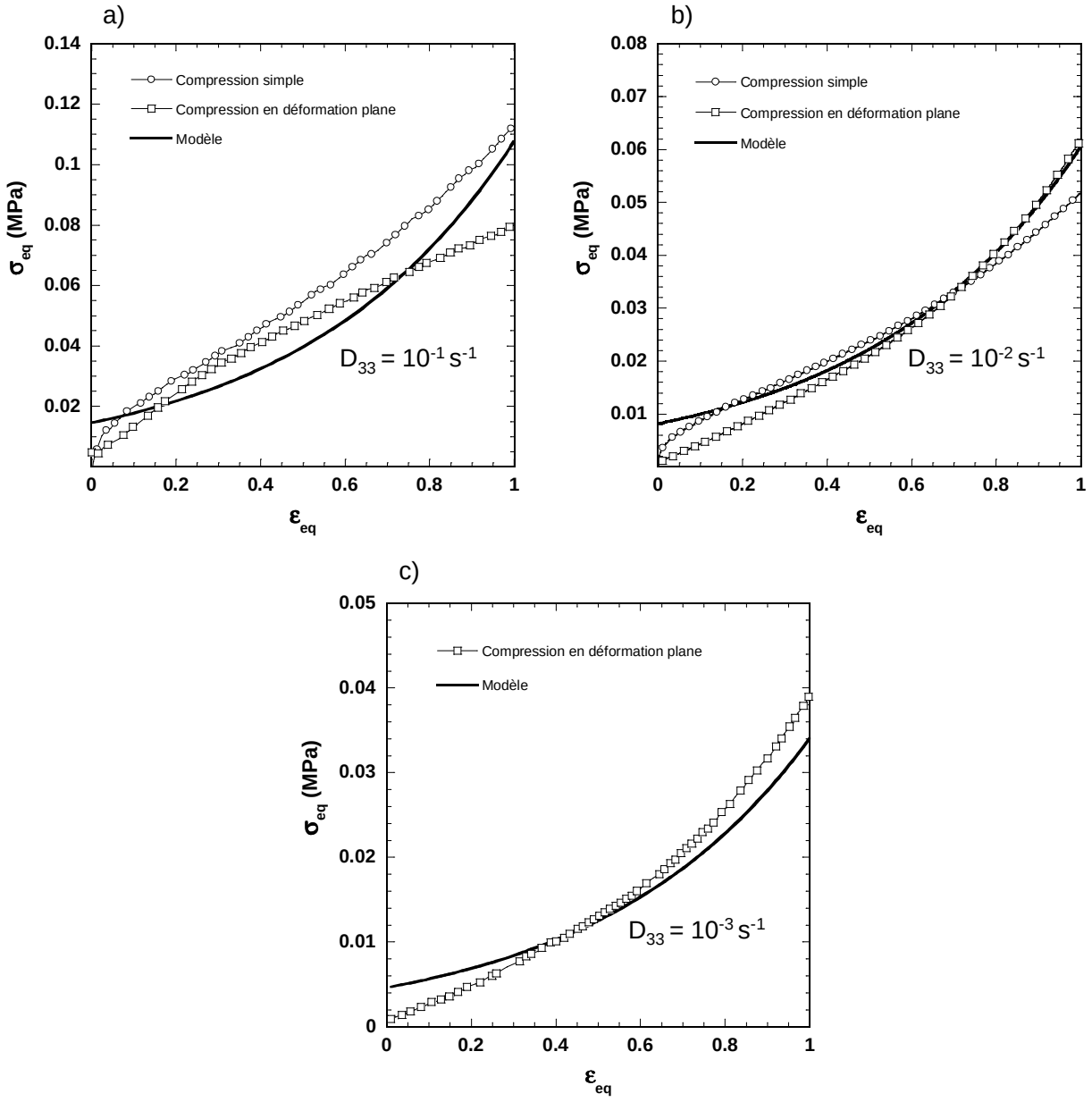


FIG. 3.12 – Comparaison des résultats expérimentaux en compression simple et en compression en déformation plane et des prévisions du modèle pour les différentes vitesses de déformation $D_{33} = 10^{-1}$ (a), $D_{33} = 10^{-2}$ (b) et $D_{33} = 10^{-3}$ s^{-1} (c) testées (taux de fibres $f = 20\%$).

Troisième partie

Etude de la microstructure des Sheet Moulding Compounds (SMC) par tomographie à rayons X

Chapitre 1

Méthodes d'analyse des microstructures fibreuses dans les SMC et BMC

Sommaire

1.1 Introduction 79
1.2 Méthode de double pesée 79
1.3 Méthodes de calcination 80
1.4 Microscopie 81
1.5 Ultrasons 82
1.6 Radiographie à rayons X 82
1.7 Microtomographie à rayons X en mode d'absorption . . . 83
1.8 Conclusion 84

1.1 Introduction

On présente très brièvement dans ce chapitre quelques méthodes usuelles de mesures des microstructures fibreuses dans les composites à fibres ou mèches de fibres courtes. Ces méthodes, initialement développées pour les composites à matrice thermoplastique, ont pu être appliquées aux SMC ou aux BMC. Elles permettent la détermination de plusieurs descripteurs microstructuraux tels que les fractions massiques et volumiques de pores, de fibres, la géométrie des mèches, l'orientation générale du réseau fibreux...

1.2 Méthode de double pesée

La méthode de double pesée, c'est à dire une dans l'air et une dans l'eau, permet de remonter à la masse volumique d'un corps, s'il est étanche. Si l'on connaît la masse

volumique de chacun des constituants, que l'on suppose que la porosité est négligeable, on peut alors retrouver la fraction volumique de fibres dans le matériau. Cette méthode est assez performante dès lors que la masse volumique de la matrice et celle des fibres sont bien différentes. Ce n'est malheureusement pas le cas dans les SMC ou BMC ; il est alors nécessaire d'avoir recours à des balances très précises (cf. chapitre 4). En outre, il est nécessaire de bien connaître la masse volumique des constituants ; ceci n'est pas évident quand il s'agit de mèches de fibres de verre. Pour ces deux raisons, cette méthode n'est pas très utilisée.

1.3 Méthodes de calcination

Les méthodes de calcination sont très répandues dans le milieu des composites. Elles permettent d'avoir accès au taux massique de fibres dans des échantillons. Dans le cas des composites thermoplastiques, elle consiste à calciner totalement la phase polymère en portant les échantillons d'une certaine masse initiale à des températures de l'ordre de 500°C, puis à peser la masse de fibres restante pour en déduire le taux massique de fibres.

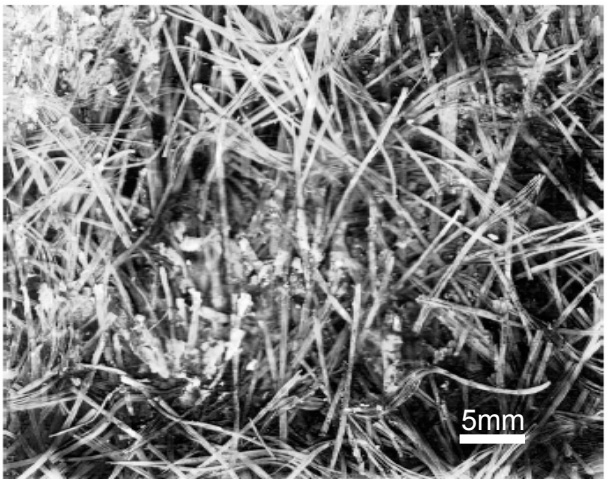


FIG. 1.1 – Observation de microstructure des fibres de SMC après calcination des polymères, montrant les mèches de fibres enrobées de charges minérales (Pizette 2003).

Dans le cas des SMC et des BMC, le problème se complexifie à cause de la présence des charges minérales comme le montre la figure 1.1 prise après calcination des polymères (Christensen et al. 1997, Pizette 2003, Dumont et al. 2007a). Pour obtenir une estimation du taux massique de fibres, il est alors nécessaire, après calcination des polymères, de dégrader (par traitement thermique à haute température) ou de se séparer (par lavage-séchage ou attaque chimique) des charges minérales. Une succession de pesée aux différentes étapes permet alors d'estimer le taux massique de charges minérales et de fibres

(Christensen et al. 1997, Pizette 2003, Dumont et al. 2007a). Cependant, les échantillons sont totalement détruits, si bien que l'architecture du réseau fibreux avant traitement est perdue. Enfin, cette méthode ne permet pas d'obtenir des informations sur la porosité.

1.4 Microscopie

La microscopie optique ou électronique (à balayage) permet d'avoir, par analyse de coupes transversales des échantillons des estimations précieuses sur la microstructure. Par exemple, cette technique est très utilisée dans les composites à fibres "très" courtes et rigides pour estimer leur orientation (Bay & Tucker III 1992, Eberhardt et al. 2001). Cependant, dans le cas des SMC, les mèches peuvent fléchir et sont constituées de plusieurs centaines de fibres : il est alors impossible d'appliquer les techniques de mesures d'orientation de fibres traditionnelles.

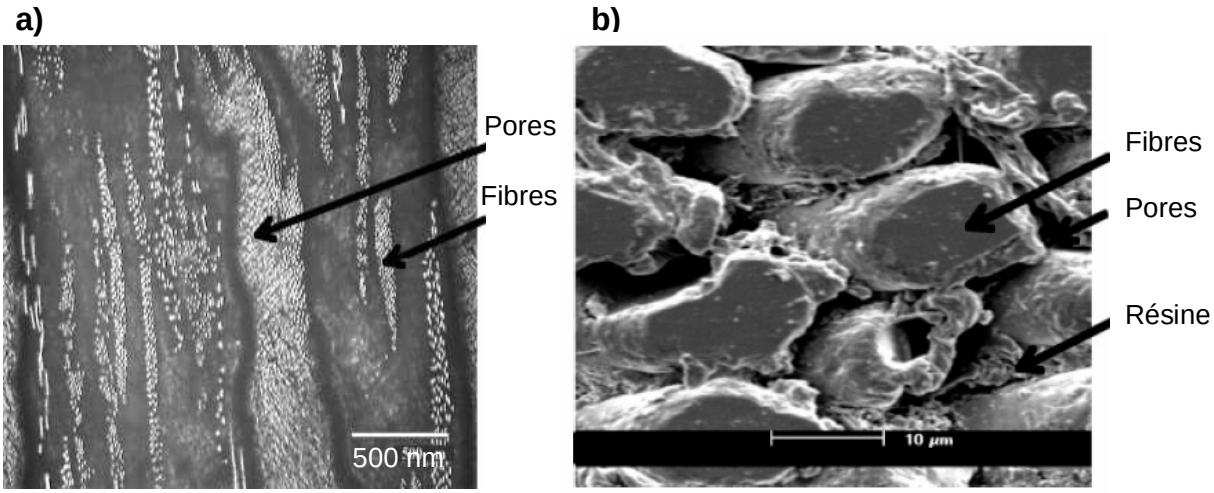


FIG. 1.2 – Observation d'une coupe de SMC dans l'épaisseur à l'échelle des mèches (a) ou des fibres (b).

Ceci étant, d'autres informations microstructurales peuvent être obtenues, et ce à différentes échelles. A une échelle mésoscopique, i.e. celle des mèches de fibres il est possible de connaître la géométrie des sections de mèches ainsi que de la fraction surfacique des pores, comme le montre le cliché (a) de la figure 1.2, obtenu par Comte et al. (2006) en microscopie optique. A une échelle microscopique, c'est-à-dire à l'échelle des fibres, le même type d'analyse peut être effectué, comme le montre la micrographie (b) de la figure 1.2, obtenue par microscopie électronique à balayage (Comte et al. 2006). Cependant, aucune information 3D n'est possible, comme par exemple l'architecture 3D de l'enchevêtrement fibreux ou bien encore la connectivité des pores.

1.5 Ultrasons

Cette technique non destructive est directement empruntée de l'échographie bien connue en imagerie médicale. Très brièvement, son principe est identique à celui d'une radiographie : on peut par exemple envoyer par le biais d'un traducteur une onde ultra-sonore au travers d'une pièce à analyser et l'on récupère derrière cette pièce le signal atténué par un autre traducteur. En parcourant ainsi la pièce, on est alors en mesure de construire une carte d'atténuation dans la direction investiguée.

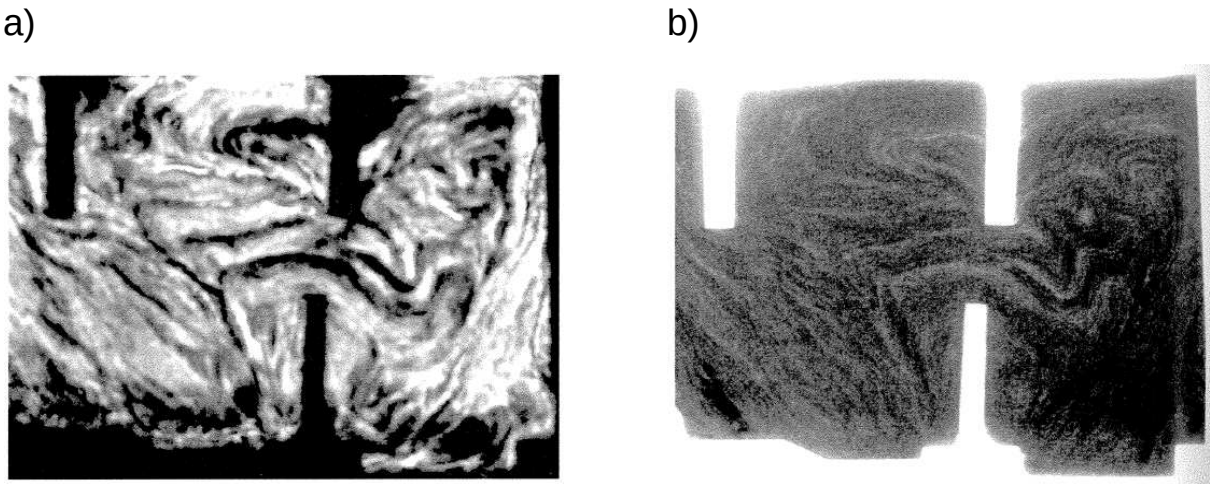


FIG. 1.3 – Projection ultra-sonore (a) et radiographique (b) d'une plaque de BMC injecté. La taille de cette plaque est de l'ordre de 10 cm.

Teyssier (2004) a tenté d'appliquer cette technique pour obtenir des informations sur les microstructures de plaques de BMC injecté. Les résultats obtenus sont très intéressants, comme le montre la carte d'atténuation donnée sur la figure 1.3(a). Sur cette carte on distingue clairement les structures macroscopiques (i.e. à l'échelle de la pièce) prises par le matériau au cours du remplissage (plus le niveau de gris est élevé, plus il y a de fibres). Cependant, ces informations sont moyennées dans l'épaisseur, et il est difficile de bien distinguer les fibres.

1.6 Radiographie à rayons X

Cette méthode est également non destructive. Son principe est lui aussi basé sur une mesure d'atténuation de signal, ici des rayons X (cf. chapitre suivant). Elle a également été testée par Teyssier (2004) sur les mêmes plaques de BMC. Comme le montre la figure 1.3(b), des clichés similaires, mais inversés et plus fins, sont obtenus (plus le niveau de gris est bas, plus il y a de fibres). C'est avec ce type de micrographies que des estimations

de l'orientation générale du squelette fibreux ont pu être estimées par auto-corrélation (Teyssier et al. 2003a).

Toutefois, les mesures ainsi effectuées sont moyennées dans l'épaisseur. En outre, il est difficile de distinguer très clairement les fibres de la matrice : les propriétés d'atténuation de ces deux phases sont très proches.

1.7 Microtomographie à rayons X en mode d'absorption

Directement inspiré des scanner médicaux, cette technique est de plus en plus utilisée en science des matériaux (cf. chapitre suivant). Comte et al. (2006) sont les premiers auteurs avoir testé cette technique sur des SMC. Le seul cliché obtenu est la coupe donnée sur la figure 1.4. Il a été obtenu en mode d'absorption (cf. chapitre suivant) avec un tomographe de laboratoire (Skyscan 1072) atteignant une résolution spatiale de 5μm. Cette figure 1.4 montre que la microtomographie d'absorption permet de bien révéler les pores et quantifier leur fraction volumique. Cependant, pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le paragraphe précédent, les fibres ne peuvent pas se distinguer de la matrice.

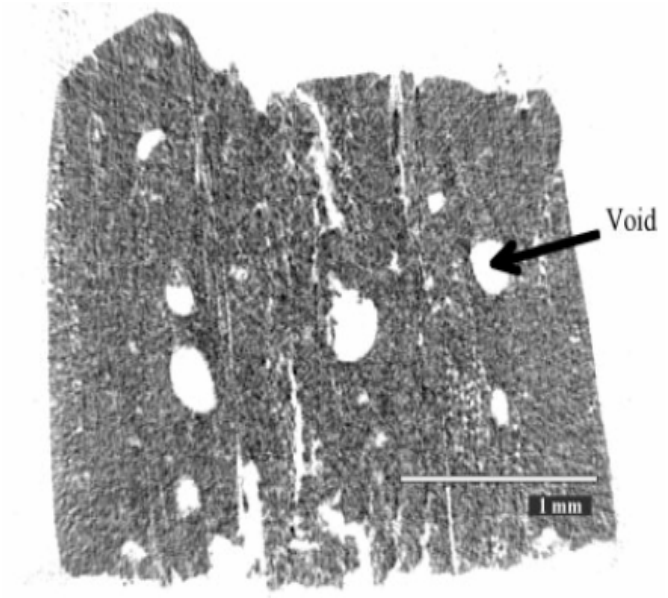


FIG. 1.4 – Coupe d'un échantillon de SMC obtenue par microtomographie en mode d'absorption à l'aide d'un microtomographe de laboratoire.

1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques méthodes traditionnelles ou émergentes utilisées dans la littérature afin d'étudier la microstructure des matériaux composites de type SMC et BMC. Leurs avantages et inconvénients ont été soulignés. A l'heure actuelle, il ressort de ce bref aperçu que ces techniques ont du mal à restituer plusieurs descripteurs à la fois, chacune étant en général dédiée pour un type de mesure (taux de fibres, de pores, orientation du réseaux, section droite des mèches...). La dernière technique introduite, i.e. la microtomographie à rayons X, semble intéressante et prometteuse car elle a le potentiel de fournir des informations tri-dimensionnelles. Son seul frein vient du faible contraste d'atténuation entre la matrice, contenant beaucoup de charges minérales, et les mèches de fibres de verre. Après avoir présenté plus en détail cette technique dans le chapitre suivant, nous allons tenter dans le chapitre 3 de lever ce verrou par le biais d'un mode d'acquisition alternatif, le contraste de phase.

Chapitre 2

Tomographie à rayons X

Sommaire

2.1 Introduction 85
2.2 Principe et dispositif de la tomographie 86
2.2.1 Principe 86
2.2.1.1 Le mode d'absorption 86
2.2.1.2 Le contraste de phase 88
2.2.1.3 L'holotomographie 90
2.2.2 Dispositifs 90
2.2.2.1 La source 90
2.2.2.2 Le monochromateur 91
2.2.2.3 Le détecteur 92
2.2.3 Tomographie sur la ligne ID19 à l'ESRF 92
2.3 Analyse des images 93
2.3.1 Filtrage 93
2.3.2 Seuillage 94
2.4 Conclusion 96

2.1 Introduction

La tomographie à Rayons X (RX) est née dans les années 1970 dans le domaine médical. Cette technique a adapté aujourd'hui ses paramètres au domaine industriel dont tous les secteurs peuvent bénéficier des possibilités, que ce soit en aéronautique, dans le secteur automobile, en fonderie, dans l'industrie minière,... Dans la dernière décennie, la

tomographie RX est devenue un outil quasiment incontournable dans l'étude des microstructures des matériaux, dans la mesure où cette technique non destructive permet la reconstruction d'images de ces microstructures à trois dimensions.

La tomographie RX consiste à apprécier les variations d'absorption radiologiques, et par conséquent les différences de composition au coeur même d'échantillons volumiques. Ainsi, elle permet par exemple de localiser très finement toute hétérogénéité, singularité, les défauts ou inclusion présents dans un matériau.

Dans ce chapitre, on présente brièvement cette technique et son application dans la science des matériaux (Maire et al. 2004). L'objectif de ce chapitre est de donner au lecteur les quelques éléments nécessaires pour comprendre le principe de cette méthode et mieux appréhender l'utilisation de la technique dans l'étude des matériaux composites.

2.2 Principe et dispositif de la tomographie

2.2.1 Principe

La tomographie RX repose sur le même principe que la radiographie, i.e. sur l'analyse, ici multidirectionnelle, de l'interaction d'un faisceau de rayons X[1] avec la matière, par enregistrement du rayonnement transmis après la traversée d'un échantillon volumique. On utilise ainsi la différence de propriétés optiques (absorption, réfraction des rayons X) des constituants du matériau pour les distinguer. La tomographie RX est la combinaison de centaines de radiographies, celles-ci étant obtenues par rotation pas à pas de l'échantillon autour de l'axe vertical. L'ensemble des radiographies s'appelle un scan. Il existe trois méthodes d'analyse des microstructures ou trois type de scan :

- l'absorption des RX, technique usuelle,
- le contraste de phase,
- l'holotomographie.

Ces scans sont ensuite analysés par le biais d'algorithmes de reconstruction (par exemple de type rétroprojection filtrée (Feldkamp et al. 1984)) pour en reconstruire des coupes et volume de l'échantillon scanné.

2.2.1.1 Le mode d'absorption

C'est la technique de tomographie la plus utilisée. Elle consiste à mesurer les rayons X qui sont transmis à travers un échantillon, et à déterminer la mesure d'atténuation, c'est

[1]Les rayons X peuvent être vus comme des photons, particules de masse nulle, non chargés, se déplaçant à la vitesse de la lumière et transportant une quantité d'énergie E, ou comme un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre environ 0.03 à 10 nm.

à dire la baisse d'intensité des rayons au cours du passage à travers l'échantillon. Cette atténuation peut en général être quantifiée par la loi de Beer-Lambert ou loi d'atténuation.

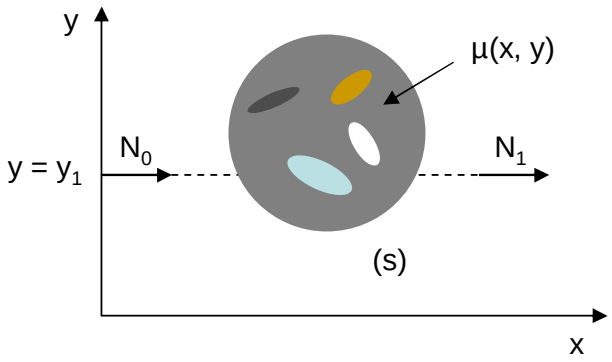


FIG. 2.1 – Principe physique de la tomographie à transmission dans une coupe dans le plan (x, y). L'intensité du rayon sortant dépend de la nature de la portion de matière traversée.

Comme le montre la figure 2.1, le nombre de photons transmis N_1 le long d'un trajet (s) donné des rayons X au sein de la matière par un faisceau d'énergie E dépend du nombre de photons incidents N_0 et du coefficient d'atténuation linéique μ (qui peut dépendre du point considéré dans l'échantillon si ce dernier est hétérogène). Cela est traduit par la loi d'atténuation suivante :

$$N_1(E) = N_0(E)exp\left[- \int_s \mu(x, y, z)ds \right] \tag{2.1}$$

Le coefficient d'atténuation linéique μ dépend de l'énergie du photon E, de la densité massique locale ρ et du numéro atomique Z du point matériel considéré. Pour les matériaux que nous étudions, μ est essentiellement corrélé, en un point donné, à l'absorption photoélectrique[2] et peut être mis sous la forme

$$\mu(E, Z, \rho) = \rho Z^n \alpha(E) \tag{2.2}$$

où n est compris entre 3 et 4. Dans les matériaux composites de type matrice + fibres, cette formule montre que plus le contraste de masse volumique et de numéro atomique est important entre matrice et fibres, meilleure sera la distinction de ces phases dans le volume. A titre d'exemple, la figure 2.2 montre un volume reconstruit à partir d'un scan réalisé sur composite PMMA + mèche de fibres de verre : dans ce cas, les fibres se distinguent très facilement de la matrice et la qualité du volume reconstruit est excellente.

[2]Dans ce cas, l'énergie totale du photon est transférée à un électron intérieur qui se trouve éjecté ; un électron d'une couche supérieure vient alors le remplacer ce qui libère de l'énergie sous la forme d'un photon.

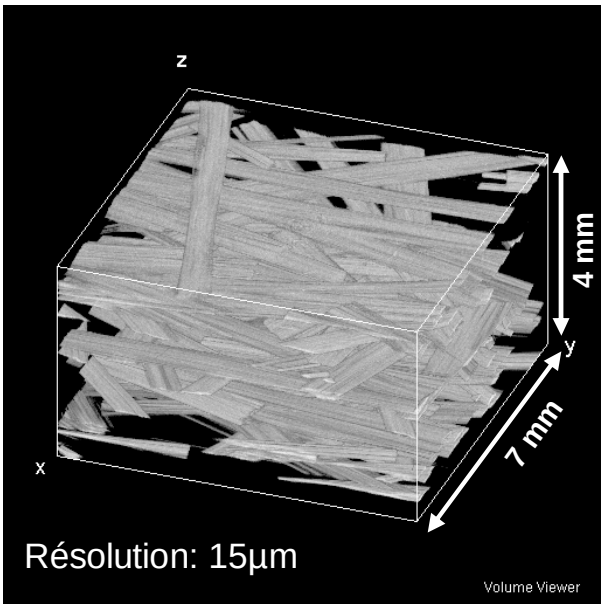


FIG. 2.2 – Volume reconstruit d'un composite PMMA + mèches de fibres de verre, obtenu par absorption.

Les composites que nous avons étudiés dans ce travail comprennent des éléments dont nous avons reportés les densités et les numéros atomiques dans les tableaux 2.1 et 2.2. Comme nous le verrons par la suite (chapitre suivant) et à la vue de ces tableaux, il sera très difficile d'obtenir des clichés aussi bons que ceux donnés sur la figure 2.2 avec ces composites.

Composant	ρ [kg m^{-3}]
SMC - BMC	1650-2100
Carbonate de Calcium	2710
Polyester	1100
Alumine trihydratée	2400
Fibres de verre E	2600

TAB. 2.1 – Masses volumiques de quelques constituants typiques des SMC et BMC.

2.2.1.2 Le contraste de phase

Lorsque le contraste de propriétés d'atténuation entre phases est faible, et c'est notre cas, le mode d'absorption ne peut révéler le squelette fibreux. Une alternative intéressante et que nous avons utilisée consiste à profiter du fait que l'indice de réfraction des rayons X est légèrement différent de 1. Ainsi, lorsque deux faisceaux parallèles traversent

Element	Z
Carbone	6
Oxygène	8
Aluminium	13
Silicium	14
Calcium	20

TAB. 2.2 – Numéros atomiques de quelques constituants typiques des SMC et BMC.

un échantillon, un déphasage peut être produit de part et d'autre de l'interface entre deux constituants (par exemple fibre et matrice). Ce déphasage peut entraîner, après propagation dans l'air libre derrière l'échantillon, un contraste qui s'ajoute à l'atténuation classique, d'habitude nuisible en mode d'absorption traditionnel. Cependant, lorsque ce dernier est impuissant, il peut rendre possible un mode d'analyse dit de contraste phase. A titre d'exemple, la figure 2.3 montre une coupe obtenue en mode d'absorption (a) et une autre en mode de contraste de phase (b), sur un alliage d'aluminium pour lequel le mode d'absorption ne révèle rien. On voit très clairement que le mode de contraste de phase permet d'exacerber les interfaces entre les différents constituants de l'alliage.

Très concrètement, le mode de contraste de phase est obtenu en augmentant la distance entre l'échantillon et le détecteur de rayons X transmis.

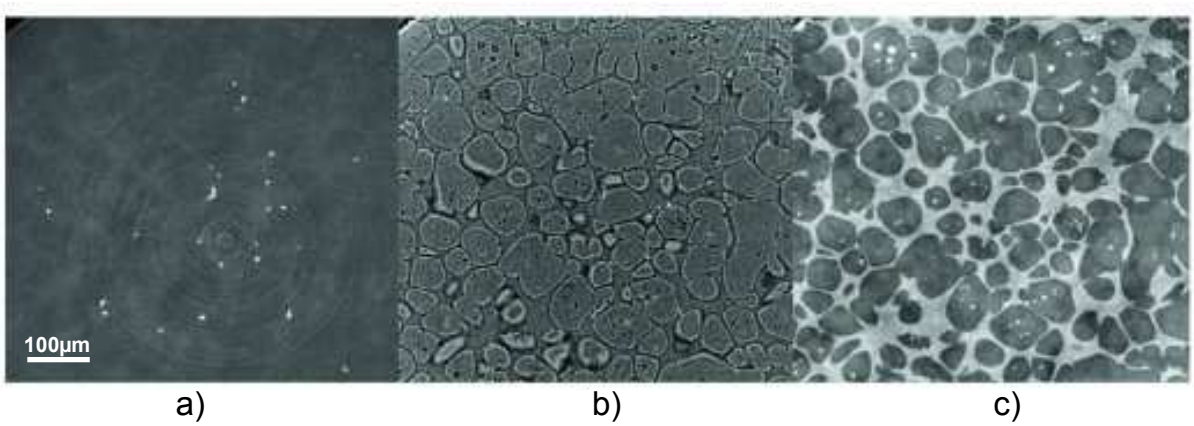


FIG. 2.3 – Coupe issue de reconstructions tomographiques d'un alliage d'alumminium de moulage (Maire et al. 2004) : (a) mode d'absorption traditionnel, détecteur à 0.007 m de l'échantillon ; (b) mode de contraste de phase, détecteur à 0.6 m ; (c) holotomographie obtenue après trois scans à 0.007 m, 0.6 m et 1 m.

2.2.1.3 L'holotomographie

Une approche plus quantitative et basée sur le même principe que le contraste de phase est l'holotomographie. Au lieu de déterminer en tout point de l'échantillon le coefficient d'atténuation linéique, on cherche ici à reconstruire une carte 3D de l'indice de réfraction. Pour cela, il est nécessaire de scanner plusieurs fois l'échantillon (2 à 4) avec plusieurs distances entre l'échantillon et le détecteur de rayons X transmis. La figure 2.3(c) montre l'apport de ce mode vis à vis des deux précédents, sur le même matériau et sur la même coupe.

2.2.2 Dispositifs

La tomographie RX est mise en oeuvre grâce à un dispositif comprenant une source de rayons X qui produit d'énergie excitatrice, d'un monochromateur, d'un système mécanique de positionnement de l'échantillon (une platine de rotation) et d'un détecteur de rayonnement transmis. Ceci est illustré sur la figure 2.4 (Maire et al. 2004).

La platine de rotation est le support permettant de fixer l'échantillon et de le faire tourner sur 180° en maîtrisant très précisément l'angle de rotation. Le dispositif de détection permet de convertir les rayons X transmis en lumière visible avant qu'ils soient enregistrés par une caméra CCD. Tout le dispositif est associé à un système électronique pour l'acquisition des informations résultantes et à un ordinateur pour la reconstruction, le stockage et l'analyse d'images. Nous détaillons brièvement dans ce qui suit les spécificités techniques des monochromateurs et des détecteurs utilisés en tomographie synchrotron.

2.2.2.1 La source

Pour les tomographes de laboratoire, les rayons X sont produits dans un tube à vide à partir d'électrons accélérés et projetés sur une cible. Cette technique est souvent limitée : la durée d'un scan est de l'ordre de la demi-heure et la résolution spatiale est actuellement supérieure à 5 microns. La tomographie utilisée dans cette étude utilise le rayonnement synchrotron. Elle est mise en oeuvre à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble. Pour cela, des électrons émis par un canon à électron, sont accélérés dans un accélérateur linéaire puis transférés dans un accélérateur circulaire jusqu'à atteindre une énergie de 6 GeV. Ils sont alors envoyés dans l'anneau de stockage, dans lequel ils tournent à énergie constante pendant plusieurs heures à l'intérieur d'une chambre à vide. La trajectoire des électrons est définie par les champs magnétiques qu'ils traversent. Lorsqu'ils passent dans les aimants de courbure, les électrons sont déviés de plusieurs degrés pour décrire une trajectoire courbe. Lors de cette déviation les électrons émettent de la lumière

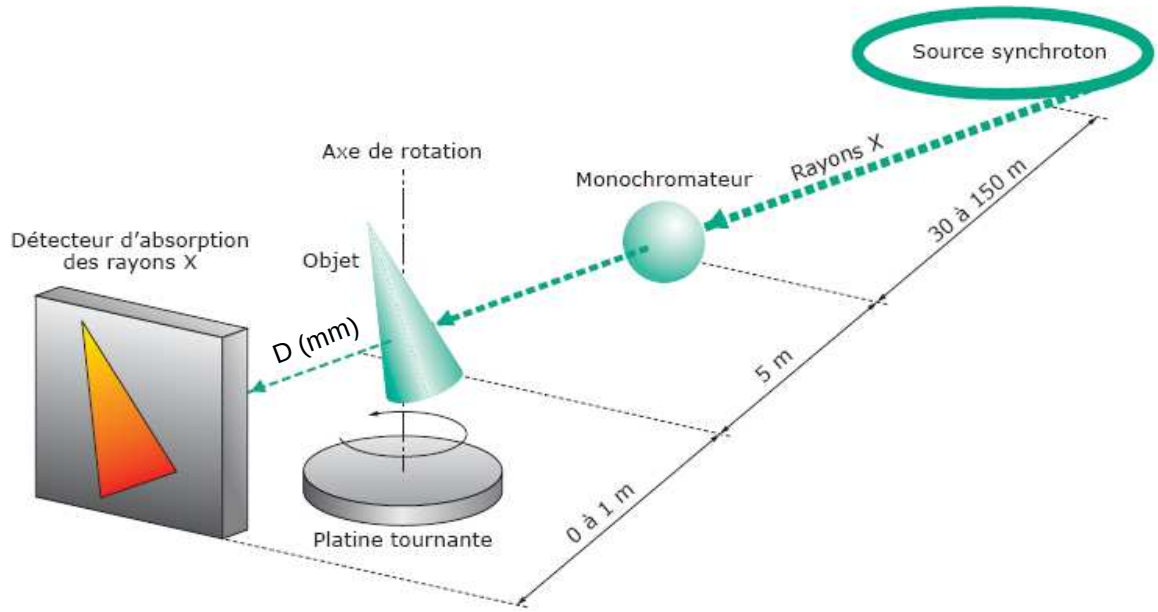


FIG. 2.4 – Schéma du dispositif expérimental classique dans une expérience de tomographie à rayons X synchrotron, (Maire et al. 2004).

synchrotron, les faisceaux émis se dirigent alors vers les lignes de lumière, disposées de manière tangente à l'anneau.

Le faisceau émis par le rayonnement synchrotron de l'ESRF présente des propriétés très intéressantes permettant d'obtenir des conditions inégalées par les dispositifs de laboratoire. Le faisceau est très brillant (flux très intenses), homogène, parallèle, cohérent et poly ou monochromatique, en comparaison avec celui, faible, polychromatique et divergent de la tomographie de laboratoire. Les images obtenues sont ainsi de très haute qualité. La résolution spatiale peut atteindre environ 0.3μm et les temps de scan peuvent descendre en dessous de la minute.

2.2.2.2 Le monochromateur

Un monochromateur est un instrument permettant, à partir d'un faisceau incident polychromatique, de sélectionner une radiation de longueur d'onde particulière. Pour cela, le faisceau incident est d'abord diffracté et un miroir permet de focaliser la radiation désirée sur une fente à travers laquelle la lumière est émise.

La monochromaticité permet d'éviter des artefacts dans la reconstruction tomographique, mais également de faire un travail plus fin. La valeur de l'énergie peut être choisie en fonction de l'échantillon par exemple pour optimiser le rapport signal sur bruit. Il est possible de révéler un élément atomique spécifique en sélectionnant une énergie proche d'un seuil d'absorption lié à une excitation des atomes de cet élément.

2.2.2.3 Le détecteur

Le détecteur est un des composants principaux qui conditionnent la résolution finale de l'image 3D. Après leur passage dans l'échantillon, les rayons X sont détectés par le système de détection. Dans le cas d'un faisceau de rayons X parallèles comme à l'ESRF, l'image n'est pas agrandie. Autrement dit, la résolution spatiale est directement déterminée par la résolution de détecteur.

Le principe des détecteurs bidimensionnels haute résolution consiste à convertir des rayons X en lumière visible par un matériau luminescent. L'image ainsi formée est agrandie et projetée par une optique sur une caméra CCD. En général, la caméra CCD doit procurer simultanément une bonne dynamique, un bruit faible et un temps de lecture le plus court possible.

2.2.3 Tomographie sur la ligne ID19 à l'ESRF

Dans notre cas, tous les essais ont été réalisés sur la ligne ID19 de l'ESRF. Sur cette ligne, la distance entre la source et l'échantillon est de 150 m. Cette distance permet aux photons d'avoir une grande cohérence latérale. La taille de la source est de 100 μm avec une ouverture angulaire de moins d'un microradian. Le faisceau X est parallèle et mono ou polychromatique. L'énergie doit être soigneusement choisie pour obtenir des images de bonne qualité. Elle doit être suffisamment grande pour qu'il y ait un minimum de photons qui atteignent le détecteur mais elle ne doit pas être trop élevée sans quoi l'échantillon devient transparent aux rayons X. Pour les matériaux composites de notre expérience l'énergie est réglée à 35 keV soit une longueur d'onde λ=0.3543 Å. La caméra CCD spécifique, FRELON (*fast readout low noise*), remplissant ces conditions a été développée à l'ESRF. Elle est refroidie par effet Peltier[2] et a des caractéristiques bien adaptées : 2048x2048 pixels, dynamique de 14 bits, temps de lecture de 65 ms, bruit électronique de 3 électrons/s. Ce type de détecteur permet d'obtenir de façon routinière une résolution spatiale de l'ordre du micron. La résolution de la caméra correspond à la taille de chaque élément sensible du détecteur. 1500 projections sont acquises pour reconstruire le volume, soit un pas de rotation de 0.12° entre chaque radiographie pour couvrir un angle de 180°. Dans notre cas, afin de pouvoir détecter les mèches de fibres de SMC (cf. chapitre suivant), la taille des voxels a été fixée à 7.5 μm.

[2]L'effet Peltier est un phénomène physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique.

2.3 Analyse des images

Les images brutes obtenues après reconstruction sont codées en nivaux de gris, ce qui au départ, constitue un volume de données très grand (plusieurs Giga de taille mémoire). Tout d'abord, afin de réduire la taille des données, l'image est recodée grâce à un programme développé à l'ESRF. Par la suite, les images peuvent être visualisées soit en rendu volumique 3D, soit en coupe 2D à l'aide de logiciels comme Amira, ImageJ ou Aphelion.

Cependant, une image en niveaux de gris ne permet pas une extraction directe des objets à analyser (pores, fibres...), soit parce que l'éclairement de l'échantillon n'est pas uniforme, soit parce que l'échantillon est perçu à travers un bruit assez important, soit encore parce que le contraste n'est pas suffisant. Pour aller plus loin d'un point de vue quantitatif dans l'analyse des microstructures (fractions volumiques de pores, de fibres ...), il est nécessaire d'utiliser des algorithmes d'analyse d'images, le plus souvent disponibles dans les logiciels cités précédemment. Dans notre cas, deux opérations élémentaires ont été appliquées aux volumes scannés et reconstruits à l'aide du logiciel ImageJ :

- le filtrage de l'image,
- le seuillage des niveaux de gris.

Comme nous le verrons par la suite, la qualité relativement médiocre des clichés obtenus sur SMC ne nous a pas permis d'utiliser d'autres algorithmes plus spécifiques et pertinents tels que la segmentation ou bien encore la squelettisation.

2.3.1 Filtrage

L'amélioration des images reconstruites est essentiellement obtenue par ce que l'on appelle une opération de filtrage. Les objectifs du filtrage sont d'éliminer les 'bruits' induits lors de la mesure, de rehausser le contraste si besoin, c'est-à-dire de renforcer les zones de transition. Ainsi, plusieurs filtres peuvent être utilisés.

Celui qui a retenu notre attention est le filtrage médian 3D, parce qu'il est particulièrement bien adapté pour réduire les bruits impulsionnels tels que ceux qui sont récupérés après reconstruction. Par bruits impulsionnels, on désigne des points qui seraient présents dans une image et qui sont très différents de leurs voisins. Pour supprimer ce type de bruit, on calcule l'intensité de la lumière sur les points voisins au point que l'on considère. Ensuite, on trie tous les points voisins en fonction de leur intensité lumineuse et on prend le point avec l'intensité médiane comme point résultat du filtrage (Coster & Chermant 1985). On donne un premier exemple 2D par filtrage médian avec une fenêtre de taille 3x3 pixels pour une configuration de valeur de gris illustrée par la figure 2.5. Le résultat obtenu dans le cas des SMC est illustré sur la figure 2.6(b), où le bruit visible sur la figure 2.6(a) a nettement été diminué.

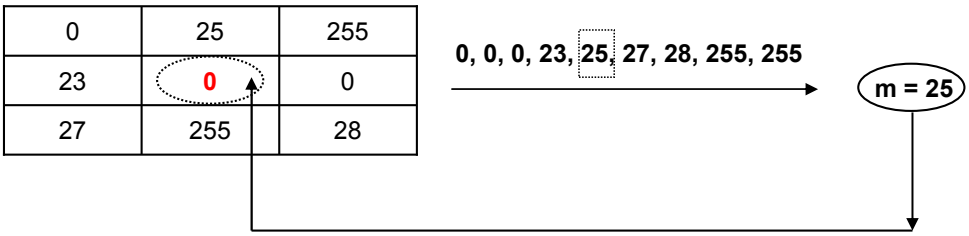


FIG. 2.5 – Exemple d'application d'un filtrage médian.

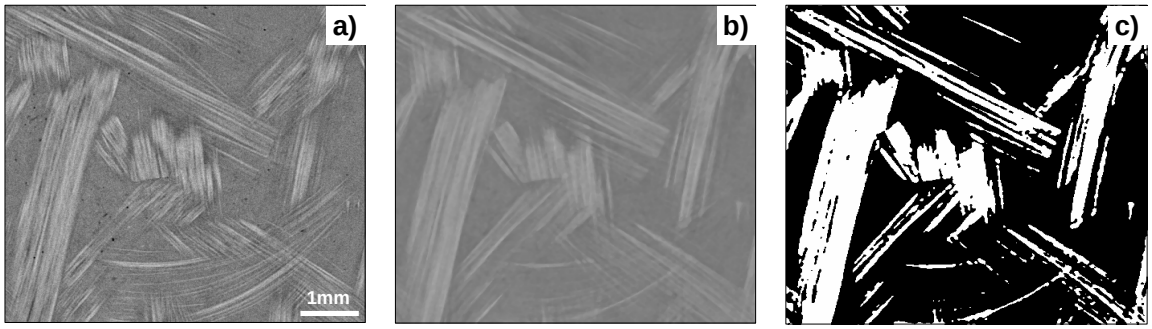


FIG. 2.6 – Coupe d'un SMC avant (a), après (b) filtrage médian et (c) après seuillage.

2.3.2 Seuillage

L'opération dite de "seuillage simple" consiste à mettre à zéro tous les pixels ayant un niveau de gris inférieur à une certaine valeur, appelée seuil, et à la valeur maximale les pixels ayant une valeur supérieure. Ainsi le résultat du seuillage est une image binaire contenant des pixels noirs et blancs, c'est la raison pour laquelle le terme de binarisation est parfois employé. Le seuillage permet de mettre en évidence des formes ou des objets dans une image, comme l'illustre l'exemple de la figure 2.7. Dans notre cas, cette technique nous a permis de quantifier la fraction volumique de pores et de fibres (cf. chapitre suivant).

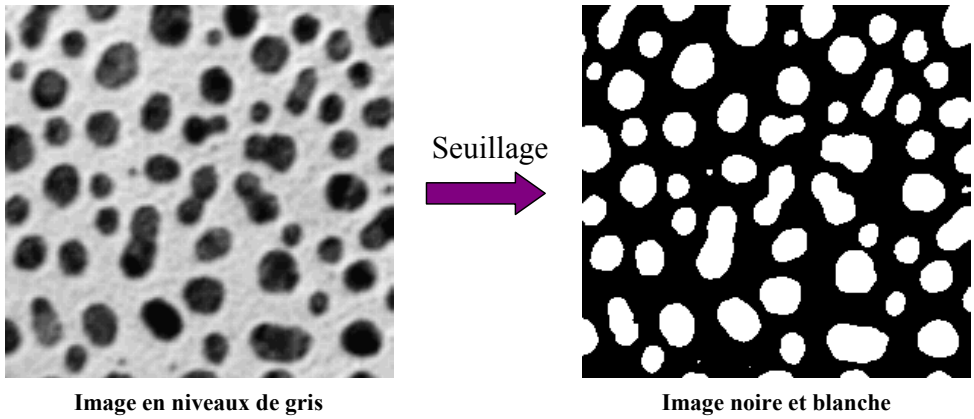


FIG. 2.7 – Opération de seuillage.

Le choix du seuil de binarisation est en général effectué à l'aide de l'histogramme des niveaux de gris de l'image étudiée. A titre d'exemple, la figure 2.8(a) représente l'histogramme des niveaux de gris obtenu après le scan d'un échantillon de composite à matrice epoxy renforcée par des tissus de mèches de fibres de verre longues (Schell et al. 2006). Trois pics se dégagent de cet histogramme, correspondant respectivement à la phase fibres de verre, à la résine epoxy, et enfin aux pores. Le pic relatif aux fibres de verre se distingue bien des deux autres, si bien qu'il est relativement aisé d'isoler à partir de ce graphe la phase fibres, en plaçant un seuil au col situé entre les pics de l'epoxy et celui des fibres. Le résultat de ce seuillage est illustré sur la figure 2.8(b), où le renfort fibreux est parfaitement bien isolé et se distingue très bien.

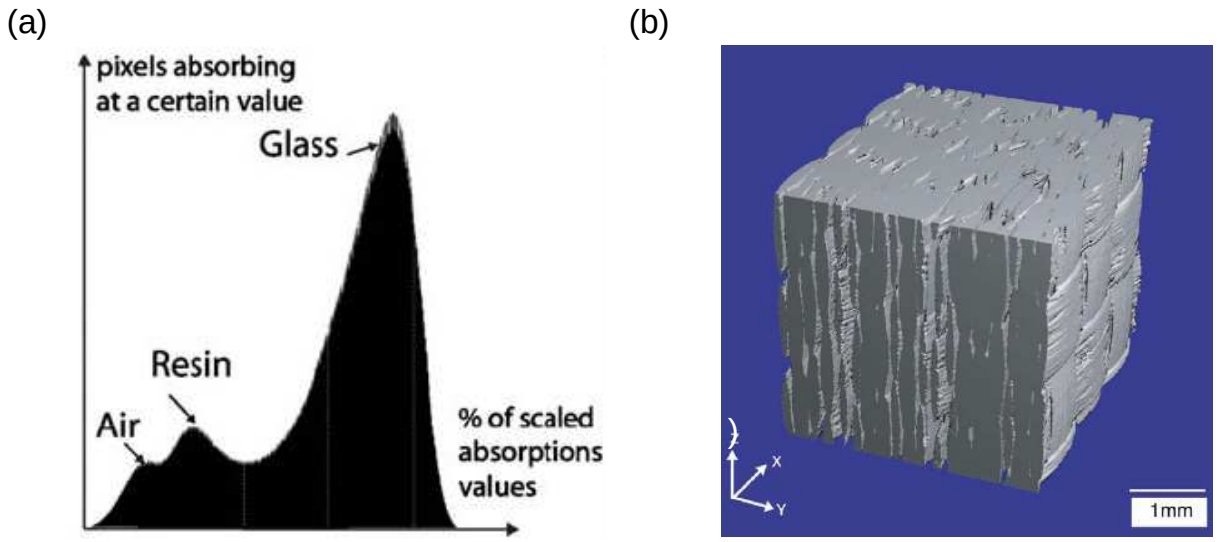


FIG. 2.8 – Histogrammes des niveaux de gris (a) et reconstruction en volume 3D après seuillage (b) d'un échantillon de composite à matrice epoxy renforcée par des tissus de mèches de fibres de verre, (Schell et al. 2006).

Il est important de noter que le seuil peut être beaucoup plus délicat à déterminer. C'est le cas par exemple pour celui que l'on pourrait placer pour isoler les pores dans ce composite, les pics des phases air et epoxy se chevauchant légèrement (cf. figure 2.8(a)). Cette incertitude de placement du seuil induit une incertitude sur les paramètres microstructuraux : fraction volumique, forme des objets... Nous verrons dans le chapitre suivant que dans le cas des SMC (cf. aussi exemple de la figure 2.6), ce problème est exacerbé par le très faible contraste de niveaux de gris obtenu entre matrice et mèches.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord détaillé le principe de la tomographie RX, ses différents modes, ainsi que son dispositif. Nous avons également spécifié les différents outils d'analyse d'images que nous avons utilisés pour étudier les microstructures des composites SMC comprimés, travail qui fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Etude de la microstructure des Sheet Molding Compounds

Sommaire

3.1 Introduction 98

3.2 Rappels sur les résultats expérimentaux de moulage par compression de SMC 99

3.2.1 Moulage des plaques SMC 99

3.2.2 Résultats expérimentaux 99

3.2.3 Calcination 102

3.2.3.1 Principe de mesure 102

3.2.3.2 Méthode de mesure du taux de fibres par calcinations successives 103

3.2.3.3 Résultats 104

3.2.4 Remarques 105

3.3 Analysis of the microstructures of SMC parts using X-ray microtomography 106

3.3.1 Introduction 107

3.3.2 Materials and compression moulding experiments 109

3.3.3 X-ray microtomography 110

3.3.3.1 Preparation of samples and procedure to obtain X-ray micrographs 110

3.3.3.2 Absorption vs. phase contrast imaging modes . . 112

3.3.3.3 Determination of the volume fractions of pores and fibres 113

3.3.3.4 Characterisation of fibre-bundle microstructures . 115

3.3.4 Results 118
3.3.4.1 Volume fraction of fibres and porosity 118
3.3.4.2 Analysis of fibrous microstructures 123
3.3.5 Discussion 127
3.3.5.1 Flow mechanisms at the mesoscopic scale / Segregation 127
3.3.5.2 Porosity 130
3.3.5.3 Deflection of bundles in core zones 131
3.3.5.4 Widening and flattening of buldles in core zones . 132
3.3.5.5 Orientation of bundles in core zones 133
3.3.6 Conclusion 134

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les observations par microtomographie RX des microstructures de plaque SMC après mise en forme. Dans une première section, nous détaillons les expériences de moulage de compression de SMC par Pizette (2003), afin de rappeler au lecteur les grandes caractéristiques du comportement rhéologique du matériau SMC. En particulier, ces expériences mettent en évidence l'influence des paramètres procédés comme la vitesse de compression, la température initiale des flans et la géométrie des moules. Dans ce travail, l'éventuelle hétérogénéité de répartition des taux de fibres, phénomène appelé ségrégation, avait été étudiée par la méthode de calcination.

Dans la section 3.3, des observations par microtomographie RX, avec le mode de contraste de phase, sont effectuées sur des échantillons cylindriques prélevés dans les plaques moulées par Pizette (2003), en différentes positions le long de la direction d'écoulement. Tous les résultats concernant la distribution des pores, des fibres, la géométrie, la déflexion, l'orientation des mèches de fibres... sont présentés. Cette section est présentée sous forme d'un article en anglais. Cet article a été accepté dans une revue internationale "*Composites Part A*".

3.2 Rappels sur les résultats expérimentaux de moulage par compression de SMC

3.2.1 Moulage des plaques SMC

Le SMC utilisé, élaboré par la société Mecelec Composites et Recyclage est dénommé LP606. Sa composition est donné dans le paragraphe 3.3.2.

Les moulages de SMC ont été réalisés sur une presse industrielle installée dans la société Compositec (Le Bourget du Lac). La force de fermeture peut atteindre 4000 kN et la vitesse de déplacement 300 mm.s^{-1}. Cette presse peut réaliser le moulage de plaques de SMC simples ou nervurées de 500x500 mm^2. Pour étudier les phénomènes de ségrégation des fibres lors de la compression des SMC, Pizette (2003) a moulé deux types de plaques du même SMC LP606, suivant :

- **Moulage de plaques de SMC dans une matrice à fond plat**

Les échantillons sont comprimés dans un canal à fond plat (sans obstacle). La vitesse de fermeture est constante, égale 1 mm.s^{-1}, l'échantillon est placé à gauche de la matrice, la température initiale des flans est de 30, 40 et 60°C. Dans cette configuration, l'échantillon initial est composé de 3 feuilles superposées de dimensions dans le plan 170x500 mm^2, l'épaisseur moyenne initiale de l'échantillon étant de 8.5 mm.

- **Moulage de plaques de SMC dans une matrice à fond en escalier**

Les échantillons sont comprimés dans un canal à fond en escalier. L'escalier est créé en plaçant au fond de la matrice une plaque en alliage d'aluminium avec une face inférieure plane et une face supérieure comportant deux marches usinées perpendiculairement à l'axe du canal (plus détaillé dans Dumont et al. (2007a)). Le but est de perturber l'écoulement sans pour autant effectuer des modifications importantes de la matrice. La vitesse est constante égale à 1 mm.s^{-1}, deux températures initiales d'échantillon ont été testées, (ambiante, 60°C). L'échantillon, placé initialement à gauche de la matrice, est composé de 5 feuilles de dimensions dans le plan 170x500 mm^2, l'épaisseur moyenne initiale de l'échantillon étant de 14 mm.

3.2.2 Résultats expérimentaux

- **Moulages de plaques dans le canal à fond plat**

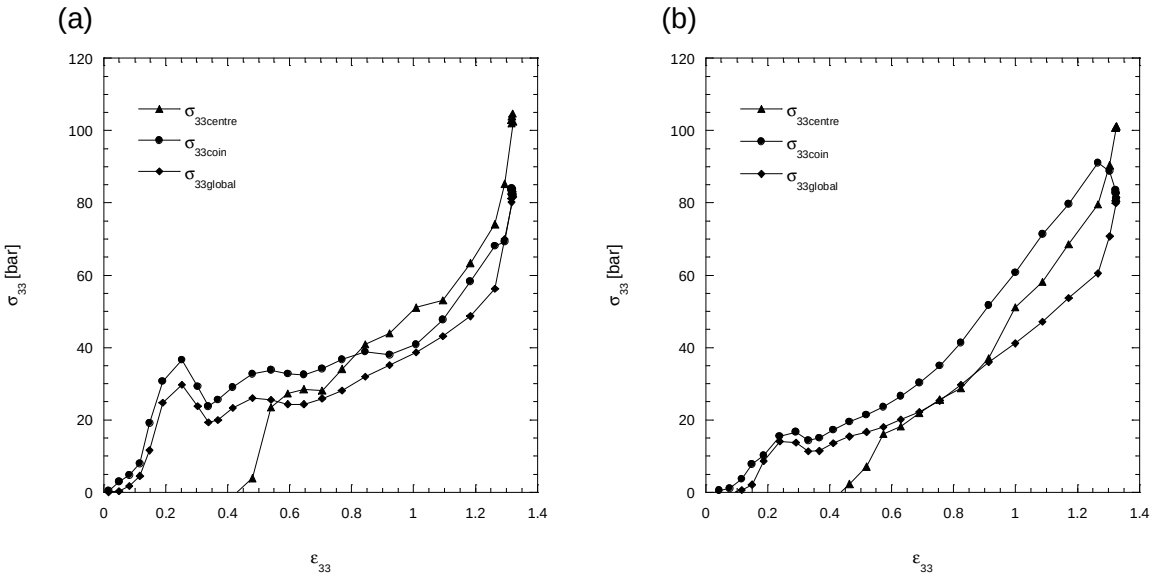


FIG. 3.1 – Allure générale des courbes obtenues lors de la compression en canal à fond plat (vitesse de 1 mm.s^{-1}) : courbes contraintes axiales σ_{33} en fonction de la déformation logarithmique axiale ε_{33} pour $T_{\text{échantillon}}$ =30°C (a) et $T_{\text{échantillon}}$=60°C (b).

L'analyse des essais porte sur les évolutions en fonction de la déformation ε_{33} de l'échantillon, d'une part de la contrainte axiale σ_{33} globale, calculée à partir de la force de fermeture de la presse, et d'autre part sur des contraintes σ_{33} locales mesurées localement, grâce aux capteurs de pression insérées dans le poinçon de la presse en différents endroits du moule. La contrainte axiale globale et la déformation axiale logarithmique (cas des compressions en canal en fond plat) ont été calculées en supposant que le mélange SMC était incompressible.

La figure 3.1 représente l'allure générale des contraintes axiales globales en fonction de la déformation logarithmique ε_{33} pour deux essais en canal dans la matrice à fond plat avec une vitesse de fermeture de 1 mm.s^{-1} et les températures initiales de l'échantillon de 30°C (figure 3.1a) et 60°C (figure 3.1b).

On constate que les contraintes axiales σ_{33} augmentent d'abord assez rapidement, puis elles atteignent un plateau à environ 20% de déformation axiale ε_{33}. Les contraintes axiales augmentent à nouveau plus fortement à partir d'une déformation axiale ε_{33}= 50%. Cette tendance peut être expliquée d'une part par d'éventuels frottement du SMC avec le moule, d'autre part par l'orientation des fibres dans la direction de l'écoulement.

On remarque aussi que les contraintes normales σ_{33} mesurées localement, au centre et au coin du moule (la position des capteurs de pression) et la contrainte normale mesurée globalement sont très peu différentes tout au long de l'écoulement (figure 3.1).

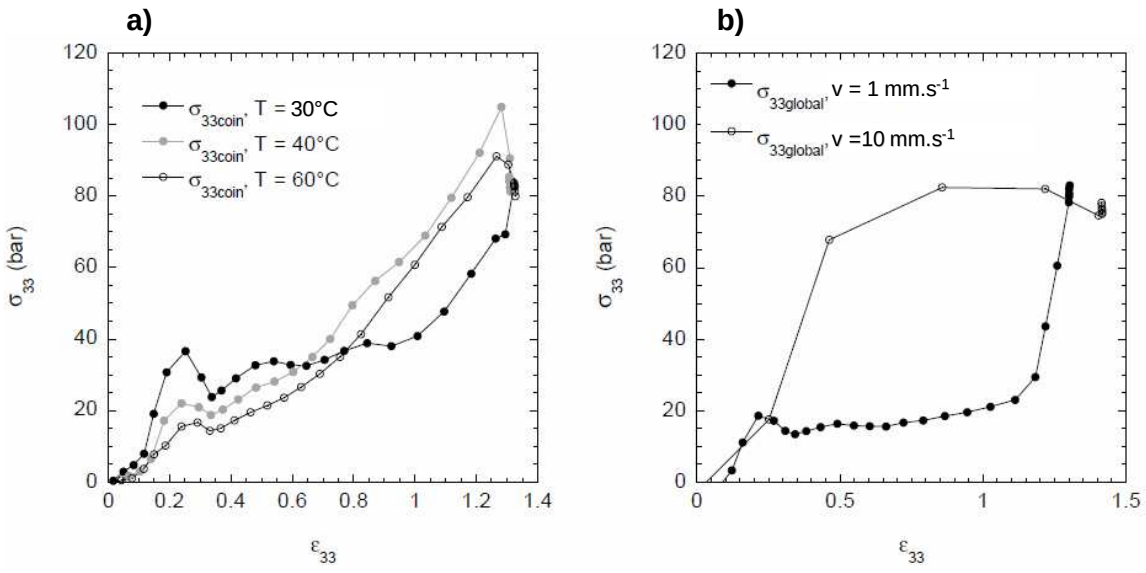


FIG. 3.2 – Influence de la température initiale des flans $T_{\text{échantillon}}$ à vitesse de fermeture de 1 mm.s^{-1} (a) et de la vitesse de fermeture à $T_{\text{échantillon}}$ =40°C (b) pour des essais de compression en canal à fond plat.

Influence des paramètres de moulage

La figure 3.2a montre la contrainte axiale locale σ_{33} "coin" en fonction de la déformation ε_{33} pour trois températures initiales des échantillons. On remarque que la contrainte axiale diminue avec l'augmentation de la température pour une déformation ε_{33} comprise entre 0.3 et 0.6. La figure 3.2b représente l'influence de la vitesse de compression sur la contrainte axiale globale en fonction de la déformation ε_{33}. On constate que la contrainte axiale augmente très fortement avec la vitesse de compression et montre le caractère fortement visqueux du SMC.

- **Moulage de plaques dans le canal en fond en escalier**

La figure 3.3 représente les évolutions temporelles de la contrainte normale σ_{33} mesurée par des capteurs dans un des coins et au centre du moule et de la contrainte σ_{33} "globale" en fonction du temps pour un essai en canal à fond en escalier pour une température initiale des échantillons de $T_{\text{échantillon}} = 60$°C et une vitesse de fermeture de 1 mm.s^{-1}.

On remarque que ces courbes ont une allure proche de celles obtenues par les essais dans le canal à fond plat. Cependant, on observe que les contraintes axiales σ_{33} mesurées augmentent brutalement lorsque la matière passe dans les deux convergents (un premier raidissement des courbes est observé pour une déformation axiale ε_{33} de 30% et un autre

pour une déformation de 100%). On observe aussi que la contrainte locale au centre est bien supérieure à la contrainte locale mesurée dans le coin du moule et à la contrainte globale : les obstacles géométriques du moule induisent une hétérogénéité marquée du champ de contrainte sur la longueur de l'écoulement.

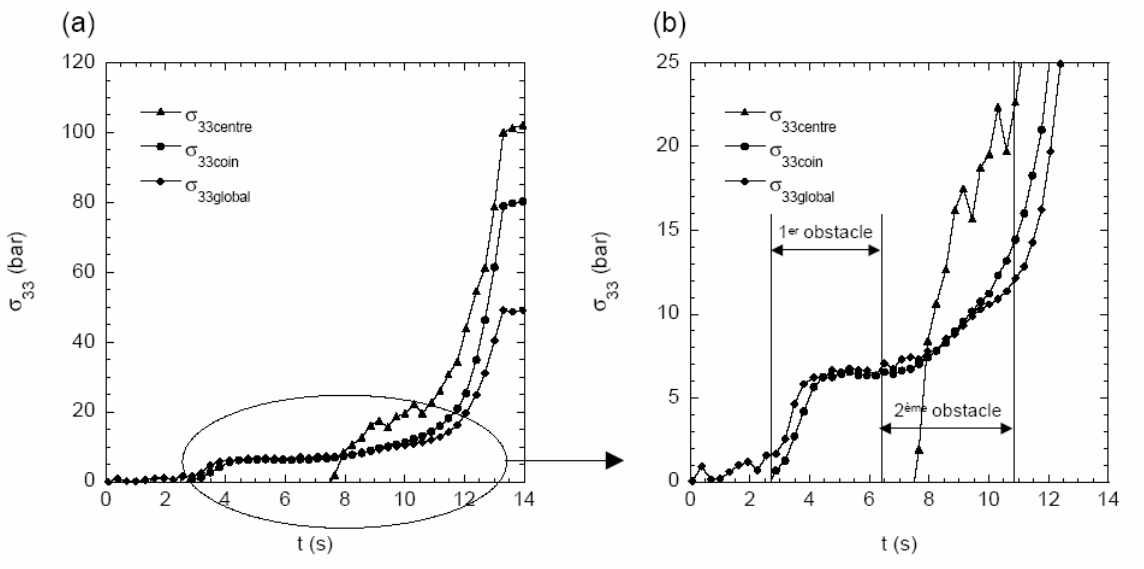


FIG. 3.3 – Allure générale des courbes obtenues lors de la compression en canal avec «moule escalier» (vitesse 1 mm.s^{-1}, $T_{\text{échantillon}}$= 60°C) : courbes contraintes axiales σ_{33} en fonction du temps.

3.2.3 Calcination

Les mesures de taux massiques de fibres ont été réalisées par Pizette (2003) par calcination à 500°C et 800°C suivie d'une attaque à l'acide chlorhydrique, puis pesée des résidus. Nous donnons plus de détails concernant cette méthode.

3.2.3.1 Principe de mesure

L'échantillon de SMC est composé de résine, de charges et de fibres. Dans un premier temps, il est calciné à 500°C pour faire disparaître la résine, puis à 800°C pour dégrader les charges. En mesurant la masse de l'échantillon après chaque calcination et en connaissant le pourcentage de charges qui se dégrade entre 500°C et 800°C, on détermine la masse de résine et la masse de charges. Enfin, avec la masse initiale de l'échantillon, on peut en déduire la masse de fibres de verre.

3.2.3.2 Méthode de mesure du taux de fibres par calcinations successives

La démarche est effectuée suivante :

- La masse initiale m_{init} de l'échantillon prélevé dans une des plaques de SMC moulées est mesurée.
- Une première calcination à 500°C permet de faire disparaître la résine polyester et les différentes adjuvants de l'échantillon. Dans l'échantillon, il ne reste seulement que les charges minérales $CaCO_3$ non dégradées et les fibres de verre. Une fois cette première calcination effectuée, l'échantillon est à nouveau pesé : la masse m_{500} de l'échantillon après calcination à 500°C est obtenue. On peut ainsi calculer la masse des composés organiques $m_{organiques}$ dans l'échantillon :

$$m_{organiques} = m_{init} - m_{500}. \tag{3.1}$$

- L'échantillon est ensuite calciné une deuxième fois à 800°C et pesé m_{800}. Après cette calcination, l'échantillon ne contient plus que les fibres de verre et les charges minérales qui n'ont pas été dégradées. Le coefficient de dégradation k_d qui s'écrit comme le rapport de la masse de CO_2 (m_{CO_2}) dégagé au cours de la calcination sur la masse de $CaCO_3$ (m_{CaCO_3}) initiale des charges minérales a été obtenu expérimentalement par Pizette (2003) (à noter que celui-ci est légèrement différent de la prévision théorique) :

$$k_d = \frac{m_{CO_2}}{m_{CaCO_3}} = 0,41 \pm 2,5\% \qquad \text{théoriquement :} \qquad k_d = 0,44. \tag{3.2}$$

Connaissant le coefficient de dégradation k_d et la masse de l'échantillon à 500°C (m_{500}) et 800°C (m_{800}), il est facile d'obtenir la masse de charges $m_{charges}$ et de fibres m_{fibres} présentes dans l'échantillon initialement, soit respectivement :

$$m_{charges} = \frac{m_{500} - m_{800}}{k_d} \tag{3.3}$$

et

$$m_{fibres} = \frac{m_{800} - (1 - k_d)m_{500}}{k_d}, \tag{3.4}$$

ainsi que le taux de fibres massique τ_{fibres} :

$$\tau_{fibres} = \frac{m_{fibres}}{m_{init}}. \tag{3.5}$$

Enfin, le taux de fibres volumique f est obtenu grâce à l'expression :

$$f = \frac{\rho_{SMC}}{\frac{\rho_{fibres}}{\tau_{fibres}} + \rho_{SMC} - \rho_{fibres}} \tag{3.6}$$

où : $\rho_{SMC}; \rho_{fibres}$ représentent respectivement la densité de SMC et la densité de fibres.

3.2.3.3 Résultats

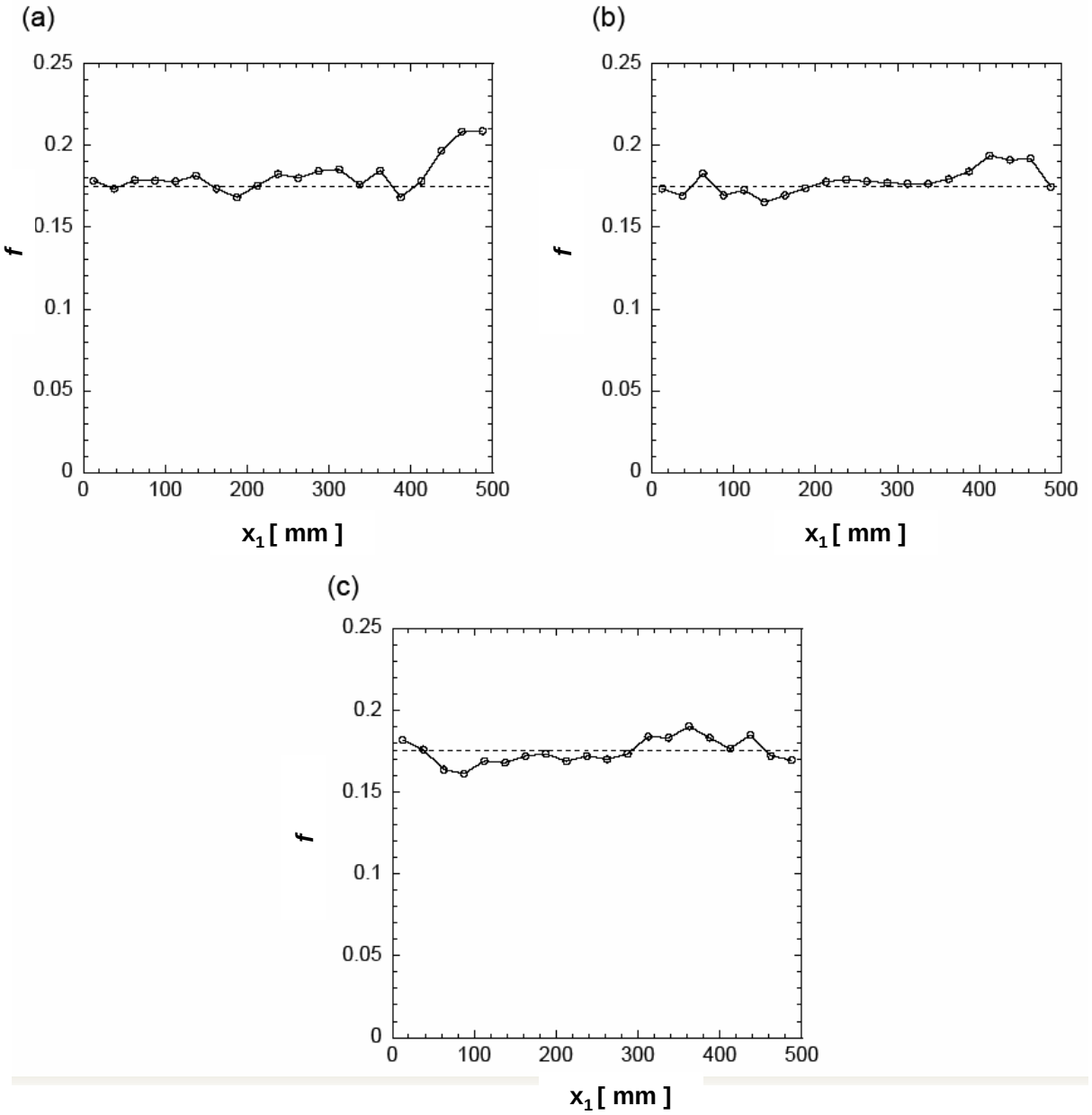


FIG. 3.4 – Evolution du taux volumique de fibres f en fonction de l'abscisse x_1 des pièces moulées par compression en canal (v=1 mm.s^{-1}) avec moule en escalier à $T_{\text{échantillon}} = 30°C$ (a) et $T_{\text{échantillon}} = 60°C$ (b), et avec moule à fond plat à $T_{\text{échantillon}} = 60°C$ (c).

La figure 3.4 représente l'évolution du taux de fibres le long des échantillons moulés dans trois configurations : compression en canal (v=1 mm.s^{-1}) avec moule en escalier à $T_{\text{échantillon}} = 30°C$ (a), $T_{\text{échantillon}} = 60°C$ (b) et avec moule à fond plat à $T_{\text{échantillon}} = 60°C$ (c). On constate que le taux de fibres est relativement constant sur une grande partie

des échantillons déformés sauf au fond de la plaque. Il y a une légère croissante du taux de fibres du bout de la pièce. Il semble que la ségrégation soit peu influencée par la température.

3.2.4 Remarques

Les travaux résumés dans cette section (3.2) ont fourni une base de données expérimentales importantes, utilisable pour mieux comprendre la physique de la déformation des SMC au cours de leur mise forme. Ces résultats ont mentionné l'influence des paramètres comme la géométrie du moule, la température, la vitesse de fermeture sur les phénomènes de ségrégation des fibres lors de mise en forme. Ces résultats ont également montré que pour ce genre de composite et dans des conditions de déformation proches de celles rencontrées industriellement, le phénomène de ségrégation est peu marqué.

L'étude concernant la microstructure des SMC présentée dans la section 3.3 est réalisée sur des échantillons prélevées dans les plaques mise en forme par Pizette.

3.3 Analysis of the microstructures of SMC parts using X-ray microtomography

Abstract :

X-ray microtomographs of small cylindrical samples cut from non-deformed and compression moulded Sheet Moulding Compounds (SMC) plates have been analysed. In order to be able to distinguish pores and fibre-bundles from the filled polymer matrix, the phase contrast mode was used. Results emphasise a significant decrease of the porosity after moulding, such a phenomenon being enhanced with increasing the initial SMC temperature. The comparison of non-deformed and compression moulded samples also show that a severe segregation of the polymer matrix occurs through the thickness of the plates during compression moulding. The resulting sub-structures of compression moulded plates through their thickness systematically exhibit a core zone sandwiched between upper and lower skins. Inside the skins, the fibre content and the porosity are weaker than in core zones, and fibre-bundles are highly broken up. On the contrary, fibre-bundles remain preserved in core zones. Therein, it has been possible to quantify the significant flattening and widening of bundles, their weak bending as well as their orientation. Lastly, the experimental results allow to establish guidelines in order (i) to optimise processing conditions (ii) to improve models for the rheology of SMC.

Key words : A. Polymer-matrix composites (PMC's), B. Fibrous Microstructure, B. Porosity, D. X-ray microtomography, E. Compression moulding

3.3.1 Introduction

Sheet Moulding Compounds (SMC) are widely used by the car industry to produce cost-efficient lightweight and large body panels. SMC form continuous sheets (thickness $\approx 2-3$ mm) containing approximately 25 wt% chopped fibre-bundle mats embedded in a thick thermoset matrix essentially made of mineral fillers (e.g. $\approx$ 45 wt% of $CaCO_3$), polyester resin ($\approx$ 25 wt%) and other additives ($\approx$ 5 wt%). Usually, fibre bundles are composed of approximately 200 glass fibres, which length and diameter equal to $10-50$ mm and 15 μm, respectively. In order to produce parts, SMC sheets are first cut, stacked and placed in a hot mould ($\approx$ 150°C). Then, they are squeezed at a closure velocity varying between 0.1 and 10 mm s^{-1}. Once the mould is filled, it is maintained closed during the curing stage (from 60 to 120 s). Finally the moulded part is ejected.

Some major microstructural changes can occur during this compression moulding stage, such as evolution of spatial and orientation distributions of fibre bundles, formation and evolution of voids... These changes have significant impacts on final physical and mechanical properties of moulded parts (Osswald & Tseng 1994, Thomasson & Vlug 1996)

as well as on their surface aspects (pinholes, craters, surface waviness...) (Feuillade et al. 2006). In order to characterise them, many different techniques have been investigated as for instance charring and weighting techniques, microscopy, X-ray absorption radiography or microtomography. The charring and weighting technique (Christensen et al. 1997, Dumont et al. 2007a) permits to determine the average mass fraction of fibres within samples cut from SMC parts. If this type of analysis may be important to study the phenomenon of fibre segregation, charring samples has the disadvantage to entirely destroy the network as well as the geometry of deformed bundles. Optical or scanning electron microscopy can be used to bring precious information on the impregnation of bundles by the matrix and also on the evolution of the shape of bundles' cross sections through the thickness of SMC parts (Comte et al. 2006). Measuring the orientation of bundles by analysing the shapes of bundles' cross sections on the obtained micrographs, as it has been developed for composites reinforced with monofilament short fibres (Bay & Tucker III 1992, Eberhardt et al. 2001), is however very difficult due to the complexity of the geometry of bundles. Absorption X-ray radiography can also be used to characterise the orientation of bundles (Teyssier et al. 2003a,b). In that case, top view micrographs of SMC parts are analysed. If it is a non-destructive method, information that can be gained (preferred directions of microstructures within the composites) is averaged through the thickness of the parts. Likewise, there is a small mismatch between the absorption properties of the polymer matrix (which contains a large amount of $CaCO_3$ fillers) and the glass fibre bundles so that it is impossible to distinguish between these two phases. More recently, Comte et al. (2006) analysed a non-deformed and non-cured SMC sample using the X-ray absorption microtomography. With this technique, it was possible to measure the pore content inside the sample. Nonetheless, as in the case of X-ray radiography, the absorption mode did not give satisfactory results to observe bundles inside the tested SMC sample.

Consequently, it seems very difficult to learn easily, with a single observation technique, a lot on the microstructure of a given deformed SMC sample. An experimental technique, which would give some answers on the amount of porosity, the bundles' distribution and orientation distribution before and after the flowing stage, as well as on their flattening, their bending and breaking up..., would greatly help manufacturers to optimise the processing conditions and the properties of produced parts. In particular, this would allow to improve or to discuss the validity of physical assumptions of mesoscopic models (Hieber & Shen 1980, Silva-Nieto & Fisher 1981, Lee et al. 1984, Barone & Caulk 1986, Castro & Griffith 1989, Advani & Tucker 1990, Castro & Griffith 1990, Osswald & Tucker 1990, Kim et al. 1992, Leterrier & G'Sell 1996, Lin et al. 1997, Dumont et al. 2003, Ambrams & Castro 2003, Dumont et al. 2007a) or network models of fibres or bundles (Toll

& E.Månson 1994, Souloumiac & Vincent 1998, Servais et al. 1999, Le-Corre et al. 2004, 2005), both aimed at predicting the flow and the evolution of fibrous microstructures of such polymer composites during compression moulding.

A possible way to circumvent the difficulties in observing the microstructures of SMC is to process and then deform transparent model composites the microstructures of which try to mimic the entangled bundle networks of industrial SMC. For example, by studying the rheology of highly concentrated bundle suspensions made with a PMMA matrix subjected to homogeneous simple and plane strain compressions, it was possible to observe the local deformation as well as the rotation of fibre-bundles induced during flow (Dumont et al. 2007b).

In the present study, we have tried to overcome the above difficulties, in order to investigate whether similar local deformation mechanisms occur during in situ compression moulding of industrial SMC. For that purpose, small cylindrical samples were cut from SMC plates that had been compression moulded in an earlier work (Dumont et al. 2007a). The composition of the SMC plates as well as their processing conditions are briefly recalled in section 3.3.2. The cylindrical samples were scanned using a X-ray microtomograph and the phase contrast imaging mode was used. As clearer in the following (section 3.3.3), this observation mode allows a better distinction of the filled polymer matrix and the glass fibre bundles. Experimental observations are presented in section 3.3.4. They cover two main aspects : the analysis of porosity and that of the fibrous microstructure before and after compression. Trends, which can be deduced from these observations, are discussed in the last section.

3.3.2 Materials and compression moulding experiments

The SMC that were compression moulded in (Dumont et al. 2007a) were standard Low Profile SMC (LP 606) processed by Mecelec Composite and Recyclage (Tournon,France). The initial sheets had an average thickness of approximately $2.5 - 3$ mm and were composed of a polyester resin that was mainly filled with $CaCO_3$ mineral charges of typical diameter 2 μm (see table 3.1 for the composition) and glass fibre-bundles ($\approx$ 25 wt%), with approximately elliptical cross section (major axis $a_{00} \approx 0.66$ mm and minor axis $b_{00} \approx 0.06$ mm), each of them containing 200 fibres of diameter $d \approx 15$ μm and length $l = 25$ mm.

Compression moulding experiments were performed using an instrumented industrial hydraulic press (maximum axial force of 4000 kN and axial maximum velocity 40 mm s^{-1}, Compositec, Le Bourget du Lac, France). This press was equipped with a standard mould

used to produce square plates of constant thickness, which could be modified by adding an aluminium stair part to produce square plates with a variable thickness (in-plane dimensions of 500×500 mm^2). For all mouldings, the mould temperature was maintained constant at 150°C and the initial surface of all SMC charges put inside the moulds was $S_0 = l_0 \times L_0 = 170 \times 500$ mm^2.

Composition of the paste	% wt
Polyester resin	19,60
Styrene	1,56
Catalyor + Inhibitor	0,56
ZnSt	1,31
M additive	0,98
Low Profil additive	13,07
MgO	0,85
$CaCO_3$	62,07

TAB. 3.1 – Composition of the paste

The microstructures of four plates of the previous study have been characterised here, all the considered plates being compressed with an axial punch velocity of 1 mm s^{-1} and with an initial charge put in the left part of the mould, see figure 3.5. Moreover, the maximum limit of the axial compression force was fixed to 2500 kN, leading to an average mould closing pressure p of 10 MPa.

The first plate, i.e. plate A (cf. figure 3.5(a)), was obtained without material flow, i.e. just by curing by simple contact with the upper and lower parts of the mould a SMC charge made of five SMC stacked layers (initially at room temperature, i.e. 30°C). The second plate, i.e. plate B (figure 3.5(b)), was moulded in the standard mould from an initial SMC charge made of three stacked layers preheated at 60°C for 10 min. Two last plates, i.e. plates C and D (figure 3.5(c)), were moulded in the modified mould from an initial stack of five SMC layers. Among these two plates, plate C was initially preheated at 60°C for 10 min and plate D was obtained from a SMC charge initially at room temperature.

3.3.3 X-ray microtomography

3.3.3.1 Preparation of samples and procedure to obtain X-ray micrographs

In order to obtain 3D representations of the SMC microstructures with X-ray microtomography, cylindrical samples (height 2 mm$< h <$ 14 mm and diameter $d = 10$ mm) were

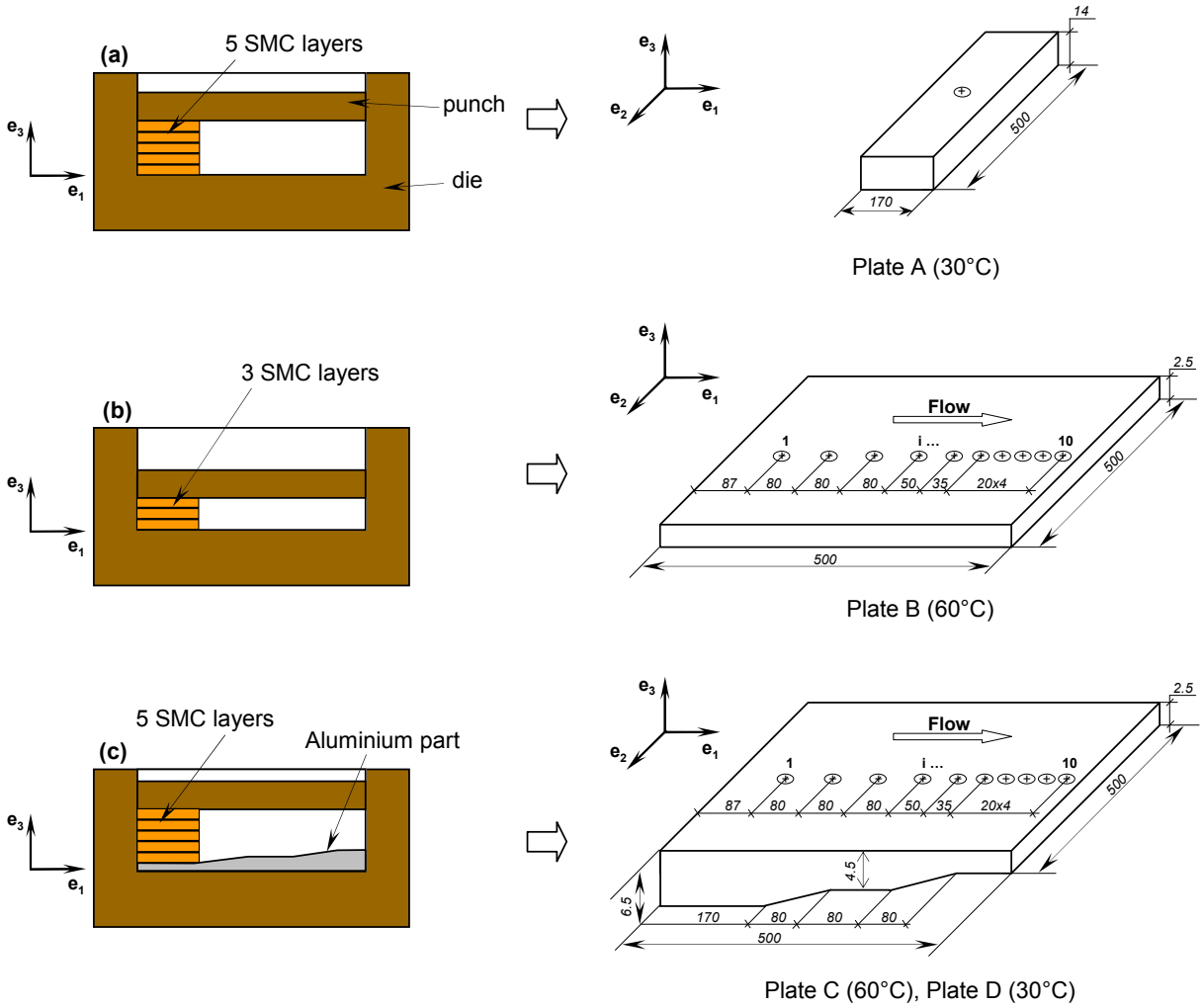


FIG. 3.5 – Schematic representations of the side views of the standard and modified moulds with the initial charges of SMC (left) used to produce plates A (a), B (b) and C, D (c) (right). Circles drawn on the surfaces of the compression moulded plates indicate the location of cylindrical samples that were cut and used for X-ray microtomography.

first cut using a water-jet cutting machine in different locations of the produced plates A, B, C and D. Circles drawn on the surface of the plates of the right-hand side of figure 3.5 indicate the locations of these samples. For the non-deformed plate A, only one sample was cut in the middle of the plate. For the other plates, ten cylindrical samples were cut along a line parallel to the flow direction. For instance, for plate B, these samples were named $B_1, \ldots, B_i, \ldots, B_{10}$ with the index i increasing as the samples were closer to the flow front.

The cut samples were then scanned using the X-ray source provided at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) on beamline ID19. More pre-

cisely, they were exposed to an electron beam energy of 35 keV as a 2048 × 2048 CCD camera (Frelon, ESRF) took pictures of 1500 projections over 180 degrees of the cylindrical samples. Typically the time needed to scan completely a sample was about 6 min. From these projections, a specially designed software (ESRF) was used to reconstruct 3D grey scale images (256 grey levels) of the scanned samples with a voxel size of 7.5 μm. Please notice that for technical reasons, it has not been possible (i) to scan samples C_1 and C_9, (ii) to get a full scan of sample A, which first SMC layer has been truncated.

3.3.3.2 Absorption vs. phase contrast imaging modes

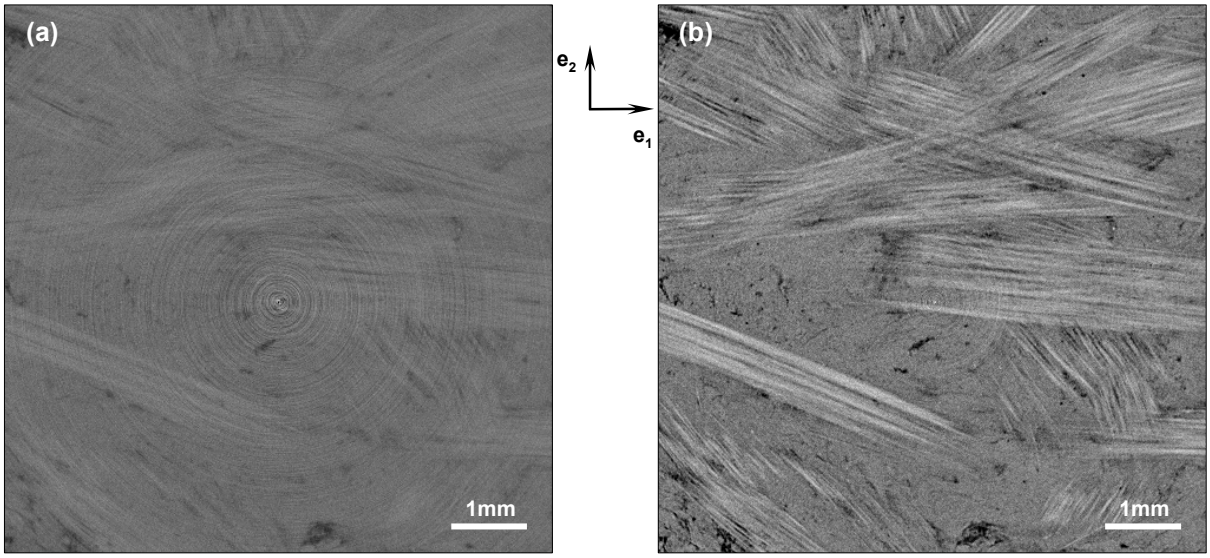


FIG. 3.6 – 2D-micrographs showing the same cross-section, i.e. at $x_3 = h/2$, taken from sample B_5. They have been obtained by X-ray microtomography using the absorption mode (a) or the phase-contrast mode (b). Polymer matrix is in dark grey, fibres are in light grey and pores are in black.

Some samples were first scanned using the common absorption imaging mode with a small focal distance of 30 mm. As an example, the X-ray microtomograph given in figure 3.6(a) was obtained with this mode and represents an in-plane cross-section taken in the middle of sample B_5. From such a microtomograph, it is extremely difficult to distinguish the fibre bundles from the filled polymer matrix, as already mentioned by Comte et al. (2006). This is mainly ascribed to the weak difference between the absorption properties of the glass fibre-bundles and of the $CaCO_3$ mineral fillers contained in the polyester matrix. In order to enhance the contrast between the SMC matrix and the bundles, the phase contrast mode with a larger focal distance of 310 mm was thereby used (Cloetens et al. 1996, Nugent et al. 1996, Cloetens et al. 1997, 2000, Mayo et al. 2003, Baruchel et al.

2006). The micrograph shown in figure 3.6(b) represents the same cross section than that of figure 3.6(a), but obtained by using the phase contrast mode. As evident from these two microtomographs, the observation of bundles and pores inside the filled polymer matrix is much easier with the phase contrast mode than with the absorption mode. Consequently, for all subsequent analyses, samples were scanned using the phase contrast mode.

3.3.3.3 Determination of the volume fractions of pores and fibres

In order to gain estimates of the volume fractions of pores and bundles, the 3D grey scale images were first "cleaned" with a standard 3D median filter in order to reduce the random noise (by using the software ImageJ). Therewith, in order to extract the pores or the fibre-bundle networks from the SMC, scanned volumes were then subjected (ImageJ) to a grey scale thresholding followed by a binarisation (Schell et al. 2006). As shown in figure 3.8, these operations allow to obtain 3D binary renderings of the porosity as well as the bundle networks. They also permit to get an estimation of the porosity (and the volume fraction of fibres), defined as the ratio [number of white voxels]/[total number of voxels] within a given volume. Hence, two main different measurements of volume fractions will be used in the following : (i) ϕ and f, respectively defined as the volume fractions of pores and fibres in a given stack of horizontal voxels, i.e. voxels lying in a given plane parallel to $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2)$, and (ii) $\langle\phi\rangle$ and $\langle f\rangle$ respectively defined as the average volume fractions of pores and fibres in a whole analysed sample. The following points have to be kept in mind for the rest of the paper :

- It is important to notice that due to the rather important voxel size used for the present measurements (7.5 μm), it has not been possible to capture micropores, e.g. some of the pores that may have been contained inside the bundles. Therefore, the estimations of the porosity given in the following only concerns mesopores, i.e. pores which minimum size is of the order of the voxel size. Similarly, the determined volume fraction of fibres must be seen as a first rough estimation of the actual fibre content, since the 7.5 μm size of voxels cannot properly describe fibres which diameters equal 15 μm. Scans performed with a lower voxel size, e.g. 0.7 μm, would surely give better estimates of the pore and fibre contents. However, such scans would require a much smaller sample size, e.g. 1.4 mm, from which the bundle geometry would not be accessible.

- The grey scale thresholding carried out to extract mesopores from the SMC did not present major difficulties. Indeed, the grey levels of pores were found to range between 0 and 20 whereas those of the fibres and the matrix range between 110

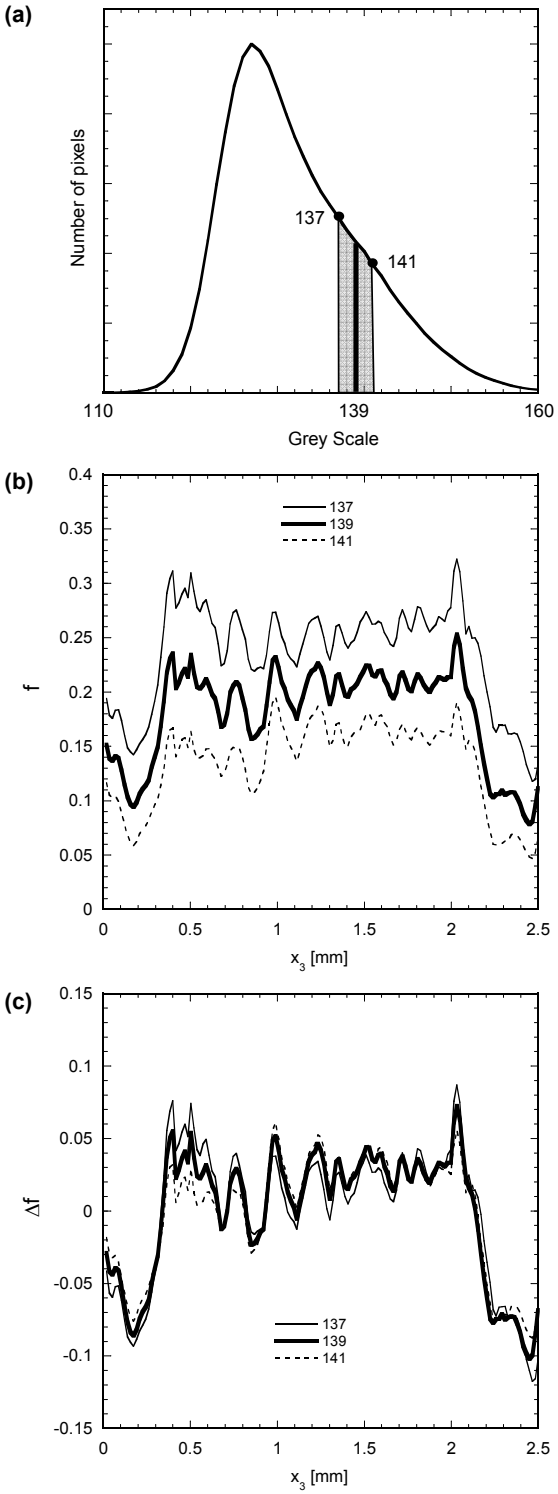


FIG. 3.7 – Histogram of grey levels for sample B_5 (a), evolutions of the absolute volume fraction f (b) and of the relative volume fraction of fibres Δf (c) through the thickness of the sample B_5.

and 160 : the threshold was fixed at level 50 and an absolute scattering of approx. $\pm 0.1\%$ was observed for the determined values of ϕ and $\langle\phi\rangle$.

- By contrast, the grey scale thresholding, which was required to extract fibre-bundles from the matrix, was much trickier to achieve, even with volumes obtained using the phase contrast mode. This is illustrated in figure 3.7(a), which gives the histogram of the grey levels ranging between 110 and 160 for sample B_5 scanned with the phase contrast mode. This figure shows that it is very difficult to distinguish a peak for the matrix and another peak for the fibres. In spite of this, we have however tried to determine admissible threshold values for each sample, allowing to obtain (i) the realistic 3D renderings given in figure 3.8(c-d) and (ii) rough estimates of the fibre content. For example, in the case of sample B_5, such values ranged between 137 and 141, the best thresholding being obtained with 139 (see figure 3.7(a)). Graphs plotted in figure 3.7(b) and (c) respectively give the evolution, through the thickness of sample B_5, of the absolute volume fraction of fibres f and of the relative volume fraction of fibres $\Delta f = f - \langle f \rangle$, both being estimated with the three above threshold values. It is clear from this figure that within the admissible range of threshold values, very poor estimations of the absolute fibre contents f and $\langle f \rangle$ can be obtained, i.e. with an absolute scattering of $\pm 7\%$ (figure 3.7(b)). Nonetheless, figure 3.7(c) shows that much better results can be gained with the relative fibre content Δf, i.e. with an absolute scattering of $\pm 1.5\%$.

3.3.3.4 Characterisation of fibre-bundle microstructures

As shown from the 3D views of figure 3.8(c-d), fibre-bundle networks look like complex and strongly entangled microstructures from which it has not been possible to extract easily and automatically (from an image processing routine) each bundle in order to analyse its geometrical properties. Instead, this was done "manually" and directly from the 3D grey scale images, using the softwares ImageJ and Matlab in a way similar as achieved previously (Dumont et al. 2007b). Hence, five bundle descriptors were defined and measured in order to characterise the bundles' geometry : orientation, bending, thickness, width and cross section area. Notice that these descriptors are meaningful only in zones where bundles have kept their integrity (see section 3.3.4.2). The following points briefly describe the methods used to measure them.

- The scheme sketched in figure 3.9(a) illustrates the method used to obtain a measurement of the orientation of bundles. It first consists in picking (with an error of $\approx \pm 0.02$ μm) the centres E_1 and E_2 of two cross-sections S_1 and S_2 located at

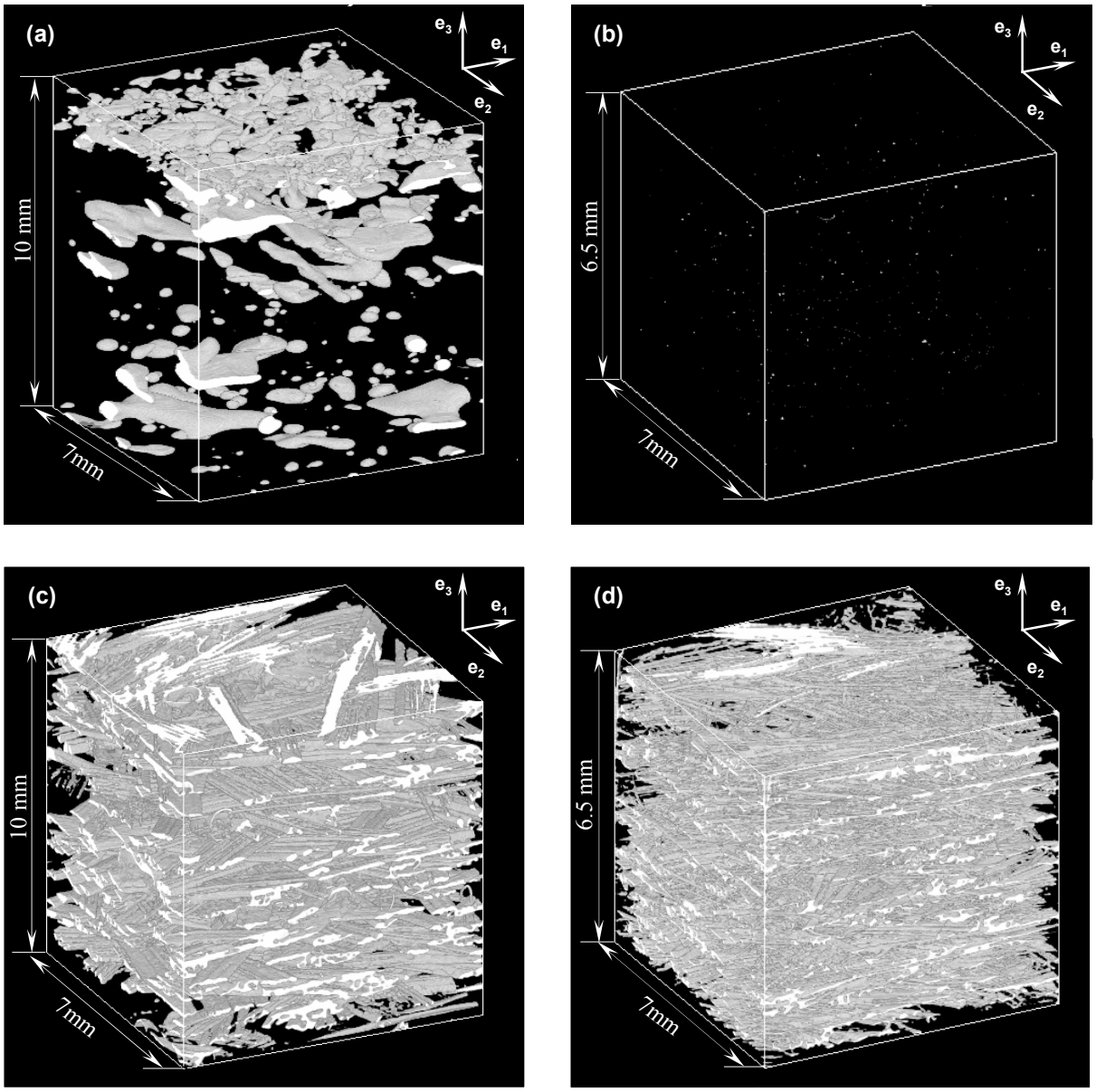


FIG. 3.8 – 3D micrographs taken from samples A (a, c, undeformed sample, 0 mm $< x_3 <$ 10 mm) and C_2 (b, d, after compression moulding, 0 mm $< x_3 <$ 6,5 mm), showing the pores (a, b) and the bundles (c, d). They have been obtained by X-ray microtomography with the phase contrast mode, followed by a filtering, a thresholding and a binarisation.

the extremities (i.e. in plane P_1 and P_2) of the visible parts of N bundles contained in a scanned volume. It is then possible to define unit orientation vectors $\underline{\boldsymbol{p}}_i = \underline{\boldsymbol{E_1 E_2}}/\|\underline{\boldsymbol{E_1 E_2}}\|$ for each bundle i. It is also possible to describe, as a first approximation, the global orientation of the considered bundle network with the

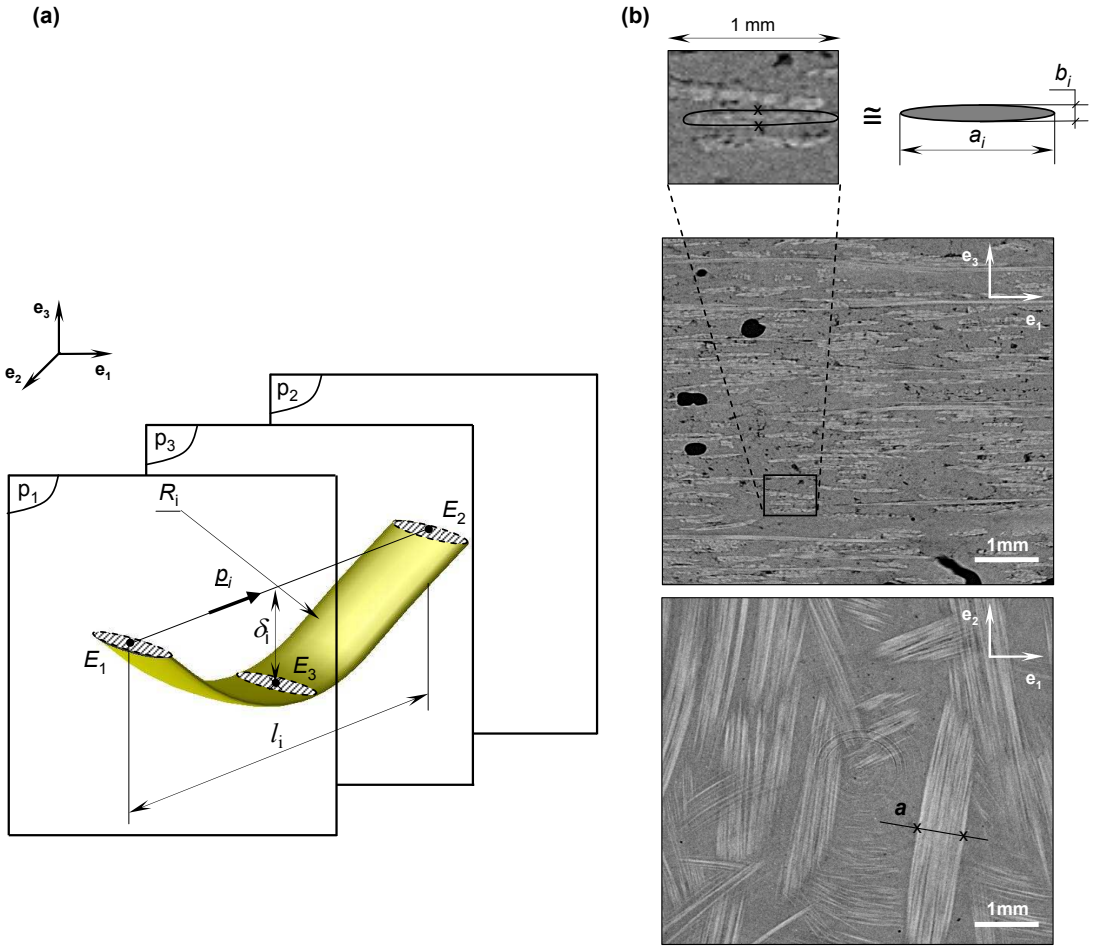


FIG. 3.9 – Schemes illustrating the methods used (a) to characterise the orientation vector p_i, the curvature radius R_i and the deflection δ_i of a given bundle i, and (b) to determine the width a_i in (e_1, e_2), the thickness b_i along e_3 and the cross section area S_i of a given bundle i.

second order orientation tensor $\underline{\underline{\boldsymbol{A}}}$ (Advani & Tucker 1987) :

$$\underline{\underline{\boldsymbol{A}}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \underline{\boldsymbol{p}}_i \otimes \underline{\boldsymbol{p}}_i. \tag{3.7}$$

As already pointed out previously (Dumont et al. 2007b), such a measurement of the bundle orientation is meaningful only if the bending of bundles is weak (see in section 3.3.4.2), but also if the number N of selected bundles is sufficiently high. Typically, in each analysed 3D images, it was possible to measure the orientation of $N = 75$ bundles by scanning the volumes along the three directions $\underline{\boldsymbol{e}}_1$, $\underline{\boldsymbol{e}}_2$ and $\underline{\boldsymbol{e}}_3$.

- Figure 3.9(a) also illustrates the method used to obtain a measurement of the ben-

ding of bundles. For that purpose, it was arbitrarily assumed that the bending of a bundle i could be approximated by a pure bending with a constant curvature radius R_i. This strong hypothesis may be valid if the bending of bundles is weak and not too complex (Dumont et al. 2007b). Hence, the method consists in picking three points per bundle : the two end points E_1 and E_2 defined previously and belonging to planes P_1 and P_2, and a third point E_3, i.e. the centre of the cross section S_3 belonging to P_3 (P_3 is a plane between P_1 and P_2). As shown from 3.9(a), such a picking technique allows to calculate the bending radius R_i but also the deflection δ_i, from the knowledge of R_i and the length $l_i = \|\underline{\boldsymbol{E_1 E_2}}\|$. It is then possible to define the average dimensionless deflection $\langle \delta^* \rangle$ in the considered volume :

$$\langle \delta^* \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{\delta_i}{l_i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{R_i}{l_i} \left(1 - \sqrt{1 - (l_i/2R_i)^2} \right). \tag{3.8}$$

- Figure 3.9(b) shows how the width a_i in $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2)$ as well as the thickness b_i along $\underline{\boldsymbol{e}}_3$ of a bundle i have been measured. In both cases, a_i and b_i have been estimated from the distance between two picked points (with an accuracy of $\approx \pm 0.02$mm). From these measurements, the average dimensionless width $\langle a^* \rangle$ and thickness $\langle b^* \rangle$ are introduced :

$$\langle a^* \rangle = \frac{\langle a \rangle}{\langle a_0 \rangle} = \sum_{i=1}^{N} a_i \Big/ \sum_{i=1}^{N} a_{0i}, \quad \langle b^* \rangle = \frac{\langle b \rangle}{\langle b_0 \rangle} = \sum_{i=1}^{N} b_i \Big/ \sum_{i=1}^{N} b_{0i}, \tag{3.9}$$

where the values a_{0i} and b_{0i} are estimated from the non-deformed sample A. Similarly, by assuming that the area of the cross section of bundle i can be approximated by that of an ellipse of major and minor axes a_i and b_i, i.e. $S_i \approx \pi a_i b_i / 4$, the average dimensionless area $\langle S^* \rangle$ is introduced

$$\langle S^* \rangle = \frac{\langle S \rangle}{\langle S_0 \rangle} = \sum_{i=1}^{N} a_i b_i \Big/ \sum_{i=1}^{N} a_{0i} b_{0i}. \tag{3.10}$$

3.3.4 Results

3.3.4.1 Volume fraction of fibres and porosity

Figure 3.10(a) and (b) show the evolutions of the volume fraction of fibres f and the porosity ϕ through the thickness of the non-deformed sample A. Figure 3.10 (c), (d) and (e) give the variation of the fibre volume fraction f through the thicknesses of all scanned deformed samples B_i, C_i and D_i. The evolution of the average volume fraction of fibres $\langle f \rangle$ along the length x_1 of moulded plates B, C and D is given in figures 3.11. Lastly, a typical evolution of the porosity through the thickness of the deformed samples is illustrated in

figure 3.12(a) in case of sample C_2, whereas figure 3.12(b) shows the profile of the average porosity $\langle\phi\rangle$ along the length x_1 of plates B, C and D. These four figures bring up the following remarks.

a - Non-deformed sample

- As seen from figure 3.10(a), a "crenellated" profile of the fibre content f is observed in the non-deformed sample A. Zones where f attains its minimum values correspond to the interfaces between the five SMC layers of the initial stack used for this moulding, see figure 3.5(a). These interfaces are indicated by dashed-dotted lines in figure 3.10(a). Inside each layer, there is a systematic microstructure made of upper and lower skins, in which f is much lower than in a core zone, where f is roughly constant. Such a fibre content profile is induced during processing of SMC layers, i.e. during impregnation of fibre-bundle mats by the polymer matrix. The thicknesses e^+, e^- and e_c of the upper "+" and lower "−" skins "s" as well as the core "c" zone have been estimated in the five layers, see figure 3.10(a). In average, $e^+ \approx 0.27$ mm is very close to $e^- \approx 0.28$ mm. The corresponding average fibre contents $\langle f_s^+\rangle$, $\langle f_s^-\rangle$ and $\langle f_c\rangle$ have also been determined. The average value of the fibre content in the skins approaches 12%, that in the core zones 21.5%. Notice that the estimated average fibre content in the layers is 18.8%. Hence, despite the difficulties encountered to get an accurate estimate of the fibre content from the X-ray microtomographs (cf. subsection 3.3.3.3), this value is rather close to the value of 17.4%±1% obtained previously on the same SMC with a charring-weighting technique (Dumont et al. 2007a).

- The average porosity $\langle\phi\rangle$ in the non-deformed sample A is approximately 6.4%. It is consistent with that estimated on a non-cured industrial SMC by Comte et al. (2006), using X-ray microtomography and resin infiltration. The dashed-dotted lines delimiting the interfaces between stacked layers have also been drawn in figure 3.10(b). Around these interfaces, the porosity is found to be higher than in the core of the layers, except for the upper layer 5. In that layer, the average porosity $\langle\phi_l\rangle$ equals 25% whereas $\langle\phi_l\rangle$ is smaller in the other layers. Such a higher pore content is also visually confirmed on the 3D microtomograph shown in figure 3.8(a). It is probably induced by the heating of the samples and may be correlated to thermally activated coalescence and rising motion, before complete cross-linking of the polyester resin, of gaseous components of SMC, such as entrapped air and boiling styrene bubbles (Odenbeger et al. 2004).

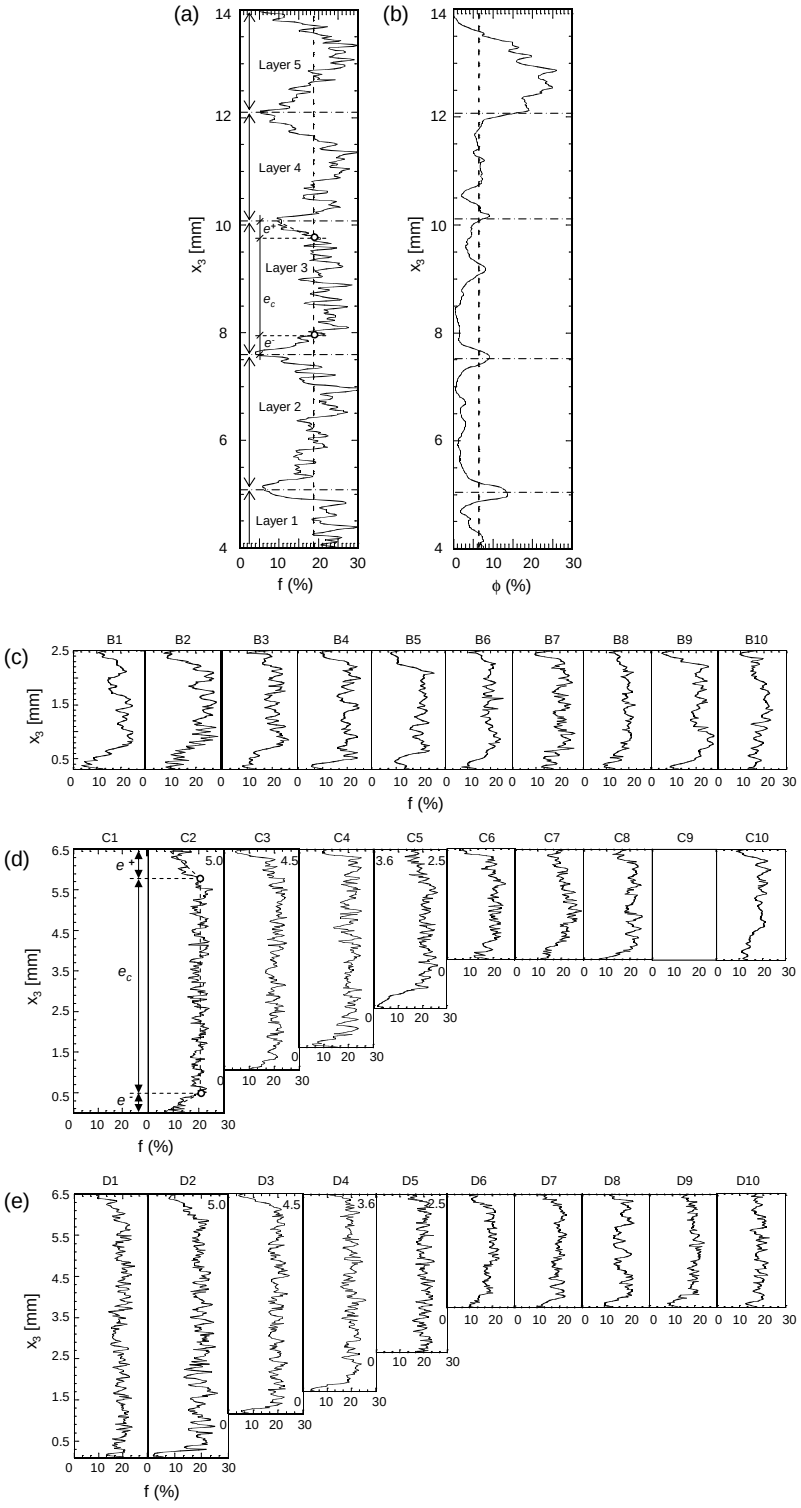


FIG. 3.10 – Evolution (a) of the fibre volume fraction f and (b) of the porosity ϕ through the thickness x_3 of the non-deformed sample A. Evolution of the fibre volume fraction through the thickness x_3 of the samples cut from plates B (c), C (d) and D (e).

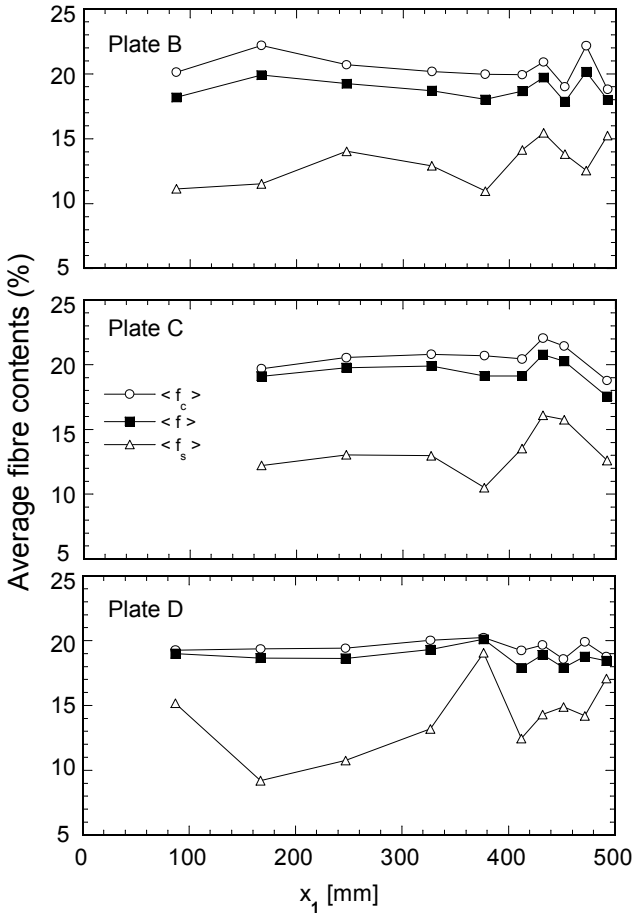


FIG. 3.11 – Evolutions of the average values of the fibre contents $\langle f_c \rangle$, $\langle f_s \rangle$, $\langle f \rangle$ along the flow direction x_1 of compression moulded plates B, C and D.

b - Deformed samples

- As shown from figure 3.10, there is a strong contrast between the profile of the volume fraction of fibres f in the non-deformed sample A and those measured in the deformed samples B_i, C_i and D_i : the interfaces between the initial SMC layers have disappeared. The microstructures of the whole deformed samples reduce to core zones, in which the fibre content is high and fairly constant ($f \geq 20\%$), and to upper and lower skins near the interfaces between the mould and the samples, where the fibre content is much lower. The thicknesses e^+ and e^- of the upper and lower skins of the deformed samples have been measured, as shown for sample C_2 in figure 3.10(d). Whatever the moulding conditions, the initial SMC temperatures, the sample location, and even if the lower skins were in contact with the hot mold surface for approximately 10 s before flowing, e^+ and e^- are both very close and equal in average to 0.22 mm and 0.26 mm, respectively.
  Moreover, figure 3.11 shows that in a first zone (Zone 1) corresponding approxima-

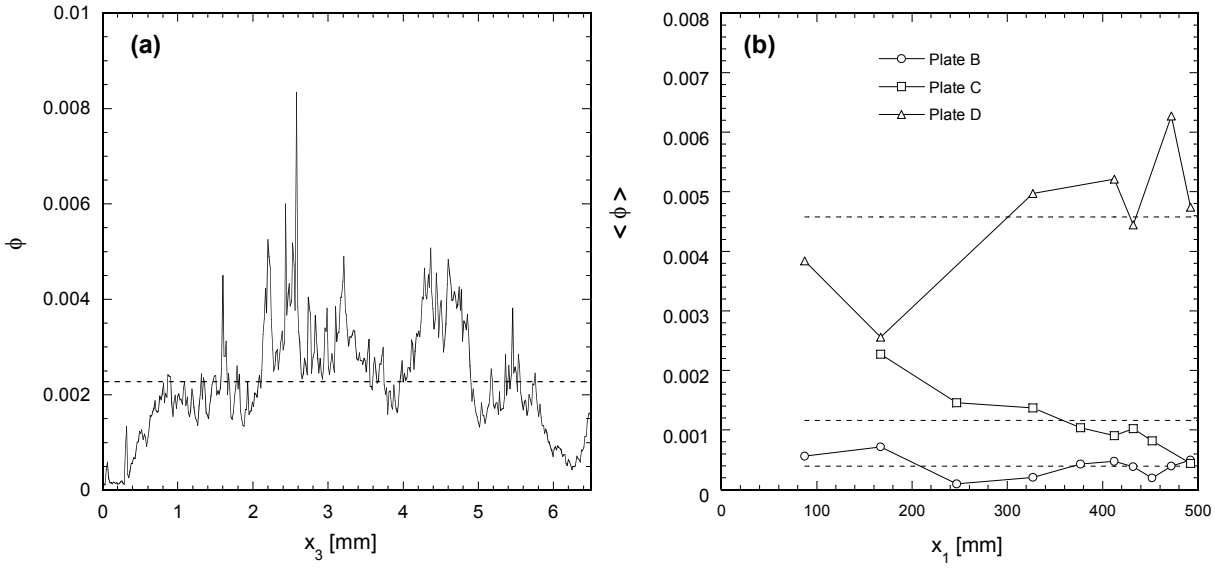


FIG. 3.12 – Evolutions (a) of the porosity ϕ through the thickness x_3 of the deformed sample C_2 and (b) of the averaged porosity $\langle\phi\rangle$ along the flow direction x_1 of compression moulded plates B, C and D.

tely to $0 < x_1 < 420$ mm, the average fibre contents in the skins, the core zone and the samples, i.e. $\langle f_c\rangle$ and $\langle f\rangle$, are almost constant. Behind the flow front (Zone 2, 420 mm$< x_1 <$ 500 mm), some irregular and weak variations are observed. Similar conclusions were drawn previously, by measuring the fibre content with a charring-weighting technique (Dumont et al. 2007a).

- A typical porosity profile in the thickness of the deformed samples is given in figure 3.12(a) (sample C_2). It is very different from the profile recorded for the non-deformed sample A : it exhibits a skin-core-skin sub-structure, with a higher pore content in the core zone than in skins. As evident from the micrographs shown in figure 3.8(a-b) and by comparing figures 3.10(b) and 3.12(a), pores in the deformed sample C_2 are much smaller and less dense than those contained in the non-deformed sample A. Figure 3.12(b) proves that the last observation holds for all scanned samples and whatever the moulding conditions : $\langle\phi\rangle \approx 0.04\%$ for plate B, $\langle\phi\rangle \approx 0.12\%$ for plate C and $\langle\phi\rangle \approx 0.46\%$ for plate D, whereas $\langle\phi\rangle \approx 6.4\%$ for plate A. This figure also illustrates (i) the influence of the mould type, e.g. $\langle\phi\rangle$ is slightly higher for the stair plate C than for the plane plate B, and (ii) the influence of the initial temperature of the SMC charges, e.g. $\langle\phi\rangle$ is lower for the preheated plate C than for the plate D, initially at room temperature.

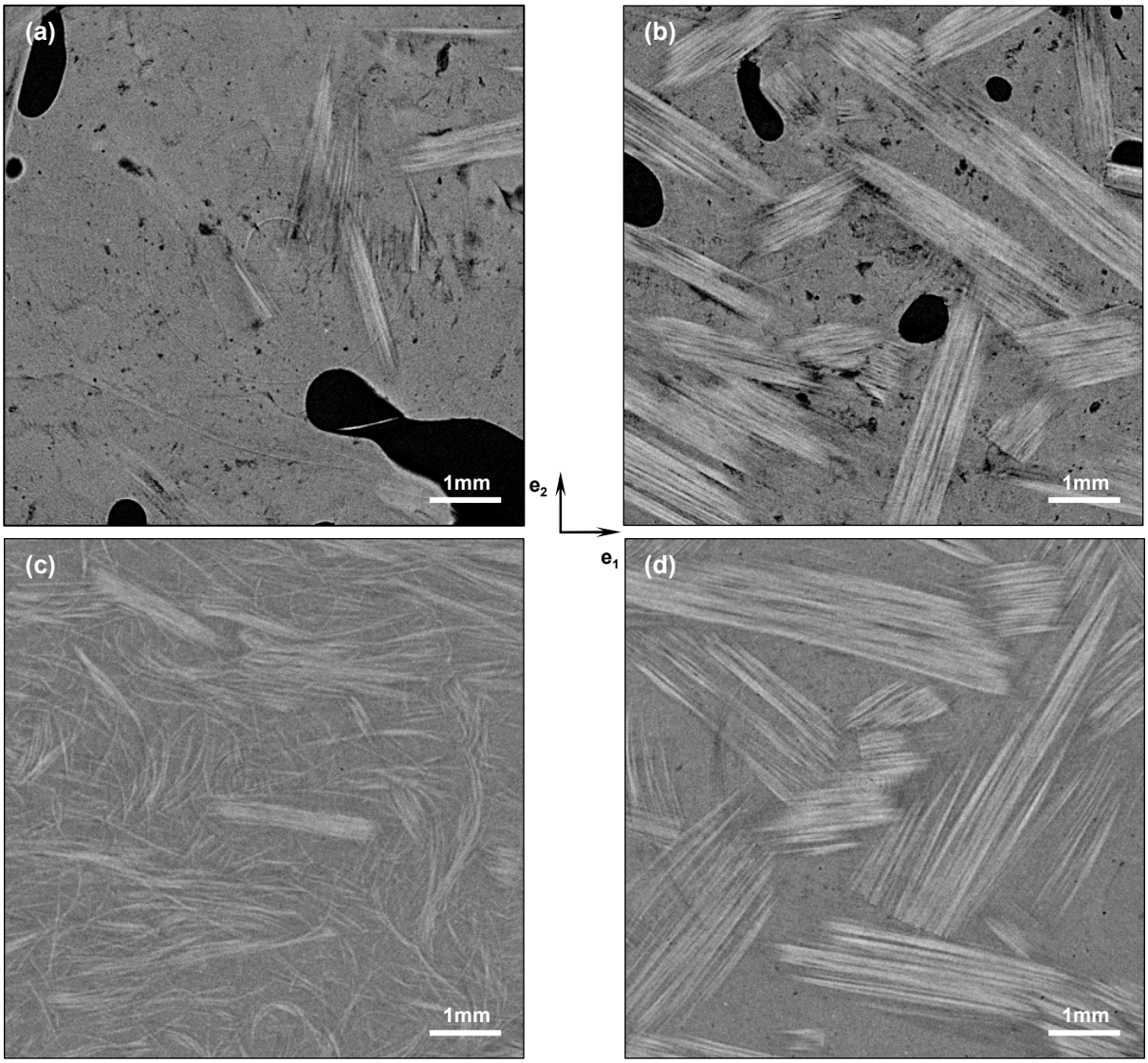


FIG. 3.13 – 2D renderings of the undeformed sample A (a-b) and a compression moulded sample B4 (c-d), close to the skin ((a, c), x_3=0.02 mm) and in the middle of samples ((b, d), x_3 = h/2).

3.3.4.2 Analysis of fibrous microstructures

The two micrographs plotted in figure 3.13(a-b) respectively represent two slices of the non-deformed sample A close to the skin of layer 3 (see figure 3.10, $x_3 = 7.6$ mm) and in the core of the same layer ($x_3 = 9$ mm). In accordance with the remarks established in subsection 3.3.4.1, there are few bundles in the skins, figure 3.13(a). By contrast, figure 3.13(b) shows that in the core of layers, there are lots of rather straight bundles that form an intricate network inside a mixture made of matrix and pores.

Fibrous microstructures of deformed samples are quite different and systematically ex-

hibit only two distinct regions, i.e. the skins and the core of samples. For example, slices given in figures 3.13(c-d) have been respectively taken from the lower skin ($x_3 = 0.02$ mm) and the core ($x_3 = h/2$) of the deformed sample B_4. As already pointed out in subsection 3.3.4.1, it is qualitatively seen from these figures that the fibre content is weaker in the skins. Moreover, figure 3.13(c) also clearly shows that in these zones, fibre bundles are severely broken up : bundle descriptors introduced in subsection 3.3.3.4 are herein not relevant at all. By contrast, bundles are not broken up in core zones (figure 3.13(d)). They still form a network nearly saturated by the matrix. In these zones, measurements of bending, width, thickness and orientation of bundles may be appropriate : they are discussed in the following subsections.

a - Cross-sections of fibre bundles in the core zones

The evolutions of the dimensionless width $\langle a^* \rangle$ (with an error $\Delta\langle a^* \rangle = \pm 0.15$), thickness $\langle b^* \rangle$ ($\Delta\langle b^* \rangle = \pm 0.30$) and cross-section area $\langle S^* \rangle$ ($\Delta\langle S^* \rangle = \pm 0.45$) in the core and along the flow direction x_1 of plates B, C and D are shown in the graphs (a), (b) and (c) of figure 3.14, respectively. To plot these graphs, the initial average width $\langle a_0 \rangle$, thickness $\langle b_0 \rangle$ and $\langle S_0 \rangle$ were determined from measurements performed on the non-deformed sample A and equal 0.74 ± 0.15 mm, 0.09 ± 0.02 mm and 0.052 ± 0.0022 mm^2 respectively.

Whatever the considered moulded plate and the location of the analysed sample, compression moulding induces a significant enlargement of fibre-bundles, which is approximately constant and displays a mean value $\langle a^* \rangle \approx 1.48$, see figure 3.14(a). It must be pointed out that a similar trend has been observed when deforming a model transparent bundle suspension with similar bundles and bundle contents (Dumont et al. 2007b). Figure 3.14(b) also shows that compression moulding induces a noteworthy reduction of the thicknesses of fibre-bundles, which seems to increase slightly along the flow direction x_1, whatever the considered compression moulded plate : for small x_1 values $\langle b^* \rangle \approx 0.82$ whereas $\langle b^* \rangle \approx 0.63$ near the flow front. Lastly, cross section ratios $\langle S^* \rangle$ plotted in figure 3.14(c) reveal a slight dilatancy of bundles in Zone 1 ($0 < x_1 < 420$mm), i.e. $\langle S^* \rangle > 1$, and a slight compaction of bundles near the flow front (Zone 2, $420 < x_1 < 500$mm), i.e. $\langle S^* \rangle < 1$.

b - Bending of fibre-bundles in the core zones

For the non-deformed sample A, a quite limited initial bending $\langle \delta^*_{init} \rangle \approx 0.025$ with a large scattering of $\Delta\langle \delta^*_{init} \rangle \pm 0.025$ is recorded. This may be induced by the impregnation phase during the processing of SMC layers. Once again, please note that this value is close to that previously encountered for the model bundle suspension (Dumont et al. 2007b).

Figure 3.15 depicts the evolution of the dimensionless in-plane bending $\langle \delta^* \rangle$ ($\Delta\langle \delta^* \rangle \pm$

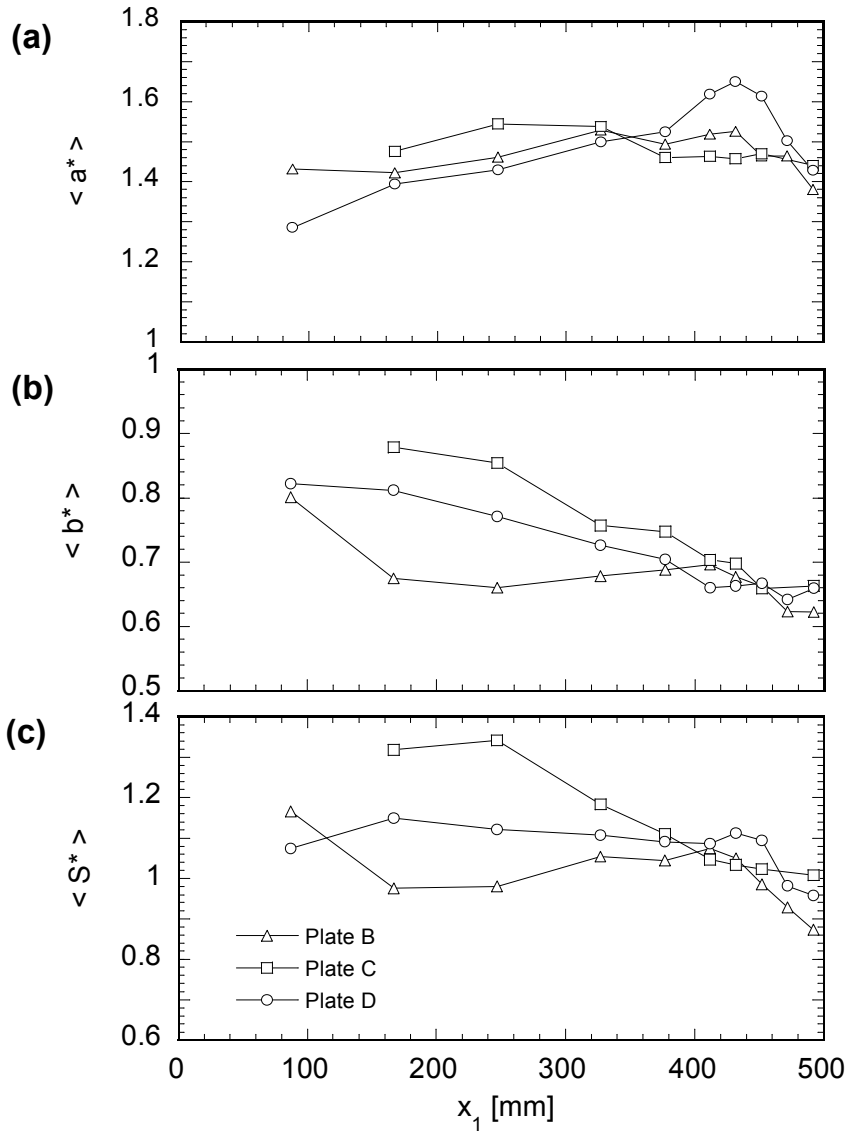


FIG. 3.14 – Evolutions of the dimensionless axes $\langle a^* \rangle$ (a) and $\langle b^* \rangle$ (b) as well as the dimensionless cross-section area $\langle S^* \rangle$ (c) in the core zones along the flow direction x_1 of compression moulded plates B, C and D.

0.025) of fibre-bundles in the core zones and along the length x_1 of compression moulded plates B, C and D. Such figure shows that the bending $\langle \delta^* \rangle$ is higher than $\langle \delta^*_{init} \rangle$ and increases slightly near the flow front (Zone 2). This phenomenon remains however rather weak, since $\langle \delta^* \rangle$ never exceeds 0.09 and does not appear to correlate with the moulding conditions that have been investigated in this work. From these results it also is concluded that the method proposed in subsection 3.3.3.4 to determine the orientation of bundles is relevant.

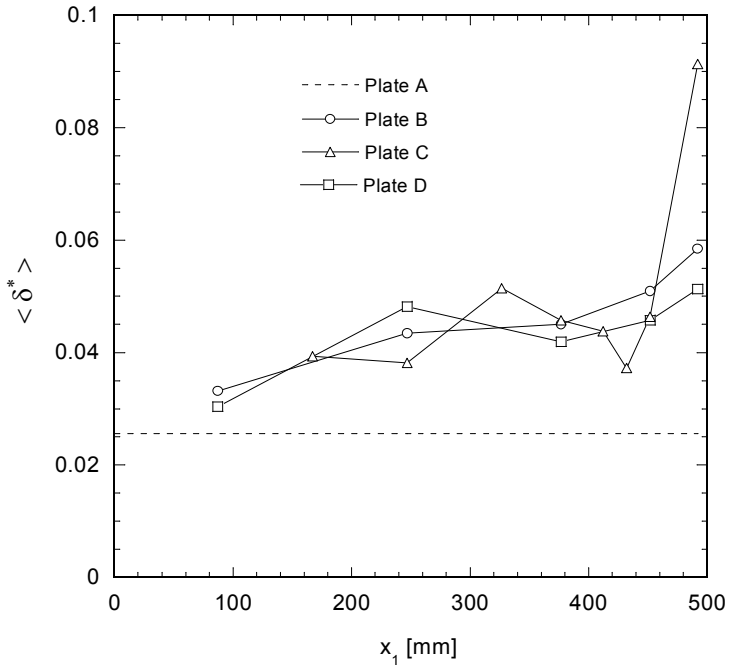


FIG. 3.15 – Dimensionless deflection of bundles $\langle \delta^* \rangle$ in the core of plates A, B, C and D.

c - Orientation of fibre bundles in the core zones

Firstly, the orientation of fibre-bundles was measured in the non-deformed sample A, leading to the following orientation tensor

$$\underline{\underline{\boldsymbol{A}}} \approx \begin{pmatrix} 0.540 & -0.054 & -0.008 \\ -0.054 & 0.459 & -0.011 \\ -0.008 & -0.011 & 0.001 \end{pmatrix}_{(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2, \underline{\boldsymbol{e}}_3)} = \begin{pmatrix} 0.567 & 0 & 0 \\ 0 & 0.432 & 0 \\ 0 & 0 & 0.001 \end{pmatrix}_{(\underline{\boldsymbol{e}}_I, \underline{\boldsymbol{e}}_{II}, \underline{\boldsymbol{e}}_{III})} \tag{3.11}$$

respectively expressed in the mould reference frame $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2, \underline{\boldsymbol{e}}_3)$ and in its principal reference frame $(\underline{\boldsymbol{e}}_I, \underline{\boldsymbol{e}}_{II}, \underline{\boldsymbol{e}}_{III})$. Notice that $A_{III} \approx 0, \underline{\boldsymbol{e}}_{III} = 0.017\underline{\boldsymbol{e}}_1 + 0.026\underline{\boldsymbol{e}}_2 + 0.999\underline{\boldsymbol{e}}_3 \approx \underline{\boldsymbol{e}}_3$. Hence, these results show that before compression moulding, fibre-bundles are mainly orientated in the $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2)$ plane of the sheets and slightly orientated along the $\underline{\boldsymbol{e}}_1$ direction. Such an orientation state is probably induced during the early stages of the compounding of SMC. Indeed, to process SMC layers, the non-thickened paste is firstly applied to carrier a film that passes in the $\underline{\boldsymbol{e}}_1$-direction ($\approx 10$ mm s^{-1}) under a chopper of continuous roving to get a fibre-bundle mat. Then a second film with paste is applied over the top of the fibre-bundle mat. The resulting sandwich is finally compacted in the $\underline{\boldsymbol{e}}_3$-direction through a series of calendering rollers and wound up on large rolls. Hence, during the calendering stage, the bed of bundles flattens and aligns in the plane $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2)$ whereas the upper and lower polymer layers impregnate it.

Secondly, similar measurements were performed in core zones of deformed samples B_i,

C_i and D_i. As in the case of sample A, the out of plane components $A_{3i} = A_{i3}$ $(i \in \{1,2,3\})$ of the corresponding orientation tensors were found to be very small compared to the in-plane components A_{ij} $(i,j \in \{1,2\})$, i.e. $A_{III} \approx 0$ and $\underline{\boldsymbol{e}}_{III} \approx \underline{\boldsymbol{e}}_3$: fibre-bundles remain mainly orientated in the $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2)$ plane during compression moulding. To illustrate this, graphs plotted in figure 3.16 show the evolution of A_{11} and A_{33} along the flow direction $\underline{\boldsymbol{e}}_1$ of the three compression moulded plates. As evident from these graphs, $A_{11} \gg A_{33}$, whatever the moulded plate and the considered sample. In order to further study experimental trends, we have plotted in the same graphs the evolution of both the major principal value A_I as well as the angle $|\theta|$ the major principal vector $\underline{\boldsymbol{e}}_I$ makes with the flow direction $\underline{\boldsymbol{e}}_1$. Some of the corresponding orientation ellipses have also been plotted above the graphs (the ellipses are aligned with the principal 2D reference frame $(\underline{\boldsymbol{e}}_I, \underline{\boldsymbol{e}}_{II})$ and their major and minor axes respectively equal A_I and $A_{II} = 1 - A_I$). Hence, it can be concluded from these graphs that the orientation of bundles within the compression moulded plates exhibit two more or less distinct zones :

- Zone 1, corresponding approximately to $0 \leq x_1 \leq 420$ mm - In this zone, compression moulding has induced a significant orientation of bundles along the flow direction $\underline{\boldsymbol{e}}_1$, i.e. $|\theta| \leq 30°$, which intensity A_I is roughly constant : A_I ranges between 0.7 and 0.8 for the flat plate B, whereas it ranges between 0.65 and 0.75 for the stair plates C and D.

- Zone 2, corresponding approximately to $420 \leq x_1 \leq 500$ mm - In this zone, the intensity of the orientation of bundles is less pronounced than in zone 1 ($A_I \approx 0.5$).

3.3.5 Discussion

It is important to notice that the previous results have been obtained only for a small number of scanned samples : ongoing work should thus confirm more precisely the above tendencies. However, the following semi-quantitative remarks can already be established from these results.

3.3.5.1 Flow mechanisms at the mesoscopic scale / Segregation

Flow mechanisms of SMC was the issue of a number of previous studies. Barone & Caulk (1985) have shown that during the compression moulding of plates under industrial processing conditions, the "plug" flow was the dominant flow mechanism. Plug flow is characterised by (i) uniform in-plane elongational and shear deformations of stacked SMC layers, (ii) absence of out-of-plane shear deformation in the stacked layers and (iii)

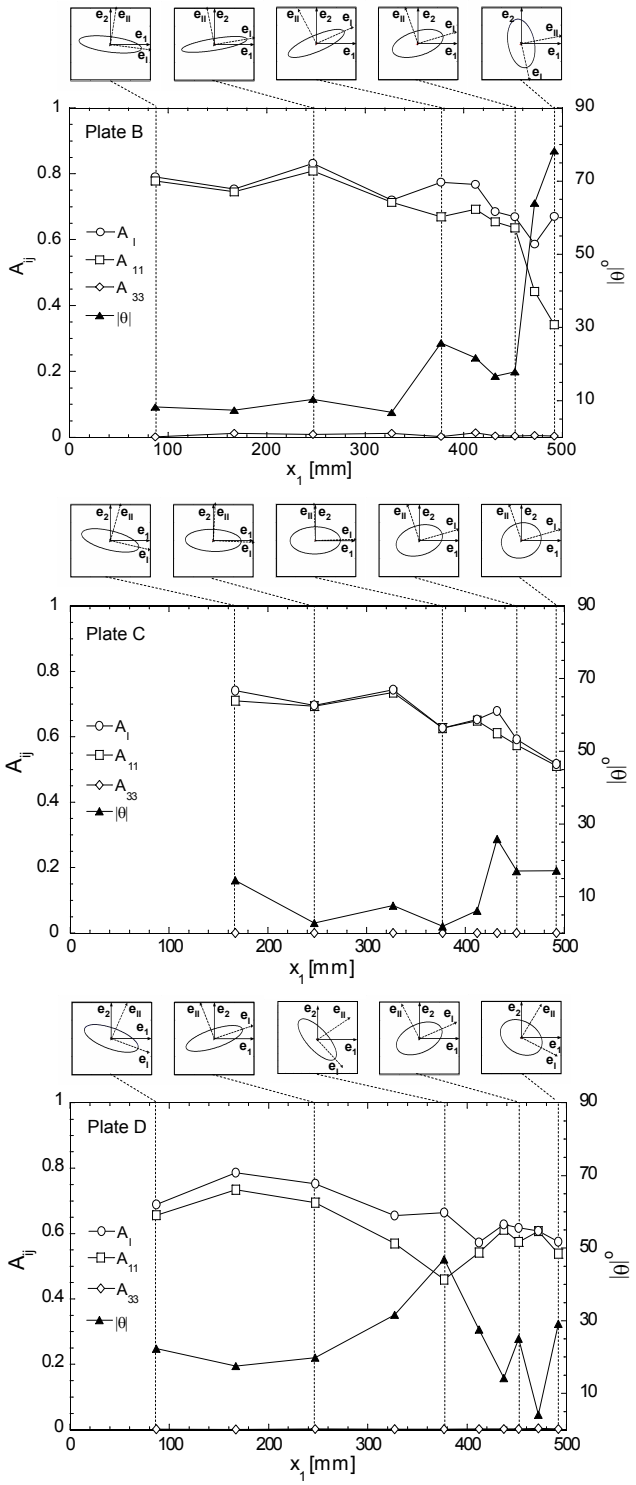


FIG. 3.16 – Evolutions of the components A_{11}, A_{33} of the orientation tensor and the absolute value of the angle $|\theta|$ between the principal orientation axes and the mould axes along the flow direction x_1 of compression moulded plates B, C and D.

out-of-plane shearing of rich-paste boundary layers close to the surface of the moulds. More recent in situ observations of SMC layers during compression moulding have given more detailed insights on the SMC flow mechanisms (Odenbeger et al. 2004). Indeed, in the early stage of compression, a first and short "squish" phase may be observed near the flow front : upper and lower layers may be ejected (at least partially) from the stack, leading to very complex flow mechanisms. This phase is then followed by a steady plug flow. At the last step of compression, a "boiling" phase is observed and is related to the boiling of styrene. From the results obtained in this work, it is still possible to complete the above observations :

- A skin-core-skin substructure has been observed in compression moulded samples. Skins have rather small thicknesses. They exhibit low pore and fibre contents as well as highly broken up fibre bundles. This latter result tends to prove that during the flowing stage, these zones may be severely sheared. By contrast, bundles have kept their general shape and still form an entangled network in the core zone, even if they are flattened, slightly bent and even if they align with the macroscopic flow direction (cf. next points). This suggests that during the flowing stage, the shear deformation of the network of bundles perpendicular to the $\underline{\boldsymbol{e}}_3$ direction is negligible, i.e. its deformation looks like a plug flow. These results are in accordance with the observations performed at the macroscale by Barone & Caulk (1985) and Odenbeger et al. (2004). They also tend to consolidate some of the assumptions stated by mesoscopic one-phase plug flow models (Barone & Caulk 1986, Osswald & Tucker 1990, Castro & Griffith 1990, Ambrams & Castro 2003, Dumont et al. 2007a). Nevertheless, they should be completed and confirmed by further analysing microstructures of partially compression moulded parts.

- If the average fibre content $\langle f \rangle$ could be considered as roughly constant along the moulded plates (cf. figure 3.11), it has been observed that the matrix-rich interfaces between the bundle-rich layers of the initial samples have completely disappeared after compression (figure 3.10). This indicates that severe segregation phenomena through the thickness of SMC occur during the flowing stage : the initial inner matrix-rich interfaces may be seen as matrix “reservoirs" from which the matrix is sucked up during compression for the formation of the upper and lower skins. It should be noticed that such segregation mechanisms could have a crucial impact on the surface quality of moulded SMC parts. Likewise, even if the mentioned one-phase plug flow models may be adapted, in some average sense, to describe the overall SMC flow during compression moulding, they are unfortunately not able to

capture such segregation phenomena. In order to account for them, it is necessary to develop mesoscopic multi-phase models (Dumont et al. 2005) with appropriate permeation laws to describe the flow of the non-Newtonian matrix through anisotropic fibrous media (Bruschke & Advani 1993, Woods et al. 2003, Idris et al. 2004, Spelt et al. 2005, Orgéas et al. 2006, Orgéas et al. 2007a).

- Within the investigated moulding conditions, two (more or less) distinct zones have been observed in compression moulded parts : the flow front zone, i.e. zone 2, and the rest of compression moulded parts, i.e. zone 1. In zone 2, the average fibre content exhibits slight variations, bundles seem to be more compacted and bent than in the zone 1, and their orientation remains close to the initial orientation of bundles. If a close analysis of the phenomena happening in the zone 2 would be required, the last observation suggests that flow mechanisms near the flow front may be different from those in the rest of the parts : it would be interesting to see if the above results can be related with the squish flow phase observed in the earlier stages of compression moulding (Odenbeger et al. 2004).

3.3.5.2 Porosity

In previous studies, some of the origins of pores in SMC have been identified (Odenbeger et al. 2004, Comte et al. 2006) :

- *Compounding phase* - Paste mixing, fibre-bundle mat impregnation induce air entrapment.

- *Stacking of the SMC layers before compression* leads to similar mechanisms. This is confirmed by the porosity profile sketched in figure 3.10(b) for the non-deformed sample.

- *Rigidity and wetting properties of fibre-bundles*, both dependent on the types of sizing and over-sizing, affect the porosity content of compression moulded parts. Typically, the higher the rigidity, the higher the porosity.

- *Squishing* that can occur at the onset of flow can also lead to air entrapment.

- *Curing* which induces the boiling of styrene, is also at the origin of porosity (upper layer of figure 3.10(b)).

On the opposite, other factors tend reduce porosity :

- *Flow mechanisms within matrix-rich skins* - Comte et al. (2006) have shown that the surface porosity was lower than the porosity in the core of compression moulded parts. Results obtained in this work confirm this observation (cf. subsection 3.3.4.1 and figure 3.12(a)). The intense and complex flow combined with the low fibre content within the upper and lower skins are suspected to be responsible for such porosity profiles.

- *Mould closing pressure* - Among all the possible processing parameters affecting porosity, the mould closing pressure at the end of the flowing stage can play a significant role by limiting the expansion of gaseous phases entrapped in compounds during curing. In order to illustrate this, we have gathered in the graph of figure 3.17 experimental data collected (i) from the work of Comte et al. (2006) (formulations $A1, A2, A3$, before and after compression with a maximum axial force exerted by the press of 100 kN and a in-plane dimensions of the mould 203×203 mm^2) and (ii) from this study (samples A and D), i.e. from rather similar SMC formulations and processing conditions. This graph emphasizes a noteworthy decrease of the average porosity $\langle \phi \rangle$ with the average mould closing pressure p.

- *Pre-heating of SMC layers* - From results gained in the present study, it is also shown that preheating of SMC layers at moderate temperature (far below the boiling temperature of styrene) and for a moderate time (before the curing of the polyester resin) also affects porosity and may be a proper way to reduce pores in compression moulded parts. This is revealed in figure 3.17 where values deduced from sample C have also been added. By diminishing the viscosity of the matrix (Lee 1981), such a preheating should facilitate the transport of pores from the core of the SMC stack layers to the skins.

3.3.5.3 Deflection of bundles in core zones

The deflection of bundles in core zones is rather weak before and after compression and exhibits a large scattering. This results shows that bundles display a sufficiently high bending rigidity to sustain forces and moments they are subjected to during compounding and compression moulding.

Consequently, bundle networks models that assume in-plane rigid motion of bundles (Toll & E.Månson 1994, Servais et al. 1999, Le-Corre et al. 2004, 2005) should be rather well-suited to model the rheology of SMC, as a first approximation. Their predictions

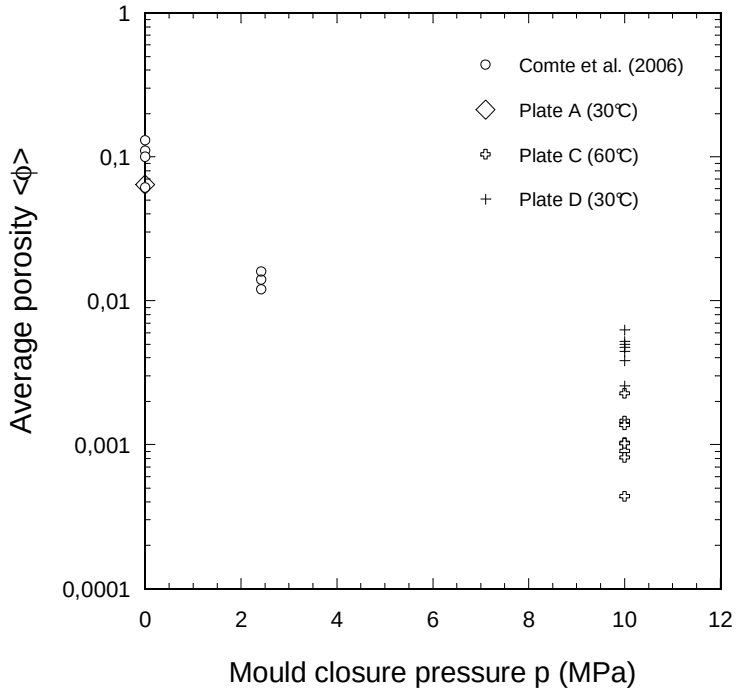


FIG. 3.17 – Evolution of the average porosity $\langle\phi\rangle$ with respect to the mould closing pressure p.

could also be improved by accounting for the bending of bundles, in a similar way to what was carried out in cases of flexible fibre networks models (Joung et al. 2001, Switzer & Klingenberg 2004).

3.3.5.4 Widening and flattening of buldles in core zones

The comparison of the average cross section areas of dry bundles and bundles in the non-deformed sample A shows a significant dilatancy $S_0/S_{00} \approx 1.7$ of bundles. As pointed out in Comte et al. (2006), this can be induced by the microimpregnation of bundles by the matrix during the compounding phase, the diffusion of styrene in the bundle sizing and oversizing agents.

Changes in cross section areas of bundles after compression moulding are less pronounced (figure 3.14(c)). Nonetheless, compression induces significant widening and flattening of bundles (figure 3.14(a) and (b)). For instance, in the case of plate B, the average in-plane (or widening) strain of bundles, i.e. $\varepsilon_a = \ln\langle a^* \rangle$, approximately equals 0.4. Similarly, the average out-of-plane (or flattening) strain of bundles, i.e. $\varepsilon_b = \ln\langle b^* \rangle$, approximately equals -0.4. It is important to underline that these local strains largely differ from the macroscopic strains along the thickness direction $\varepsilon_{33} \approx -1.2$ and the flow direction $\varepsilon_{11} \approx 1.1$ (Dumont et al. 2007b).

Moreover, it is well-known that the rheology of highly concentrated fibre suspensions such as SMC is mainly ruled by the micromechanics of bundle-bundle contacts (Petrich & Koch 1998, Servais et al. 1999, Le-Corre et al. 2005). Consequently, the observed increase of the width of bundles should lead to an increase of bundle-bundle contact zones, then to an increase of bundle-bundle contact forces and moments and finally to an increase of the overall mesoscopic stress tensor required to deform the SMC. To the best of our knowledge, bundle networks models do not account for such micromechanisms.

3.3.5.5 Orientation of bundles in core zones

It has been seen that the orientation of fibre bundles was mainly contained in the $(\underline{\boldsymbol{e}}_1, \underline{\boldsymbol{e}}_2)$ plane and that bundles tend to align along macroscopic flow direction. We have tried to compare these experimental trends with the prediction given by a 2D Jeffery-based equation for the evolution of the second order orientation tensor $\underline{\underline{\boldsymbol{A}}}$ (Jeffery 1922, Advani & Tucker 1987). This equation is usually well-suited to predict fibre orientation in dilute Newtonian suspensions. To perform this comparison, it was assumed that the bundles are slender bodies and that the bundle network deforms as a homogeneous plug flow during the irrotational compression moulding of plate B. This last assumption should be roughly valid at least in the zone 1 (far from the flow front). Then, the Jeffery equation simply reads :

$$\frac{\partial A_{\alpha\beta}}{\partial t} = A_{\alpha\gamma} D_{\gamma\beta} + D_{\alpha\gamma} A_{\gamma\beta} - 2 A_{\alpha\beta\gamma\delta} D_{\gamma\delta}, \tag{3.12}$$

where $\alpha, \beta, \gamma, \delta \in \{1, 2\}$, $D_{\alpha\beta}$ represents the 2D components of the macroscopic strain rate tensor $\underline{\underline{\boldsymbol{D}}}$ and where the components $A_{\alpha\beta\gamma\delta}$ of the fourth-order orientation tensor have been approximated using the natural closure approximation (Dupret & Verleye 1999) : By using the experimental values of $\underline{\underline{\boldsymbol{A}}}$ of the non-deformed sample A as initial conditions, the computed value A_{11} of the second order orientation tensor at the end of compression is ≈ 0.82. This predicted value follows the experimental trend but it is slightly higher than the average experimental value in zone 1, i.e. $A_{11} \approx 0.75$. It must be pointed out that a similar overestimate has been observed in the case of the homogeneous plane strain compression of transparent model bundle suspensions (Dumont et al. 2007b). The observed discrepancy is mainly ascribed to the non-Newtonian rheology of the pasty matrix and to the very high fibre content of SMC, largely above the dilute and semi-dilute regimes.

$$A_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{3}(A_{\alpha\beta}A_{\gamma\delta} + A_{\alpha\gamma}A_{\delta\beta} + A_{\alpha\delta}A_{\beta\gamma}) + \frac{1}{6}(A_{\alpha\beta}A_{\gamma\delta} + A_{\alpha\gamma}A_{\delta\beta} + A_{\alpha\delta}A_{\beta\gamma}) \det \underline{\underline{\boldsymbol{A}}}, \tag{3.13}$$

3.3.6 Conclusion

The phase contrast microtomography has been used to analyse the microstructure of non-deformed and deformed samples of SMC. This technique permits to reconstruct 3D images of the microstructure of the SMC samples and to detect and differentiate the pores, the filled polymer matrix and the fibre-bundles. This study was essentially aimed at analysing fibre-bundles before and after compression. Consequently, the required voxel size did not allow proper observation of fibres as well as micropores inside bundles : smaller voxel size (and hence smaller size of samples) could be used in order to focus the analysis on possible micropores contained inside the fibres of given bundles. Moreover, it was also shown that the contrast between the matrix and the fibre-bundles was however not sufficient enough (i) to get accurate estimates of the absolute volume fraction of fibres (ii) to allow automatic image analysis of scanned volumes. A possible solution to further enhance the contrast between the matrix and the fibres would consist in using the holotomography (Cloetens et al. 1999, Baruchel et al. 2006). This solution will be explored in future work.

However, by analysing these images with simple and rather reliable methods, it has been possible to quantify various microstructure descriptors such as the deflection, widening, flattening and the 3D orientation of bundles. Some estimates of the volume fraction of pores and fibres through the thickness and along the flow direction of moulded parts were also reported.

- The substructures of initial SMC layers and compression moulded parts through their thicknesses exhibit three distinct regions : cores zones sandwiched between two skins. In case of initial SMC layers, such substructures are directly connected with the compounding phase, whereas compression moulding induces it in case of deformed samples.

- Within the skins of deformed samples, the porosity as well as the fibre content is much lower than in core zones, and the rare bundles are severely broken up. This suggests that these zones are highly sheared during compression. By contrast, the network of bundles is preserved in the cores zones of compression moulded parts. This tends to prove that shearing through the thickness of core zones is weak and that networks of bundles deform following plug flow modes.

- Within core zones, bundles slightly bend, significantly widen and flatten. Such microscopic deformation modes largely differ from the macroscopic deformation to which the samples are subjected during compression.

- Weak fibre-matrix segregation has been observed in the plane of the tested compression moulded parts, since the average fibre content along the flow direction is kept approximately constant. In parallel, the inner skins of the initial stacked layers have disappeared after compression. This reveals that strong fibre-matrix segregation occurs through the thickness of parts during compression moulding and contributes to the formation of skins.

- During compression, the porosity decreases sharply in the core of moulded samples an even more in their skins. Furthermore, it has been shown that the average porosity is a decreasing function of the average mould closing pressure. Moreover, a preheating of SMC layers is beneficial to achieve a lower pore content.

These observations could be useful to optimise compression moulding conditions and should be taken into account to improve (i) the description of the micromechanics of fibre-bundle network models as well as (ii) mesoscopic flow models for the simulation of the flowing phase.

Chapitre 4

Validation des mesures de taux de fibres par microtomographie par comparaison avec des mesures de densité par poussée d'Archimède

Sommaire

4.1 Introduction 138

4.2 Densité 138

4.2.1 Définition 138

4.2.2 Principe de mesure 138

4.2.2.1 Méthode 1 138

4.2.2.2 Méthode 2 139

4.2.3 Echantillons testés 140

4.2.4 Résultats des mesures de densité 140

4.2.4.1 Densité des échantillons testés en microtomographie mesurée par la méthode 2 140

4.2.4.2 Densité des échantillons testés en microtomographie mesurée par la méthode 1 140

4.2.4.3 Hétérogénéité de masse volumique au sein d'une plaque en fonction de la température de moulage 142

4.3 Détermination du taux de fibres 143

4.3.1 Hypothèses et relation 143

4.3.2 Comparaison des taux de fibres déterminés par tomographie et pesée 144

4.4 Conclusion 146

4.1 Introduction

La masse volumique (ou la densité) d'un matériau composite dépend des fractions massiques et des masses volumiques des constituants et des éventuelles porosités. Dans ce chapitre, nous présentons des mesures de densité par la méthode d'Archimède réalisées sur les échantillons de SMC. D'une part, ces mesures de densité sont utilisées pour valider les mesures de taux de fibres effectuées par microtomographie RX sur les échantillons du chapitre 3 de cette partie. D'autre part, elles sont utilisées pour analyser d'autres plaques de SMC qui n'ont pas été observées en microtomographie RX et qui ont été moulées dans des conditions différentes.

4.2 Densité

4.2.1 Définition

La densité relative d'un solide est définie comme étant le rapport de la masse d'un certain volume de substance à la température T sur la masse du même volume d'eau pure à la même température T. Elle est un nombre sans dimension.

4.2.2 Principe de mesure

Les méthodes dite d'Archimède pour déterminer la densité d'un solide utilisent le principe d'Archimède et un liquide dont la masse volumique est connue. Nous avons utilisé deux méthodes dont les principes sont schématisés sur les figures 4.1 et 4.2.

4.2.2.1 Méthode 1

La méthode 1 a été mise en œuvre avec comme liquide de l'eau (figure 4.1). Après avoir déposé un récipient rempli d'eau sur le plateau de la balance et effectué le tarage de la balance, l'échantillon de SMC est pesé à l'état sec dans l'air, sa masse est notée $m_{SMC/air}$. Puis l'échantillon est accroché à une potence et immergé dans l'eau du récipient, la mesure de la balance nous donne alors la valeur de la poussée d'Archimède notée $m_{SMC/eau}$. Finalement, la masse volumique de l'échantillon de SMC (ρ_{SMC}) s'exprime selon :

$$\rho_{SMC} = \frac{m_{SMC/air}}{m_{SMC/eau}} \rho_{eau} \tag{4.1}$$

où ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau qui dépend de la température (à température de référence 4°C, $\rho_{eau} = 1000$ [kg/m^3]). Nous avons effectué des mesures à température 18°C, pour laquelle $\rho_{eau} = 998$ [kg/m^3].

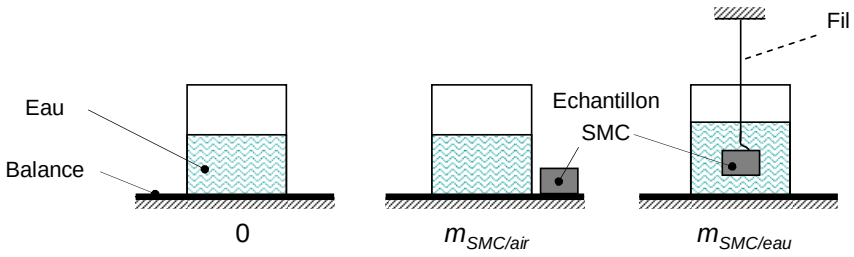


FIG. 4.1 – Schéma de principe de la mesure de densité dans l'eau.

Nous avons mis en œuvre cette méthode en utilisant une balance standard de laboratoire de marque METTLER AE260, de précision 10^{-4}g, soit 0.1mg. Le but de notre étude est d'apprécier des différences de densité entre différents échantillons ; les écarts de masse entre les différents échantillons que nous avons testés étant inférieurs à 5 mg, la mesure que nous présentons est la moyenne de mesures répétées huit fois.

4.2.2.2 Méthode 2

La méthode 2 a été mise en œuvre avec comme liquide de l'huile (figure 4.2). La première mesure donne la masse de l'échantillon dans l'air $m_{SMC/air}$. La seconde mesure est effectuée lorsque l'échantillon est immergé dans l'huile. La masse mesurée $m_{SMC/huile}$ correspond au poids de l'échantillon diminuée de la poussée d'Archimède. Finalement, la masse volumique de SMC (ρ_{SMC}) s'exprime selon :

$$\rho_{SMC} = \frac{m_{SMC/air}}{m_{SMC/air} - m_{SMC/huile}} \rho_{huile} \tag{4.2}$$

La masse volumique de l'huile dépend de la température T, et peut être déterminée par :

$$\rho_{huile} \simeq 950 - 1.08(T - 25) \tag{4.3}$$

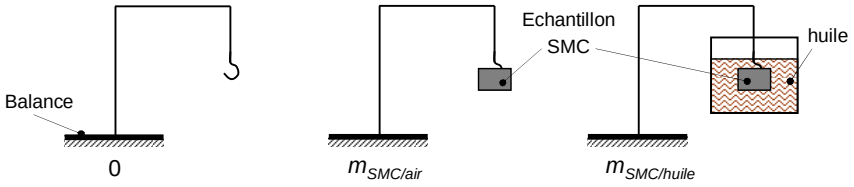


FIG. 4.2 – Schéma de principe de mesure de densité dans l'huile (G. Boutet, Lab. GPM2, Grenoble).

Cette méthode 2 a été mise en œuvre au laboratoire GPM2, par Gilles Boutet, sur une balance permettant une précision de 10^{-7}g. Les mesures utilisant cette méthode n'ont été faites que sur une seule série d'échantillons, pour valider les mesures faites avec notre balance standard, utilisant la méthode 1 et de l'eau comme liquide.

4.2.3 Echantillons testés

Nous avons réalisé une première série de mesure de densité par les deux méthodes sur les échantillons de 10 mm de diamètre prélevés pour les mesures en microtomographie sur la plaque SMC-plaque B (voir les figures 3.5 du chapitre 3). La seule modification apportée est l'usinage d'un petit trou ($\approx$ 2 mm) dans l'échantillon afin de pouvoir l'accrocher. Avant toute mesure de densité, les échantillons sont nettoyés à l'acétone.

Nous avons ensuite réalisé des mesures de densité par la méthode 1 dans l'eau sur des échantillons carrés de 20 mm de cotés. Les échantillons étaient extraits de bandes de 20 mm de large suivant la direction de l'écoulement dans les plaques moulées à fond plat (plaque B) à température 30°C et à température 60°C. Ces résultats permettent de mesurer l'influence de la température de moulage de la plaque sur l'hétérogénéité de densité obtenue.

4.2.4 Résultats des mesures de densité

4.2.4.1 Densité des échantillons testés en microtomographie mesurée par la méthode 2

La figure 4.3 présente l'évolution de la masse volumique mesurée suivant la méthode 2 (utilisation de l'huile et balance de très haute précision), pour les échantillons qui ont été observés en microtomographie RX. Les précisions sur les masses volumiques ont été estimées en répétant pour chaque échantillon les mesures. Globalement, on observe bien une variation de masse volumique entre les différents échantillons, les masses volumiques, s'étalant entre 1890 et 1950 [kg/m^3]. La mesure de la masse volumique de l'échantillon B_9 est entachée d'une forte incertitude, du fait de l'existence d'une grande fissure dans cet échantillon.

4.2.4.2 Densité des échantillons testés en microtomographie mesurée par la méthode 1

Les masses volumiques des échantillons précédents ont été aussi mesurées par la méthode 1. Pour chacune des méthodes, la masse volumique de l'échantillon 10 (ρ_{SMC10}) est choisie comme référence. On calcule ensuite pour chacun des échantillons les écarts

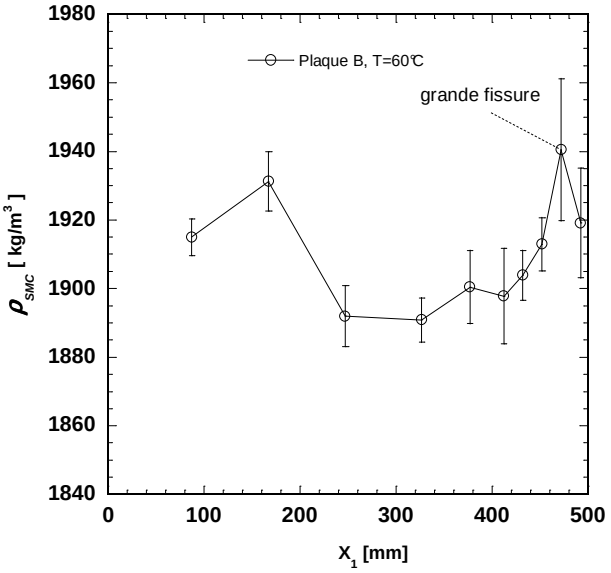


FIG. 4.3 – Mesures de la masse volumique par la méthode 2 dans l'huile sur les échantillons de 10 mm de diamètre de SMC extraits de la plaque à font plat (plaque B moulée à 60°C).

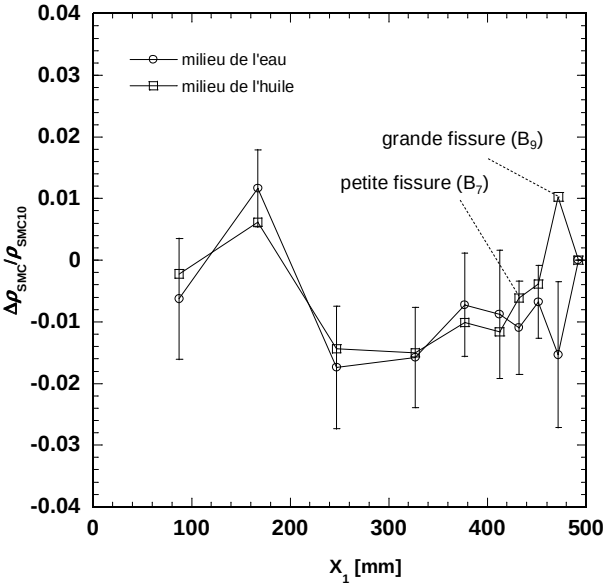


FIG. 4.4 – Ecart relatif de masse volumique par rapport à l'échantillon 10 déterminé par les deux méthodes. Les échantillons sont les échantillons de 10mm de diamètre extraits le long de la plaque à font plat (plaque B).

relatifs de masse volumique par rapport à l'échantillon 10, définis par $\Delta\rho_{SMC}/\rho_{SMC10}$ où $\Delta\rho_{SMC} = \rho_{SMC} - \rho_{SMC10}$. Sur la figure 4.4, on a tracé cet écart relatif pour chaque échantillon et pour les deux méthodes.

Globalement, les deux méthodes conduisent à des écarts relatifs de masse volumique

comparables, hormis pour les échantillons B_7 et B_9. Ces différences de mesure pour ces échantillons sont attribuées à l'existence pour ces deux échantillons de fissures, l'huile et l'eau mouillant de manière différente ces fissures.

Il apparaît ainsi que les deux méthodes donnent des résultats comparables en ce qui concerne les différences de densité entre échantillons d'une même plaque. La méthode 1 de mesure de densité dans l'eau étant beaucoup moins lourde à mettre en place, et accessible au sein même du laboratoire 3S-R, nous l'utiliserons pour la suite de l'étude.

4.2.4.3 Hétérogénéité de masse volumique au sein d'une plaque en fonction de la température de moulage

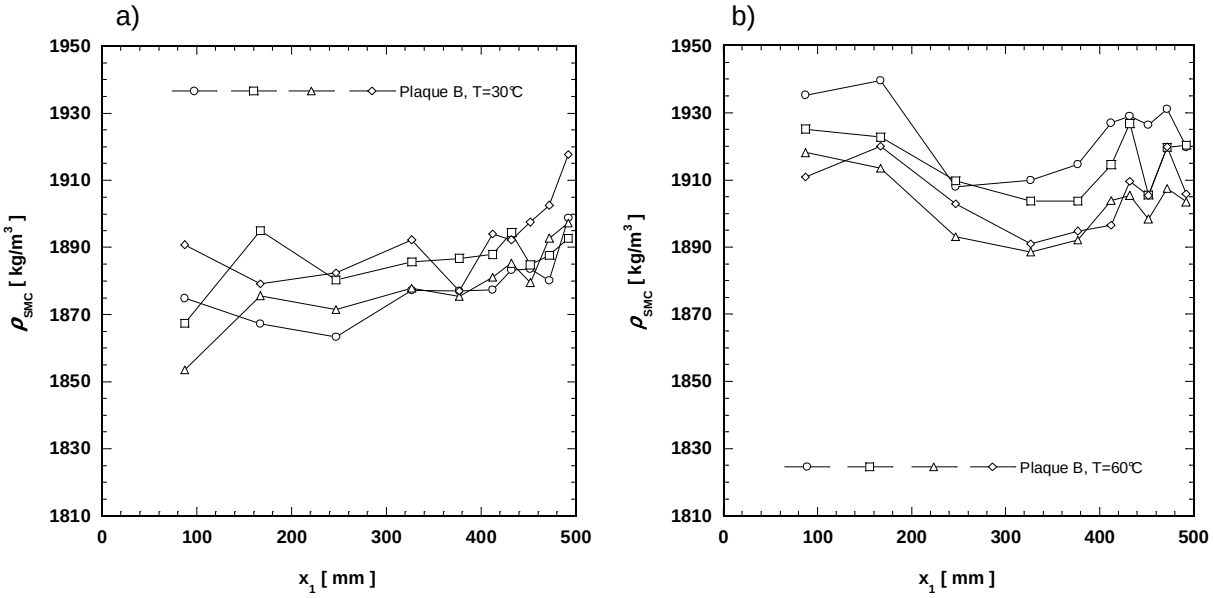


FIG. 4.5 – Masses volumiques des échantillons de SMC le long de deux plaques à fond plat moulées à des températures de 30°C (a) et de 60°C (b).

La figure 4.5 présente l'évolution de la masse volumique en fonction de l'écoulement pour deux plaques à font plat moulées à des températures de moulage de 30°C (a) et 60°C (b). Les mesures de masse volumique ont été obtenues en utilisant la méthode 1 et des échantillons carrés de 20 x 20 mm^2 extraits sur quatre bandes des plaques, parallèles à la direction de l'écoulement. Pour chacune des deux plaques moulées à 30°C et à 60°C, les variations de masse volumique en fonction de la position de l'échantillon sont très similaires pour les quatre bandes testées. De plus, pour les plaques moulées à 60°C, l'allure de ces variations est similaire à celle observée sur les échantillons cylindriques de diamètre 10mm (figure 4.3).

La figure 4.6 représente les profils de masse volumique pour les deux plaques moulées

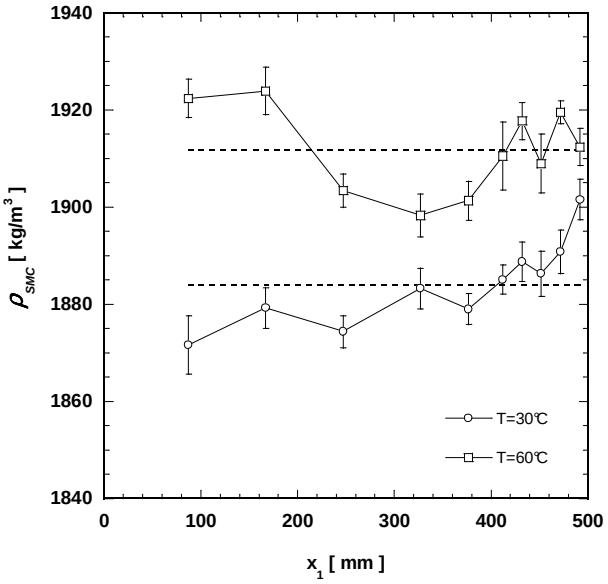


FIG. 4.6 – Profils de masse volumique des échantillons pour les deux plaques à font plat moulées à 30°C et 60°C.

à 30°C et 60°C, les masses volumiques étant les moyennes des mesures effectuées en une abscisse donnée pour les 4 bandes. Les traits horizontaux pointillés représentent les masses volumiques moyennes pour tous les échantillons issus des plaques moulées à 30°C et 60°C, respectivement.

D'une part, nous constatons que l'influence de la température de moulage sur la masse volumique moyenne est très marquée, la masse volumique moyenne augmentant avec la température. La masse volumique moyenne vaut 1912 [kg/m^3] pour la température de 60°C, et 1884 [kg/m^3] pour la température de 30°C. Ce résultat est en accord avec l'étude de l'influence de la température sur la porosité que nous avons présenté dans le chapitre 3.

D'autre part, les profils de répartition de masse volumique sont différents pour les deux plaques. Pour la plaque moulée à 30°C, la masse volumique a tendance à croître dans le sens de l'écoulement. L'évolution de la masse volumique avec l'écoulement pour la plaque moulée à 60°C est plus chahutée.

4.3 Détermination du taux de fibres

4.3.1 Hypothèses et relation

Avant mise en forme, le taux massique d'un composite est connu par une simple pesée des constituants ; ce taux massique est un taux global, fonction des masses de pâte et de

fibres. Après mise en forme, sous certaines hypothèses, la mesure de la masse volumique locale peut apporter des informations sur le taux local de fibres, ce qui peut donner des informations sur d'éventuels phénomènes de ségrégation de fibres induits par la mise en forme. En effet, localement, la masse volumique de l'échantillon de composite après mise en forme est fonction d'une part du taux volumique et des masses volumiques des constituants, d'autre part des éventuels taux de porosités, selon :

$$\rho_{SMC} = \rho_{\text{mèches}} f_{\text{mèches}} + \rho_{\text{pâte}} f_{\text{pâte}} \tag{4.4}$$

Les difficultés sont d'estimer d'une part les masses volumiques des pâtes et des mèches de fibres, d'autre part la valeur des porosités $= 1 - f_{\text{mèches}} - f_{\text{pâte}}$.

Si la porosité est négligeable, on a simplement, en notant $f = f_{\text{mèches}}$:

$$\rho_{SMC} = \rho_{\text{mèches}} f + \rho_{\text{pâte}} (1 - f) \tag{4.5}$$

Cette hypothèse de porosité faible a été vérifiée dans le cas de la plaque moulée à 60°C, par mesures en microtomographie, dans le chapitre 3. Dans ce cas, le taux de porosité était négligeable, de l'ordre de 0.04%. On a dans ce cas :

$$f = \frac{\rho_{SMC} - \rho_{\text{pâte}}}{\rho_{\text{mèches}} - \rho_{\text{pâte}}} \tag{4.6}$$

La difficulté est de déterminer $\rho_{\text{pâte}}$ et surtout $\rho_{\text{mèches}}$.

Si l'on adopte comme valeur $\rho_{\text{pâte}} = 1750$ [kg/m^3], donnée par le fournisseur de SMC, les mesures effectuées sur la plaque moulée à 60°C permettent de déterminer $\rho_{\text{mèches}} = 2600$ [kg/m^3].

Nous supposons que cette valeur est homogène sur toute la plaque, dans la mesure où les résultats obtenus sur la figure 3.14(c) du chapitre 3 nous ont montré que la section des mèches après déformation était constante sur toute la plaque.

Dans le cas de la plaque moulée à 30°C, nous n'avons pas d'information concernant d'éventuels taux de porosités, et d'autre part, nous ne pouvons utiliser la valeur $\rho_{\text{mèches}} = 2600$ [kg/m^3], car nous ne savons pas si les mèches sont dans le même état après des moulages à 30°C et 60°C.

4.3.2 Comparaison des taux de fibres déterminés par tomographie et pesée

La comparaison des taux volumique de fibres par tomographie et par mesure de densité peut être effectuée pour la plaque moulée à 60°C, pour laquelle l'observation en tomographie nous a montré que la porosité était très faible et qu'il n'y avait pas d'hétérogénéité

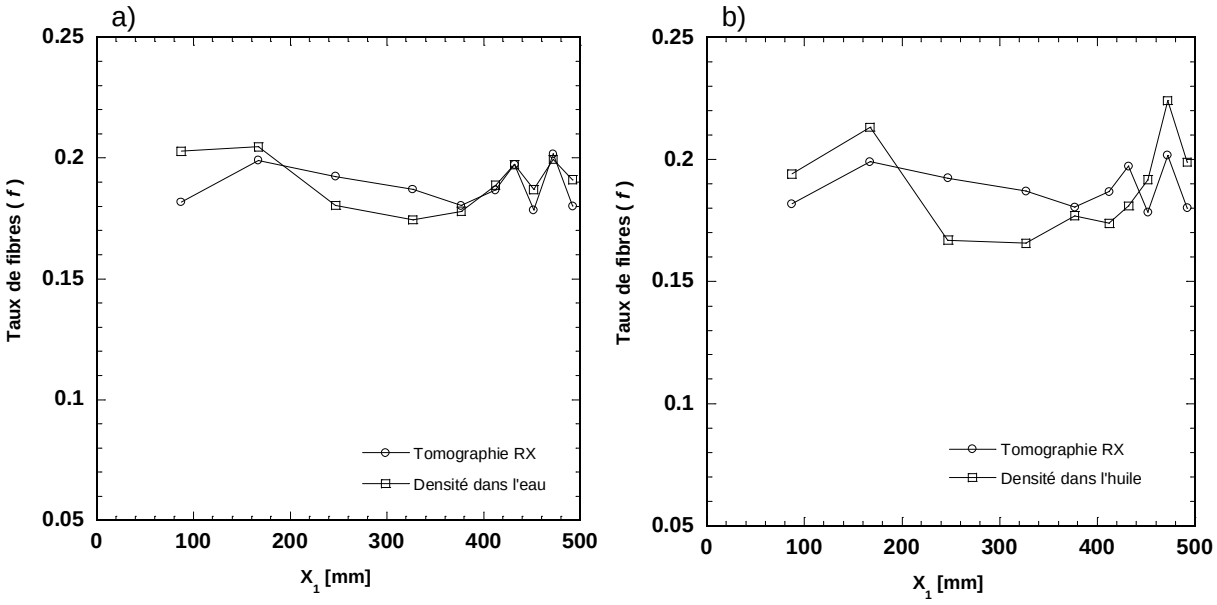


FIG. 4.7 – Comparaison de l'évolution du taux de fibres le long de l'écoulement entre la méthode de tomographie et la méthode de densité sur la plaque à fond plat (plaque B) à température 60°C (a) dans l'eau, (b) dans l'huile.

de déformation des mèches dans la plaque (on peut alors supposer $\rho_{\text{pâte}}$ constante). La figure 4.7 présente les profils de taux volumique de fibres le long des plaques à fond plat (plaque B) moulée à 60°C par la méthode de tomographie RX comparée à la méthode 1 de densité (dans l'eau, balance de précision standard) (figure 4.7a) et à la méthode 2 (dans l'huile, balance de très haute précision) (figure 4.7b). Le taux volumique de fibres moyen dans l'ensemble de la plaque est égal à 19%.

Pour chacun des échantillons, les taux de fibres déterminés par l'ensemble des méthodes sont proches. Il faut remarquer que les mesures ont été effectuées sur les mêmes échantillons, hormis le fait que les mesures par pesée ont nécessité le perçage d'un petit trou de 2mm, qui peut à lui seul provoquer une variation du taux de fibres, suivant que le trou était plus ou moins riche en fibres.

Pour la plaque moulée à 60°C, les évolutions qualitatives des profils par l'ensemble des méthodes sont proches, relativement constant sur la majorité de l'écoulement et avec de fortes perturbations au niveau du front d'écoulement.

Les méthodes de mesure de taux de fibres par mesure de densité apparaissent cependant très délicate à mettre en œouvre dans le cas des SMC (et des BMC) du fait de la possibilité des porosités et aussi du fait que la masse volumique du renfort dépend de l'étape de mise en forme, dans la mesure où ces renforts sont des mèches de fibres.

Le profil de masse volumique obtenu pour la plaque moulée à 30°C représenté sur la

figure 4.6 ne peut à ce stade être interprété en toute certitude, dans la mesure où par exemple nous ne pouvons exclure l'existence de porosités, éventuellement distribuées de manière hétérogène le long de la plaque.

4.4 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de tester s'il était possible d'utiliser des mesures de masse volumique des échantillons par pesée pour avoir des informations concernant l'homogénéité des taux de fibres dans une pièce en matériaux composites de type SMC ou BMC.

Dans une plaque moulée dans des conditions de mise en forme conduisant à peu de porosités et à une homogénéité des déformations des mèches, nous avons pu avoir une comparaison qualitative entre le taux de fibres mesuré par tomographie RX et ceux déduits des mesures de densité des échantillons.

Néanmoins, la méthode de détermination du taux de fibres par mesures de densité n'a pas pu être appliquée à d'autres plaques, car elle nécessite des hypothèses qui ne peuvent être testées sans avoir recours à des observations par tomographie RX.

Les mesures ont montré que les hétérogénéités de densité étaient affectées par les conditions de moulage ; cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer l'origine exacte de ces hétérogénéités.

Conclusions et Perspectives

L'objectif de cette thèse était de contribuer à la connaissance de la mise en forme des composites à fibres courtes à matrice thermodurcissable ; plus particulièrement, nous nous sommes interessés au comportement lors de la mise en forme des composites de type Bulk Molding Compounds et aux conséquences de cette mise en forme sur la microstructure des pièces en Sheet Molding Compounds. Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire couvrent trois parties.

Dans la première partie, nous avons fait une courte bibliographie des généralités sur les matériaux composites à matrice thermodurcissable de type SMC et BMC (composition, élaboration, moulage) et sur les problèmes rencontrés dans leur mise en forme. Nous avons aussi vu dans cette partie que les propriétés des pièces en SMC et BMC sont fortement influencées par ces étapes de mise en forme.

Dans la deuxième partie, le comportement rhéologique d'un BMC a été analysé pour des sollicitations homogènes de compression simple et de compression en déformation plane. A notre connaissance, ce sont les premiers résultats expérimentaux rhéologiques sur des BMC en sortie de buse d'injection. Ils permettent de constituer une base de données essentielle à la compréhension et la modélisation du comportement des BMC lors de la mise en forme. Les résultats obtenus démontrent la complexité de la rhéologie de ce matériau ainsi que la variabilité intrinsèque de son comportement. Ils permettent de quantifier l'influence de la vitesse de déformation, de la charge, du taux de fibres et de la température sur le comportement rhéologique des BMC. Dans la gamme de vitesse de déformation testée, le comportement dépend de la vitesse de déformation et de la déformation. La dépendance à la vitesse de déformation est raisonnablement bien modélisée par une loi puissance rhéofluidifiante ($0.1 < n < 0.5$).

Un modèle rhéologique viscoélastique mono-dimensionnel a été proposé dans le cas de la compression simple, prenant en compte l'écrouissage en déformation de ce matériau. Les essais complémentaires de compression de déformation plane ont également permis de proposer un modèle rhéologique tensoriel 3D, purement visqueux, valable sur toute la

gamme des vitesses de déformation imposées. Les deux modèles ont été confrontés aux résultats expérimentaux réalisés sur les BMC.

Dans la troisième partie, nous avons montré les résultats d'observation de la microstructure des SMC après mise en forme. La technique microtomographie RX avec le mode de contraste de phase a été utilisée pour analyser la microstructure des échantillons non déformés et déformés de SMC. Cette technique a permis de reconstruire des images 3D de la microstructure des échantillons de SMC, de révéler les porosités et de distinguer la structure fibreuse. Dans cette partie, les résultats étudiés ont montré que :

- L'épaisseur d'une plaque SMC est décomposée en trois zones, deux zones de peau et une zone à cœur. Les peaux inférieure et supérieure sont pauvres en mèches de fibres, et celles-ci sont désagrégées ; ceci est du au fort cisaillement dans ces zones pendant la compression. En revanche, à cœur il y a une bonne conservation de la structure et de la géométrie des mèches, qui s'orientent dans la direction principale de l'écoulement. Les mèches de fibres restent plutôt droites (légèrement courbées) et s'aplatissent.

- Il y a peu ou pas de phénomènes de ségrégation des mèches de fibres dans le plan des plaques i.e. la fraction volumique moyenne de fibres à cœur est approximativement constante selon la direction de l'écoulement, par contre la ségrégation dans l'épaisseur au cours de compression est forte. Après compression de plaques initialement constituées de plusieurs feuilles de SMC, il n'est plus possible de distinguer ces feuilles, ce qui indique une forte migration de matrice dans l'épaisseur pendant la compression.

- On observe une évolution des porosités en fonction de la déformation de compression. La porosité diminue dans le cœur des plaques déformées. En outre, on a montré que la porosité moyenne est une fonction décroissante de la pression moyenne de fermeture de moule et qu'un préchauffage des feuilles de SMC peut être bénéfique pour diminuer la porosité finale.

Perspectives

1. Les travaux en cours permettent de simuler le processus de mise en forme des BMC en introduisant le modèle 3D dans le code de simulation numérique "MOC" qui a été développé par Dumont et al. (2007a, 2008).

2. Nous avons utilisé le mode de contraste de phase pour observer en tomographie RX la microstructure des SMC. Une alternative pour accentuer le contraste entre les mèches de fibres et la matrice est d'utiliser l'holotomographie. Ce mode permettra de reconstruire des images 3D avec une meilleure qualité que celle que nous avons eue. Une fonction intéressante de ce mode permet l'analyse quantitative de la densité d'électrons et donc de la densité de masse dans le matériau (Cloetens et al. 1999, Salvo et al. 2003).

Bibliographie

Advani, S. (1994), 'Flow and rheology in polymer composites manufacturing', *Composite Materials Series* **10**. Elsevier.

Advani, S.-G. & Tucker, C.-L. (1987), 'The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites', *J. Rheol.* **31**(8), 751–784.

Advani, S.-G. & Tucker, C.-L. (1990), 'A numerical simulation of short fiber orientation in compression molding', *Polymer composites* **11**(3), 164–173.

Alglave, H. (1989), Cinétique chimique et rhéologique des systèmes polyester insaturé-styrène, PhD thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France.

Ambrams, L. & Castro, J. (2003), 'Predicting molding forces during sheet molding compound (SMC) compression molding I : Model development', *Polymer Composites* **24**, 291–303.

Arakawa, K., Iwami, E., Kimura, K. & Nomaguchi, K. (1994), 'Factors affecting surface smoothness and the role of unsaturated polyester resin and glass fiber', *J. Reinf. Plast. Composites* **13**, 1100–1115.

Barone, M.-R. & Caulk, D.-A. (1979), 'The effect of deformation and thermoset cure on heat conduction in a chopped-fiber reinforced polyester during compression molding', *International journal of heat mass transfer* **22**(7), 1021–1032.

Barone, M.-R. & Caulk, D.-A. (1985), 'Kinematics of flow in sheet molding compound', *Polymer composites* **6**(2), 105–109.

Barone, M.-R. & Caulk, D.-A. (1986), 'A model for the flow of a chopped fiber reinforced polymer compound in compression molding', *J. Appl. Mech.* **53**(191), 361–370.

Baruchel, J., Buffiere, J.-Y., Cloetens, P., Di-Michiel, M., Ferrie, E., Ludwig, W., Maire, E. & Salvo, L. (2006), 'Advances in synchrotron radiation microtomography', *Scripta Mater.* **55**, 41–46.

Bay, S. R. & Tucker III, C. L. (1992), 'Stereological measurement and error estimates for three-dimensional fiber orientation', *Polym. Eng. Sci* **32**, 240–253.

Berreur, L., de Maillard, B. & Nosperger, S. (2002), L'industrie française des matériaux composites, Rapport, Nodal Consultants.

Blanc, R. (1988), Etude de l'injection des composites polyesters thermodurcissables, PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France.

Blanc, R., Agassant, J.-F. & Vincent, M. (1992), 'Injection moulding of unsaturated polyester compounds', *Polym. Eng. Sci.* **32**, 1440–1450.

Boyard, N., Millischer, A., Sobotka, V., Bailleul, J.-L. & Delaunay, D. (2007), 'Behaviour of a moulded composite part : Modelling of dilatometric curve (constant pressure) or pressure (constant volume) with temperature and conversion degree gradients', *Compos. Sci. Tecnol.* **67**, 943–954.

Bruschke, M. V. & Advani, S. G. (1993), 'Flow of generalized newtonian fluid across a periodic array of cylinders', *J. Rheol.* **37**(3), 479–498.

Cara, F. (2001), Etude des paramètres du procédé influant sur la qualité des pièces, PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, France.

Castro, J.-M. & Griffith, R.-M. (1989), 'Sheet molding compound compression-molding flow', *Polym. Eng. Sci.* **29**(10), 632–637.

Castro, J.-M. & Griffith, R.-M. (1990), 'Mathematical modeling of the in-mold coating process', *Polym. Eng. Sci.* **30**(11), 677–683.

Christensen, S., Hutchinson, B., Sun, E., Osswald, T. & Davis, B. (1997), Fiber-matrix separation in ribbed SMC and BMC parts, *in* ANTEC, ed., 'Proc. Ann. Tech. Conf. - ANTEC', Soc. of Plastics Engineers, Brookfield, CT, USA, pp. 782–787.

Cloetens, P., Barrett, R., Baruchel, J., Guigay, J.-P. & Schlenker, M. (1996), 'Phase objects in synchrotron radiation hard x-ray imaging', *J. Phys. D : Appl. Phys.* **29**, 133–146.

Cloetens, P., Ludwig, W., Baruchel, J.-P. & Dick, M.-S.-D. (2000), *X-ray Tomography in Materials Science, chapter Phase Contrast Tomography*, 115-125, Hermes, Paris.

Cloetens, P., Ludwig, W., Baruchel, J., Van-Dyck, D., Van-Landuyt, J., Guigayb, J.-P. & Schlenker, M. (1999), 'Holotomography : Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x rays', *Appl. Phys. Lett.* **75**(19), 2912–2914.

Cloetens, P., Pateyron-Salomé, M., Buffière, J.-Y., Peix, G., Baruchel, J., Peyrin, F. & Schlenker, M. (1997), 'Observation of microstructure and damage in materials by phase sensitive radiography and tomography', *J. Appl. Phys.* **81**(9), 5878–5886.

Comte, E., Mehri, D., Michaud, V. & Månson, J. (2006), 'Void formation and transport during SMC manufacturing : Effect of the glass fiber sizing', *Polymer Composites* **27**, 289–298.

Coster, M. & Chermant, J.-L. (1985), *Précis d'analyse d'images*, 2-222-03686-0, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, 15 quai Anatole-75700 Paris-France.

Cousot, P. (1999), 'Rhéophysique des pâtes et des suspensions', *EDP Science* . Les Ulis, France.

Cousot, P. & Ancey, C. (1999), 'Rheophysical classification of concentrated suspensions', *Phys. Rev. E* **59**, 4445–4457.

Darlington, M.-W., Ginley, P.-L. M. & Smith, G.-R. (1976), 'Structure and anisotropy of stiffness in glass fibre-reinforced thermoplastics', *J. Mater. Sci* **11**(5), 877–886.

Deslandes, N., Bellenger, V., Jaffiol, F. & Verdu, J. (1998), 'Relationship between morphology and solvent interactions of polyester composite material', *Composite : Part A* **29A**, 1481–1487.

Dumont, P. (2003), Etude des phénomènes de redistribution lors de la mise en forme de matériaux multi-constituants, PhD thesis, Université Joseph Fourier - INPG, Grenoble, France.

Dumont, P., Guiraud, O., Le, T.-H., Orgéas, L. & Favier, D. (2008), Modelling and simulation of the rheology of bulk moulding compounds (BMC) during mould filling, 13th European Conference on Composite Materials, Stockholm-Sweden.

Dumont, P., Orgéas, L., Favier, D., Pizette, P. & Venet, C. (2007a), 'Compression moulding of SMC : In situ experiments, modelling and simulation', *Composites : Part A* **38**, 353–368.

Dumont, P., Orgéas, L., Le-Corre, S. & Favier, D. (2003), 'Anisotropic viscous behavior of sheet molding compounds (SMC) during compression molding', *Int. J. Plasticity* **19**(4), 625–646.

Dumont, P., Orgéas, L., Le Corre, S., Orgéas, L., Favier, D., Gaborit, C. & Lory, P. (2005), 'Finite element implementation of a two-phase model for compression molding of composites', *Rev. Euro. Eléments Finis* **14**, 883–900.

Dumont, P., Vassal, J.-P., Orgéas, L., Michaud, V., Favier, D. & Månson, J. (2007b), 'Processing, characterization and rheology of transparent concentrated fibre bundle suspensions', *Rheol. Acta* **46**, 639–651.

Dupret, F. & Verleye, V. (1999), *Modelling the Flow of Fiber Suspensions in Narrow Gaps*, Rheology Series, Elsevier, Amsterdam, pp. 1347–1398.

Eberhardt, C., Clarke, A., Vincent, M., Giroud, T. & Flouret, S. (2001), 'Fibre-orientation measurements in short-glass-fibre composites. II : A quantitative error estimate of the 2d image analysis technique', *Compos. Sci. Technol.* **61**, 1961–1974.

Estelle, P., Lanos, C., Perrot, A., Servais, S. & C (2006), 'Slipping zone location in squeeze flow', *Rheol. Acta* **45**, 444–448.

Feldkamp, L.-A., Davis, L.-C. & Kress, J.-W. (1984), 'Practical cone-beam algorithm', *J. Opt. Soc. Am.* **1**(6), 612–619.

Feuillade, V., Bergeret, A., Quantin, J.-C. & Crespy, A. (2006), 'Relationships between the glass fibre sizing composition and the surface quality of sheet moulding compounds (SMC) body panels', *Compos. Sci. Technol.* **66**, 115–127.

Gibson, A.-G. & Williamson, G.-A. (1985), 'Shear and extensional flow of reinforced plastics in injection molding. i : Effects of temperature and shear rate with bulk molding compound', *Polym. Eng. Sci.* **25**(15), 968–979.

Gulino, J. (1992), 'Determination of shear and the effects of fiber orientation during injection of a BMC compound', *Vetrotex international* pp. 795–806.

Hieber, C. & Shen, S. (1980), 'A finite-element/finite-difference simulation of the injection-molding filling process', *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **7**, 1–32.

Hupp, S.-S. (1998), 'A quantitative method for analysis of surfaces of molded SMC parts', *43rd Annual Conf. Compos. Inst.* **10-A**, 1–4.

Idris, Z., Orgéas, L., Geindreau, C., Bloch, J. F. & Auriault, J. L. (2004), 'Microstructural effects on the flow law of power-law fluids through fibrous media', *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng* **12**, 995–1015.

Jacquinet, P. (1988), 'Préparation et moulage par compression des SMC polyester et phénoliques', *Technique de l'ingénieur* **A 3727**, 1–16.

Jeffery, G. B. (1922), 'The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid', *Proc. Roy. Soc. London* **(A) 102**, 161–179.

Joung, C. G., Phan-Thien, N. & Fan, X. J. (2001), 'Direct simulation of flexible fibers', *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **99**, 1–36.

Kim, J., Shiau, Y.-C., Lee, L.-J. & Im, Y.-T. (1992), 'Compression molding simulation of chopped fiber reinforced polymeric composites in plate-rib type geometry', *Polymer Composites* **13**(2), 97–107.

Kim, K.-T. & Im, Y.-T. (1996), 'Experimental study on physical properties of compression molded SMC parts under plane strain condition', *Composite Structures* **35**(2), 131–41.

Kim, S.-Y. & Im, Y.-T. (1997), 'Three-dimensionnal finite-element analysis of the compression molding of sheet molding compounds', *J. Mater. Process. Technol.* **67**, 207–213.

Kotsikos, G., Bland, J.-H. & Gibson, A.-G. (1999), 'Rheological characterization of commercial glass mat thermoplastics (GMTs) by squeeze flow testing', *Polymer Composites* **20**(1), 114–123.

Lafranche, E., Menio, S., Guegan, M.-L. & Krawczak, P. (2002), 'Etude expérimentale des mécanismes d'écoulement dans le moulage par injection des BMC', *RCMA* **12**, 461–475.

Le-Corre, S. (2001), Etude de la mise en forme par compression des Sheet Molding Compound (SMC), PhD thesis, Université Joseph Fourier - INPG, Grenoble, France.

Le-Corre, S., Caillerie, D., Orgéas, L. & Favier, D. (2004), 'Behavior of a net of fibers linked by viscous interactions : Theory and mechanical properties', *J. Mech. Phys. Solids* **52**, 395–421.

Le-Corre, S., Dumont, P., Orgéas, L. & Favier, D. (2005), 'Rheology of highly concentrated planar fiber supensions', *J. Rheol.* **49**, 1029–1058.

Le-Corre, S., Orgeas, L., Favier, D., Tourabi, A., Maazouz, A. & Venet, C. (2002), 'Shear and compression behaviour of sheet molding compounds', *Compos. Sci. Technol.* **62**(4), 571–577.

Le, T.-H., Dumont, P., Orgéas, L., Favier, D., Salvo, L. & Boller, E. (2008), 'Analysis of the microstructures of sheet moulding compounds (SMC) parts using x-ray phase contrast microtomography', *Composite Part A* **39**(1), 91–103.

Le, T.-H., Orgéas, L., Favier, D., Salvo, L., Dumont, P. & Boller, E. (2006), Observations par microtomographie de la microstructure fibreuse lors de la compression des SMC, CR de la Journée Scientifique et Technique - AMAC, Châtillon-France.

Lee, C.-C., Folgar, F. & Tucker, C.-L. (1984), 'Simulation of compression molding for fiber-reinforced thermosetting polymers', *Polymer Composites* **106**, 114–125.

Lee, C.-C. & Tucker, C.-L. (1987), 'Flow and heat transfer in compression mold filling', *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **24**(3), 245–264.

Lee, L.-J. (1981), 'Curing of compression molded sheet molding compound', *Polym. Eng. Sci.* **21**(8), 483–492.

Leterrier, Y. & G'Sell, C. (1996), 'Multilayer plug flow modeling of the fast stamping process for a polypropylene/glass fiber composite', *Polymer Composites* **17**(2), 231–240.

Lin, C.-M., Weng, C.-I. & Ho, C.-T. (1997), 'Anisotropy in sheet molding compounds during compression molding', *Polymer Composites* **18**(5), 613–622.

M-Kenny, J. & Opalicki, M. (1996), 'Processing of short fibre/thermosetting matrix composites', *Composites Part A* **27A**(3), 229–240.

Maire, E., Salvo, L., Cloetens, P. & Di-Michiel, M. (2004), 'Tomographie à rayons x appliquée à l'étude des matériaux', *Techniques de l'Ingénieur* **ARCH3**(IN20), 1–10.

Marker, L. & Ford, B. (1977), 'Rheology and molding characteristics of glass fiber reinforced Sheet Molding Compounds', *32nd ann.tech.conf. Reinf-Plast/comp.inst* (16-E), 1–11.

Massardier-Nageotte, V., Maazouz, A., Peix, G. & Bres, S. (2003), 'Methodologies for the characterisation of glass fibre orientation and distribution in large components moulded from sheet molding compounds (SMC)', *Polymer Testing* **22**, 867–873.

Mayo, S., Davis, T., Gureyev, T., Miller, P., Paganin, D., Pogany, A., Stevenson, A. & Wilkins, S. (2003), 'X-ray phase-contrast microscopy and microtomography', *Optics Express* **11**(19), 2289–2302.

McEwen, D.-J. & Newbould, J. (1991), 'The effects of molding conditions on the surface composition of sheet molding compound', *Polymer composites* **12**(5), 315–319.

Millischer, A. (2000), Transferts thermiques dans le procédé d'injection BMC (Bulk Mouding Compounds), PhD thesis, Université de Nantes, France.

Millischer, A. & Delaunay, D. (2001), 'Experimental and numerical analysis of heat transfer in Bulk Molding Compound injection process', *J. Reinf. Plast. Composites* **20**(06), 495–512.

M.Ma, C.-C., Hsieh, C.-T., Kuan, H.-C., Tsai, T.-Y. & Yu, S.-W. (2003), 'Effects of molecular weight and molecular structure of low profile additives on the properties of bulk molding compound (BMC)', *Polym. Eng. Sci.* **43**(5), 989–998.

Ménio, S. (2000), Optimisation du moulage par injection des composites BMC : relations écoulement/structure/état de surface, PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Nugent, K., Gureyev, T., Cookson, D., Paganin, D. & Barnea, Z. (1996), 'Quantitative phase imaging using hard x rays', *Phys. Rev. Lett.* **77**(14), 2961–2964.

Odenbeger, P.-T., Andersson, H.-M. & Lundstrom, T.-S. (2004), 'Experimental flow-front visualisation in compression moulding of SMC', *Composites : Part A* **35**, 1125–1134.

Orgéas, L., Geindreau, C., Auriault, J.-L. & Bloch, J.-F. (2007a), 'Upscaling flow of generalised newtonian fluids through anisotropic porous media', *J.Non-Newtonian Fluid Mech.* **145**, 15–29.

Orgéas, L., Idris, Z., Geindreau, C., Bloch, J.-F. & Auriault, J.-L. (2006), 'Modelling the flow of power-law fluids through anisotropic porous media at low pore reynolds number', *Chem. Eng. Sci.* **61**, 4490–4502.

Osswald, T.-A. & Tucker, C.-L. (1990), 'Compression mold filling simulation for non-planar parts', *International Journal of Polymer Processing* **5**(2), 79–87.

Osswald, T. & Tseng, S.-C. (1994), *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*, Vol. 10 of *Composites Materials Series*, Elsevier, chapter 10 - "Compression Molding", pp. 361–413.

Owen, M.-J. & Whybrew, K. (1976), 'Fibre orientation and mechanical properties in polyester dough moulding compounds', *Plastics and Rubber* **1**(6), 231–238.

Petrich, M. P. & Koch, D. L. (1998), 'Interactions between contacting fibers', *Phys. Fluids* **10**(8), 2111–2113.

Pizette, P. (2003), Etude de la séparation fibres/pâte au cours de la compression des SMC, Master's thesis, Université Joseph Fourier - INPG, Grenoble, France.

Saito, R., J-Kan, W.-M. & Lee, L.-J. (1996), 'Thickening behaviour and shrinkage control of low-profile unsaturated polyester resins', *Polymer* **37**(16), 3567–3576.

Salvo, L., Cloentens, P., Maire, E., Zabler, S., Balandin, I.-J., Buffière, J.-Y., Ludwig, W., Boller, E., Bellet, D. & Josserond, C. (2003), 'X-ray micro-tomography an attractive characterisation technique in materials science', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Reseach B Beam Interactions with Materials and Atoms* **200**, 273–286.

Schell, J.-S.-U., Renggli, M., Lenthe, G.-H. V., Muller, R. & Ermanni, P. (2006), 'Micro-computed tomography determination of glass fibre reinforced polymer meso-structure', *Compos. Sci. Technol.* **66**, 2016–2022.

Servais, C., Månson, J.-A. & Toll, S. (1999), 'Fiber-fiber interaction in concentrated suspensinos : Disperse fibers', *J. Rheol.* **43**(4), 991–1004.

Silva-Nieto, R. & Fisher, B. (1981), 'Rheological characterization of unsatured polyester resin sheet molding compound', *Polym. Eng. Sci.* **21**(8), 499–506.

SMC/BMC : Design for Success (2001), European Alliance for SMC edn, Am haupt bahnhof 10, D-60329 Franfurt a.M.

Souloumiac, B. & Vincent, M. (1998), 'Steady shear viscosity of short fibre suspensions in thermoplastics', *Rheol. Acta* **37**, 289–298.

Spelt, P. D. M., Selerland, T., Lawrence, C. J. & Lee, P. D. (2005), 'Flows of inelastic non-newtonian fluids through arrays of aligned cylinders. part 1. creeping flows', *J. Eng. Math.* **51**, 57–80.

Switzer, L. H. & Klingenberg, D. J. (2004), 'Flocculation in simulations of sheared fiber suspensions', *Int. J. Multiphase Flow* **30**, 67–87.

Teyssier, S. (2004), Methodologie de caractérisation 3D et multi-échelle de composites renforcés par des fibres, PhD thesis, Université de Savoie, France.

Teyssier, S., Brancaz, X., Bres, S., Peix, G., Ohl, B. & Merle, G. (2003b), 'Analyse globale de l'orientation dans un BMC et relation avec les proprietes mecaniques', *Rev. Compos. Mater. Avancés* **13**, 15–39.

Teyssier, S., Bres, S., Ohl, B. & Merle, G. (2003a), Global analysis of orientation in BMC and relation with mechanical properties, *in* SME, ed., 'Proc. Of ICCM-14', SME, San Diego, USA, pp. 1–9.

Thomasson, J. L. & Vlug, M. A. (1996), 'Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene : 1. tensile and flexural modulus', *Composites : Part A* **27A**, 477–484.

Toll, S. & E.Månson, J.-A. (1994), 'Dynamics of a planar concentrated suspension with non-hydrodynamic interaction', *J. Rheol.* **38**(4), 985–997.

Vallat, M.-F., Schultz, J., Mauzac, C. & Jacquin, M. (1999), 'Characterization of the surface of bulk-molded compounds', *Polym. Adv. Technol.* **10**, 237–243.

Vassal, J.-P. (2007), Contribution à la modélisation des propriétés physiques et rhéologiques des milieux fibreux. Application à la mise en forme et aux propriétés thermiques des matériaux composites à fibres courtes, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, France.

Vayer, M., Serré, C., Boyard, N., Sinturel, C. & Erre, R. (2002), 'Surface morphologies of composites based on unsaturated polyester pre-polymer', *J. Mater. Sci.* **37**, 2043–2051.

Woods, J. K., Spelt, P. D. M., Lee, P. D., Selerland, T. & Lawrence, C. J. (2003), 'Creeping flows of power-law fluids through periodic arrays of elliptical cylinders', *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **111**, 211–228.

Zheng, R., Kennedy, P., Phan-Thien, N. & Fan, X.-J. (1999), 'Thermoviscoelastic simulation of thermally and pressure-induced stresses in injection moulding for the prediction of shrinkage and warpage for fibre-reinforced thermoplastics', *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **84**, 159–190.

Table des figures

1 Exemples de pièces en SMC/BMC dans l'industrie automobile et électrique. 8

2 Procédé d'élaboration des SMC (Le-Corre 2001). 12

3 Principe du procédé d'élaboration des BMC. 13

4 Procédé de mise en forme des SMC. 14

5 Les différentes phases du procédé d'injection. 15

6 Défaut de surface du BMC (a) MEB image d'une surface BMC à 2 keV avec agrandissement x 50000 (b) MEB image d'une surface BMC à 1 keV avec agrandissement x 13000 (d'après Vayer et al. (2002)). 19

1.1 Schéma de principe de la buse rhéologique NORSOLOR utilisée par Blanc (1988). 24

1.2 Schéma de principe d'un rhéomètre capillaire. 25

1.3 Pertes de charge obtenue avec un rhéomètre capillaire mettant en évidence les problèmes d'oscillation de pression (Blanc 1988) (ZMC, T=45°C, D=3 mm, L=25 mm). 26

1.4 Schéma de principe d'un rhéomètre cône-plan. 26

2.1 General aspects of a sample at different strains and typical stress-strain curves recorded for five different samples ($C_1, f = 20\%, D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}). . . 37

2.2 Influence of the diameter of samples on stress-strain measurements ($C_1, f = 20\%, D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}). 38

2.3 Schematic representation of the plug flow assumptions used to account for the influence of the silicone grease during tests. 39

2.4 Correction of the stress-strain curves in order to account for lubrication stresses for various fibre content (a) 0%, (b) 10% and (c) 20% ($C_1, D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}). 40

2.5 (a) Stress-strain curves showing the influence of the axial strain rate D_{33} on the axial stress σ_{33} (C_1, $f = 10\%$). (b) Evolution of σ_{33} at a given axial strain $\varepsilon_{33} = 0.7$ as a function of D_{33}, for different contents of fibres (C_1). Straigth represents power laws used to fit the experimental data (marks). . 42

2.6 Evolution of the power-law exponent n (a) and the consistency η_s (b) of the fitted power laws as function of the considered axial strain ε_{33} and for various fibre content (C_1). 43

2.7 Influence of the loading path on stress-strain curves (C_1, $f = 10\%$). 43

2.8 Influence of the fibre content on stress-strain curves (C_1, $D_{33} = 10^{-1}\text{s}^{-1}$). . 44

2.9 Influence of the polydispersity of the Al_2O_3 filler on stress-strain curves ($D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}) : without fibres, $f = 0\%$ (a), with fibres, $f = 20\%$ (b). . . 45

2.10 Comparison between model predictions and experimental results (C_1), at various fibre content ($D_{33} = 10^{-1}\text{s}^{-1}$) (a), at various constant (b) or variable (c) axial strain rates ($f = 10\%$). 47

2.11 Evolution de la contrainte de cisaillement τ (a) et de la viscosité en cisaillement η (b) en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ de la graisse silicone. . . . 50

2.12 Evolution de la contrainte de compression σ_{33} en fonction de la déformation logarithmique ε_{33} pour différentes températures (a), évolution de la contrainte de compression σ_{33} en fonction de la température (b), (BMC C_2, $f = 20\%$, D_{33}=10^{-1} s^{-1}). 50

2.13 Evolution du module élastique E (a) et de la viscosité η_{BMC} du modèle viscoélastique non-linéaire en fonction de la température T pour le BMC C_2 ($f = 20\%$). 51

2.14 Algorithme d'intégration du modèle viscoélastique non-linéaire. 52

2.15 Comparaison des résultats expérimentaux et des prévisions du modèle pour différentes températures $T = 23, 30, 40, 50, 60°\text{C}$ (BMC C_2, $f = 20\%$, D_{33}=10^{-1}s^{-1}). 53

3.1 (a) Vue de détail du canal du rhéomètre. (b) Vue d'ensemble du rhéomètre monté sur la presse de compression. 58

3.2 Comparaison des courbes de compression simple obtenues pour l'ancien et le nouveau BMC ($f = 20\%$, $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}, $D_0 = 70$ mm). 60

3.3 Aspect général d'un échantillon à différents stades de déformation et courbes contraintes-déformation, $\overline{\sigma}_{33cp} - \varepsilon_{33}$ et $\overline{\sigma}_{22cp} - \varepsilon_{33}$, associées ($f = 20\%$, D_{33} = 10^{-1} s^{-1}, $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 80 \times 20$ mm^3). 61

3.4 Reproductibilité des essais dans la compression en déformation plane sur l'échantillon $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 160 \times 20$ mm^3 pour $f = 20\%$, D_{33}=10^{-1} s^{-1}. 62

3.5 Evolution de la déformation longitudinale ε_{11} avec la longueur initiale du segment de mesure L_i. 63
3.6 Evolution des contraintes axiale $\overline{\sigma}_{33cp}$ et latérales $\overline{\sigma}_{22cp}$ moyennes en fonction de la déformation logarithmique ε_{33} mesurées pour des échantillons ayant deux tailles initiales différentes $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 80 \times 20$ mm^3 et $80 \times 160 \times 20$ mm^3 ($f = 20\%$, $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}). 64
3.7 Représentation schématique des hypothèses d'écoulement bouchon et de frottement aux interfaces des parois moule et des surfaces de l'échantillon pour la prise en compte de l'influence de la graisse silicone. 66
3.8 Evolution de la contrainte en fonction de la déformation logarithmique : deux courbes brutes cercles et carrés et deux courbes corrigées pleines pour $f = 20\%$, $D_{33} = 10^{-1}$ s^{-1}, $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 80 \times 20$ mm^3 et $l_0 \times L_0 \times h_0 = 80 \times 160 \times 20$ mm^3. 68
3.9 Evolution des contraintes axiale σ_{33cp} et latérale σ_{22cp} avec la déformation logarithmique ε_{33} pour trois vitesses de déformation $D_{33} = 10^{-1}$, 10^{-2} et 10^{-3} s^{-1}, $f = 20\%$. 69
3.10 Evolution des contraintes axiale σ_{33cp} et latérale σ_{22cp} avec la vitesse de déformation D_{33} pour deux déformations logarithmiques différentes $\varepsilon_{33} = 0.4$ et 0.7. 69
3.11 Evolution du rapport $\sigma_{33cp}/\sigma_{22cp}$ en fonction de la déformation logarithmique pour différentes vitesses de déformation (D_{33}=10^{-1} et 10^{-2} s^{-1}) et différentes dimensions des échantillons ($l_0 \times L_0 = 80 \times 80$ et 80×160 mm^2) pour $f = 20\%$. 71
3.12 Comparaison des résultats expérimentaux en compression simple et en compression en déformation plane et des prévisions du modèle pour les différentes vitesses de déformation $D_{33} = 10^{-1}$ (a), $D_{33} = 10^{-2}$ (b) et $D_{33} = 10^{-3}$ s^{-1} (c) testées (taux de fibres $f = 20\%$). 75

1.1 Observation de microstructure des fibres de SMC après calcination des polymères, montrant les mèches de fibres enrobées de charges minérales (Pizette 2003). 80
1.2 Observation d'une coupe de SMC dans l'épaisseur à l'échelle des mèches (a) ou des fibres (b). 81
1.3 Projection ultra-sonore (a) et radiographique (b) d'une plaque de BMC injecté. La taille de cette plaque est de l'ordre de 10 cm. 82
1.4 Coupe d'un échantillon de SMC obtenue par microtomographie en mode d'absorption à l'aide d'un microtomographe de laboratoire. 83

2.1 Principe physique de la tomographie à transmission dans une coupe dans le plan (x, y). L'intensité du rayon sortant dépend de la nature de la portion de matière traversée. 87
2.2 Volume reconstruit d'un composite PMMA + mèches de fibres de verre, obtenu par absorption. 88
2.3 Coupe issue de reconstructions tomographiques d'un alliage d'alumminium de moulage (Maire et al. 2004) : (a) mode d'absorption traditionnel, détecteur à 0.007 m de l'échantillon ; (b) mode de contraste de phase, détecteur à 0.6 m ; (c) holotomographie obtenue après trois scans à 0.007 m, 0.6 m et 1 m. 89
2.4 Schéma du dispositif expérimental classique dans une expérience de tomographie à rayons X synchrotron, (Maire et al. 2004). 91
2.5 Exemple d'application d'un filtrage médian. 94
2.6 Coupe d'un SMC avant (a), après (b) filtrage médian et (c) après seuillage. 94
2.7 Opération de seuillage. 94
2.8 Histogrammes des niveaux de gris (a) et reconstruction en volume 3D après seuillage (b) d'un échantillon de composite à matrice epoxy renforcée par des tissus de mèches de fibres de verre, (Schell et al. 2006). 95

3.1 Allure générale des courbes obtenues lors de la compression en canal à fond plat (vitesse de 1 mm.s^{-1}) : courbes contraintes axiales σ_{33} en fonction de la déformation logarithmique axiale ε_{33} pour $T_{\text{échantillon}}$ =30°C (a) et $T_{\text{échantillon}}$=60°C (b). 100
3.2 Influence de la température initiale des flans $T_{\text{échantillon}}$ à vitesse de fermeture de 1 mm.s^{-1} (a) et de la vitesse de fermeture à $T_{\text{échantillon}}$ =40°C (b) pour des essais de compression en canal à fond plat. 101
3.3 Allure générale des courbes obtenues lors de la compression en canal avec «moule escalier» (vitesse 1 mm.s^{-1}, $T_{\text{échantillon}}$= 60°C) : courbes contraintes axiales σ_{33} en fonction du temps. 102
3.4 Evolution du taux volumique de fibres f en fonction de l'abscisse x_1 des pièces moulées par compression en canal (v=1 mm.s^{-1}) avec moule en escalier à $T_{\text{échantillon}}$ = 30°C (a) et $T_{\text{échantillon}}$ = 60°C (b), et avec moule à fond plat à $T_{\text{échantillon}}$ = 60°C (c). 104
3.5 Schematic representations of the side views of the standard and modified moulds with the initial charges of SMC (left) used to produce plates A (a), B (b) and C, D (c) (right). Circles drawn on the surfaces of the compression moulded plates indicate the location of cylindrical samples that were cut and used for X-ray microtomography. 111

3.6 2D-micrographs showing the same cross-section, i.e. at $x_3 = h/2$, taken from sample B_5. They have been obtained by X-ray microtomography using the absorption mode (a) or the phase-contrast mode (b). Polymer matrix is in dark grey, fibres are in light grey and pores are in black. 112

3.7 Histogram of grey levels for sample B_5 (a), evolutions of the absolute volume fraction f (b) and of the relative volume fraction of fibres Δf (c) through the thickness of the sample B_5. 114

3.8 3D micrographs taken from samples A (a, c, undeformed sample, 0 mm $< x_3 <$ 10 mm) and C_2 (b, d, after compression moulding, 0 mm $< x_3 <$ 6,5 mm), showing the pores (a, b) and the bundles (c, d). They have been obtained by X-ray microtomography with the phase contrast mode, followed by a filtering, a thresholding and a binarisation. 116

3.9 Schemes illustrating the methods used (a) to characterise the orientation vector p_i, the curvature radius R_i and the deflection δ_i of a given bundle i, and (b) to determine the width a_i in (e_1, e_2), the thickness b_i along e_3 and the cross section area S_i of a given bundle i. 117

3.10 Evolution (a) of the fibre volume fraction f and (b) of the porosity ϕ through the thickness x_3 of the non-deformed sample A. Evolution of the fibre volume fraction through the thickness x_3 of the samples cut from plates B (c), C (d) and D (e). 120

3.11 Evolutions of the average values of the fibre contents $\langle f_c \rangle$, $\langle f_s \rangle$, $\langle f \rangle$ along the flow direction x_1 of compression moulded plates B, C and D. 121

3.12 Evolutions (a) of the porosity ϕ through the thickness x_3 of the deformed sample C_2 and (b) of the averaged porosity $\langle \phi \rangle$ along the flow direction x_1 of compression moulded plates B, C and D. 122

3.13 2D renderings of the undeformed sample A (a-b) and a compression moulded sample B4 (c-d), close to the skin ((a, c), x_3=0.02 mm) and in the middle of samples ((b, d), $x_3 = h/2$). 123

3.14 Evolutions of the dimensionless axes $\langle a^* \rangle$ (a) and $\langle b^* \rangle$ (b) as well as the dimensionless cross-section area $\langle S^* \rangle$ (c) in the core zones along the flow direction x_1 of compression moulded plates B, C and D. 125

3.15 Dimensionless deflection of bundles $\langle \delta^* \rangle$ in the core of plates A, B, C and D. 126

3.16 Evolutions of the components A_{11}, A_{33} of the orientation tensor and the absolute value of the angle $|\theta|$ between the principal orientation axes and the mould axes along the flow direction x_1 of compression moulded plates B, C and D. 128

3.17 Evolution of the average porosity $\langle\phi\rangle$ with respect to the mould closing pressure p. 132

4.1 Schéma de principe de la mesure de densité dans l'eau. 139
4.2 Schéma de principe de mesure de densité dans l'huile (G. Boutet, Lab. GPM2, Grenoble). 139
4.3 Mesures de la masse volumique par la méthode 2 dans l'huile sur les échantillons de 10 mm de diamètre de SMC extraits de la plaque à font plat (plaque B moulée à 60°C). 141
4.4 Ecart relatif de masse volumique par rapport à l'échantillon 10 déterminé par les deux méthodes. Les échantillons sont les échantillons de 10mm de diamètre extraits le long de la plaque à font plat (plaque B). 141
4.5 Masses volumiques des échantillons de SMC le long de deux plaques à fond plat moulées à des températures de 30°C (a) et de 60°C (b). 142
4.6 Profils de masse volumique des échantillons pour les deux plaques à font plat moulées à 30°C et 60°C. 143
4.7 Comparaison de l'évolution du taux de fibres le long de l'écoulement entre la méthode de tomographie et la méthode de densité sur la plaque à fond plat (plaque B) à température 60°C (a) dans l'eau, (b) dans l'huile. 145

Liste des tableaux

1 Caractéristiques moyennes des SMC et BMC. 8
2 Caractéristiques moyennes des composants utilisés dans la résine thermodurcissable. 9

2.1 Paramètres du modèle 53

2.1 Masses volumiques de quelques constituants typiques des SMC et BMC. . . 88
2.2 Numéros atomiques de quelques constituants typiques des SMC et BMC. . 89

3.1 Composition of the paste 110

Articles et publications liés

T.H. Le, P. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, L. Salvo and E. Boller (2008), "Analysis of the microstructures of SMC parts using X-ray phase contrast microtomography", *Composite Part A* **39**, 91-103.

L. Orgéas, P. Dumont, **T.H. Le** and D. Favier (2007), "Rheology of Bulk Molding Compounds, a concentrated and fibre reinforced granular polymer suspension", submitted in Journal *Rheologica Acta*.

T.H. Le, L. Orgéas, D. Favier and P. Dumont (2007), " Rheology of bulk moulding compounds ", Proceeding of 4^{th} Annual European Rheology Conference (AERC), Napoly-Italy.

T.H. Le, P. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, L. Salvo and E. Boller (2007), "Characterization of the fibrous microstructure of SMC during compression moulding using X-ray microtomography", Proceeding of 16^{th} International Conference on Composite Materials (ICCM), Kyoto-Japan.

P. Dumont, O. Guiraud, **T.H. Le**, L. Orgéas and D. Favier (2008), "Modelling and simulation of the rheology of Bulk Moulding Compounds (BMC) during mould filling" Proceeding of 13^{th} European Conference on Composite Materials (ECCM), Stockholm-Sweden.

T.H. Le, L. Orgéas, D. Favier, P. Dumont and C. Venet (2007), "Rhéologie des Bulk Moulding Compounds (BMC) lors de leur injection", 18^{th} Congrès Français de Mécanique (CFM), Grenoble-France.

T.H. Le, L. Orgéas, D. Favier, L. Salvo, P. Dumont and E. Boller (2006) "Observations par microtomographie de la microstructure fibreuse lors de la compression des SMC", CR de la Journée Scientifique et Technique - AMAC, Châtillon-France.