



HAL
open science

Etude des phénomènes physico-chimiques en jeu lors de la consolidation hors autoclave de composites PEKK/FC

Raphaël Arquier

► **To cite this version:**

Raphaël Arquier. Etude des phénomènes physico-chimiques en jeu lors de la consolidation hors autoclave de composites PEKK/FC. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université, 2023. Français. NNT : 2023HESAE017 . tel-04627248

HAL Id: tel-04627248

<https://pastel.hal.science/tel-04627248>

Submitted on 27 Jun 2024

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.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
[Laboratoire PIMM – Campus de Paris]

THÈSE

présentée par : **Raphaël ARQUIER**

soutenue le : **10 mars 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique et Matériaux**

Etude des phénomènes physico-chimiques en jeu lors de la consolidation hors autoclave de composites PEKK/FC

THÈSE dirigée par :
M. Guillaume Miquelard-Garnier

et co-dirigée par :
M. Gilles Régnier

Jury

M. Steven Le CORRE, Professeur, LTeN, Polytech Nantes
Mme France CHABERT, MCF HDR, LGP, ENIT
M. Philippe OLIVIER, Professeur, ICA, IUT de Toulouse
Mme Véronique MICHAUD, Professeure, LPAC, EPFL
M. Ilias ILIOPOULOS, Directeur de recherche, PIMM, CNRS
M. Guillaume MIQUELARD-GARNIER, MCF HDR, PIMM, Cnam
M. Gilles REGNIER, Professeur, PIMM, Arts et Métiers
M. Henri-Alexandre CAYZAC, Ingénieur de recherche, Arkema
M. Lucien FIORE, Docteur, Hexcel Composites

Président
Rapportrice
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Examineur
Examineur
Invité
Invité

**T
H
È
S
E**

Dédicace à Shot

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Guillaume Miquelard-Garnier et Gilles Régnier pour l'encadrement, vos conseils tant pour la rédaction que les présentations, les explications de notions qui ne m'étaient que peu familières ainsi que les échanges très intéressants lors des réunions formelles comme informelles. Merci aussi à Ilias qui, bien que ne faisant pas officiellement partie de mon encadrement, a fortement contribué à la réussite de cette thèse grâce à ta disponibilité, tes idées d'expériences originales et aux discussions très riches durant ces 39 mois que ce soit en rapport ou non avec la thèse. Enfin, merci également à Bruno Fayolle et Sylvie Girault pour votre présence aux réunions HAICoPAS qui amenaient un regard nouveau aux différentes problématiques.

Cette thèse s'achève avec un manuscrit ainsi qu'une soutenance de thèse incluant une présentation et une phase de discussion. Je remercie donc les différents membres du jury de thèse pour votre évaluation ainsi que les échanges pertinents au cours de la discussion. Plus particulièrement, merci à Steven Le Corre pour avoir bien voulu présider ce jury, France Chabert et Philippe Olivier pour avoir accepté de rapporter cette thèse ainsi que Véronique Michaud pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier Lucien Fiore (Hexcel) et Henri-Alexandre (Arkema) pour, déjà, avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse mais surtout pour votre encadrement ainsi que les discussions intéressantes et constructives au cours des différentes réunions. Merci aussi aux autres membres côte Hexcel (Tanguy Choupin, Nicolas Cadorin, Mayeul Ducrot, Stéphanie Lambour), Arkema (Jérôme Pascal, Jean-Paul Moulin, Michel Glotin, Yves Deyrail) ou tout autre membre du projet Haicopas pour votre participation. Cette collaboration à titre personnel a été très stimulante intellectuellement et j'en garderais un excellent souvenir.

Merci aussi à la direction du PIMM, d'abord Véronique Favier et Frédéric Valès puis Nazih Mechbal et Alain Guinault pour m'avoir accepté dans le laboratoire. Merci aussi à toute l'équipe SAF (Christine, Farida, Latifa, Christophe, Claire) pour tout le travail administratif qui a grandement facilité le quotidien de la thèse.

Une thèse ne se faisant jamais seul, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à la réalisation de ce doctorat à savoir Juan Pablo, Hasina, Isabelle, Cyril, Ana, Ronan, Anne, Alain

... et en particulier Paulo pour la mise en place du montage de consolidation hors autoclave (et pour les moment à la fufu !), Jean-Baptiste pour la corrélation d'images et l'aide avec Catia, Bruno pour les discussions (même si je n'ai jamais pu intégrer le cercle des bichons) et Sébastien pour les parties de tennis. Je n'oublie bien sûr pas les personnes que j'ai encadrées : Hugo Sabatier pour ton excellent stage et ton apport des résultats du chapitre 4, le projet d'étudiants CNAM avec Marianne, Roxane et Nicolas qui a permis de développer les méthodes d'analyse d'images pour la caractérisation de l'architecture des nappes et enfin Ali, Axel et Mohamed pour vos préparations et analyses d'échantillons.

Pour continuer, je souhaite remercier les doctorants et postdoctorants, côté laser, Manet ou H4, pour leur contribution à l'ambiance exceptionnelle du labo. Merci pour tous les moments passés à la fufu, aux week-ends, aux soirées ou à tout autre évènement hors labo. Dans l'ordre, les premières années avec Hiba et Elissa (*chokran !*), Camille, Ali, Théo, Joey et sa casquette, Pierre et enfin, pour finir, le quatuor de l'enfer Clara, Kéliane, Eva et Gaël qui ont animé ma période post-rédaction avec pour finir en apothéose un week-end ski mémorable. Les deuxièmes années avec Gianmarco (oh bg), Leticia, Chloé, Sidonie et bien sûr mon bb du PIMM Nicolas pour toutes les pauses à mon bureau, toutes les conneries et aussi les encouragements jusqu'à ma soutenance ! Les troisièmes années avec Xavier (merci à l'initiation du JdR), Rachel, Julien (best coordinateur « Pimm – laser »), Ania et Caroline pour la reprise, de main de maître, de la belle association qu'est l'ADDAM. Les ancêtres avec Sara (désolé pour tes joues), Simon (best session de rédaction à Nice) et les anciens avec les Alexis, Agathe, Laura, Tiphaine, Haithem, Corentin (vive le beurre doux), Romain et Aynur (bouton / mouton hein !).

Merci enfin à mes co-bureaux, Camille dans un premier temps pour tes conseils et ta patience à répondre à mes innombrables questions; puis Roxane dans un second temps pour ta bonne humeur. Malgré tes présences occasionnelles au bureau, c'était « maxi » chouette ! Enfin, bien évidemment, merci à ma jumelle de thèse, Gwladys, avec qui j'ai partagé d'innombrables aventures au sein du projet Haicopas (Synchrotron, conférences à Lausanne / Montréal ,). C'était vraiment génial de vivre cette thèse avec toi !

Et pour finir, merci à mon oncle, mon frère, mes parents pour leur soutien et surtout à Shot qui n'a malheureusement pas pu assister à la soutenance.

Résumé

Les composites à fibres de carbone continues et matrice thermoplastique haute performance présentent un intérêt fort pour l'industrie aéronautique comparés aux traditionnels composites à matrice thermodurcissable, pour la diminution des temps de procédé ainsi que pour leur potentielle aptitude à être soudés et recyclés. C'est dans ce contexte que le projet collaboratif HAICoPAS (Highly Automated Integrated Composites for Performing Adaptable Structures) porté par Hexcel et Arkema et regroupant un consortium industriel et académique, a vu le jour. Il a pour but de développer toute la chaîne de production, allant de la pré-imprégnation de la nappe jusqu'au démonstrateur, permettant de mettre en œuvre un composite fibres de carbone continues à matrice PEKK (Polyetherketoneketone) de la famille des PAEK (Polyaryletherketone) capable de répondre aux exigences industrielles, notamment de produire des pièces consolidées hors autoclave avec un taux de porosité inférieur à 1 %. Sachant que la résorption des porosités intra ou interplis demande un écoulement, certes local, mais d'ensemble du composite, des essais de rhéologie en squeeze flow ainsi que leur modélisation ont permis de mieux appréhender le comportement visqueux complexe du système fortement renforcé en fibres. Les paramètres de viscosité en loi de puissance du composite à 1 bar ont pu être identifiés, ainsi que leur augmentation avec la pression appliquée, corrélée au phénomène de shear banding. Puis, la mise en place d'essais de consolidation sous bâche à vide en étuve couplée à des essais modèles sous rhéomètre reproduisant le même cycle temps-température-pression, ont permis de mettre en évidence les relations procédé / microstructure / propriétés mécaniques induites. Une bonne dispersion de fibres et *a fortiori* peu de porosités confinées dans des zones très sèches en résine, est nécessaire pour faciliter la consolidation hors autoclave du composite. Aussi, une augmentation de la résistance au cisaillement interpli (ILSS), observée avec le temps de consolidation, s'est avérée être liée à l'homogénéisation de la répartition {fibres + matrice} aux interplis plutôt qu'au taux de porosité généralement considéré comme critère discriminant de la qualité de consolidation. Enfin, le rôle non négligeable joué par les volatils et le taux d'humidité en particulier, dans la consolidation du composite a pu être identifié.

Mots clefs : PEKK, composites à fibres de carbone continues, consolidation hors autoclave, rhéologie, procédé, interface, volatils.

Résumé en anglais

Carbon Fiber/High performance thermoplastic matrix composites are of great interest for the aeronautical industry, for the reduction of process times as well as for their potential ability to be welded and recycled compared to their thermoset matrix-based composites counterparts. In this context, the HAICoPAS (Highly Automatized Integrated Composites for Performing Adaptable Structures) collaborative project, built around an industrial and academic consortium and led by Hexcel and Arkema, aims to develop the entire production chain of a continuous carbon fiber reinforced composite with a PEKK (Polyetherketoneketone) matrix. This goes from the pre-impregnation of the tape to the welding of real parts capable of meeting industrial requirements, in particular, consolidate parts in out-of-autoclave (OOA) system with a porosity rate inferior to 1%.

As the resorption of intra or interply voids requires a local flow of the whole composite, squeeze flow rheological tests have been modeled to understand the viscous behavior of this highly filled system. The power law viscosity parameters have been identified at 1 bar, as well as an unexpected increase of these parameters with the applied pressure which has been related to "shear banding". Then, consolidation experiments under vacuum bag in an oven, coupled with model rheological tests reproducing the same time-temperature-pressure cycle, have highlighted the process / microstructure / mechanical properties relationships induced. A good dispersion of fibers along with few porosities confined in dry areas is necessary to facilitate the out of autoclave consolidation of the composite. Also, an increase in the interlaminar shear strength (ILSS), observed with consolidation time, was found to be related to the homogenization of the {fibers + matrix} distribution at the interplies rather than to the more usually considered porosity rate. Finally, the important role played by the volatiles and the moisture content in particular, in the consolidation of the composite was identified.

Key words: PEKK, continuous carbon fiber composites, out-of-autoclave consolidation, rheology, process, interface, volatiles.

Table des matières

Liste des tableaux	xi
Liste des figures	xii
Liste des annexes	xxi
Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art	7
Abstract:	11
Keywords:	11
Introduction	12
I. Materials and Composite manufacturing process	13
I.1. Polymer matrix	13
I.2. Fibers	14
I.3. Tape manufacturing	15
I.4. Lay-up	16
I.5. Consolidation	17
II. Rheology of the composite during consolidation	21
II.1. Interfacial adhesion between tapes	22
II.2. Flow mechanisms during consolidation	23
III. Consolidation quality improvement	34
III.1. Optimization of the tape	36
III.2. Optimization of the processing parameters	38
Conclusion	45
Acknowledgement	46
Nomenclature (in alphabetical order):	46
Data Availability Statement	47
References:	47
Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales	59
I. Matériaux utilisés	61
II. Mise en œuvre des composites PEKK/FC	63
II.1. Etape de pré-imprégnation	63
II.2. Empilement des nappes	64
II.3. Consolidation des préformes	65
III. Caractérisation de la consolidation	71
III.1. Caractérisation des porosités	71

III.2. Caractérisation des propriétés mécaniques	84
IV. Caractérisation physico-chimique.....	86
IV.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	86
IV.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	87
IV.3. Rhéologie.....	89
V. Références.....	92
Chapitre III : Etude de l'écoulement	93
I. Ecoulement de la résine PEKK seule.....	95
I.1. Mesure de viscosité en oscillation.....	95
I.2. Mesure de viscosité en continue	98
I.3. Squeeze flow de la résine	99
II. Ecoulement du composite PEKK/FC.....	104
II.1. Mesures en oscillation	104
II.2. Squeeze flow sur un empilement de nappes	106
II.3. Squeeze flow du composite consolidé	111
III. Conclusion.....	127
IV. Références	129
Chapitre IV : Lien structures et propriétés.....	131
I. Etudes préliminaires.....	133
I.1. Etat de référence	133
I.2. Influence de la microstructure des nappes	135
II. Consolidation sous VBO	141
II.1. Vitesse de chauffe.....	141
II.2. Variation temps / température	142
II.3. Etude de dégradation thermique	144
III. Essais modèles de consolidation sous rhéomètre	146
III.1. Mise en place expérimentale.....	146
III.2. Résultats des essais mécaniques (ILSS)	149
III.3. Evolution des porosités	154
III.4. Étude de l'évolution des interplis	160
IV. Conclusion du chapitre	167
V. Références.....	168
Chapitre V : Etude de l'influence des volatils sur la consolidation	171
I. Etude paramétrique préliminaire.....	173

I.1. Orientation des fibres	173
I.2. Séchage des nappes pendant la consolidation	174
I.3. Cristallinité des nappes	176
I.4. Niveau de vide	177
II. Effet de la pré-consolidation	179
II.1. Préformes pré-consolidées.....	179
II.2. Consolidation de préformes pré-consolidées.....	180
II.3. Influence du séchage sur la consolidation de composites pré-consolidées.....	186
II.4. Discussion	187
III. Influence de l'eau piégée.....	187
III.1. Essais de déconsolidation sur des composites croisés	188
III.2. Essais de déconsolidation sur des composites UD	193
III.3. Discussion	196
IV. Conclusion.....	197
V. Références.....	198
Conclusion générale	199
Annexes.....	207

Liste des tableaux

Table I-1 : Glass transition and melting temperatures, and degree of crystallinity of PEEK and of PEKK (600X, 700X and 800X are different grades produced by Arkema, related to the T/I ratio. For example, PEKK 700X stands for a proportion of 70% of T and 30% of I) [17,21,23–25].....	14
Table I-2 : Processing parameters according to the manufacturing process and materials.....	20
Table I-3 : Microstructural and mechanical properties for different processes and materials	35
Table II-1 : Propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques de différentes séries et grades de PEKK Kepstan® [4-8]	62
Table II-2 : Diverses propriétés des fibres de carbone HexcelTow® AS7 [9].....	63
Table II-3 : Récapitulatif des principaux paramètres (taux de porosité, de fibres et rugosité quadratique moyenne) des trois nappes étudiées dans la thèse	64
Table II-4 : Récapitulatif des paramètres de mesure de profilométrie	77
Table II-5 : Valeurs d'ILSS ainsi que leur intervalle de confiance à 95% pour un 24 plis [45/0/-45/90] _{3s} et un UD 28 plis [0] ₂₈ , selon la norme ASTM D 2344	86
Table II-6 : Récapitulatif des paramètres des essais sous rhéomètre	91
Table III-1 : Paramètres de viscosité (K et n) pour chaque configuration, moyennés sur 3 essais. Les incertitudes de mesures sont données par l'intervalle de confiance à 95 %.....	119
Table IV-1 : Détails du cycle de référence choisi	133
Table IV-2 : Caractéristiques microstructurales principales des nappes 2 et 3.....	136
Table IV-3 : Détails des cycles utilisés pour la consolidation des composites QI [0/45/90/-45] _{3s} issus des nappes 2 (Procédé A) et nappes 3 (Procédé B).....	137
Table 1-1 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour le polissage à l'aide de papiers abrasifs	209
Table 1-2 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour le polissage à l'aide des solutions diamantées	210
Table 2-1 : Récapitulatif des paramètres de rugosité des trois nappes étudiées.....	211
Table 2-2 : Taux de fibres et taux de porosité des trois nappes étudiées.....	211

Liste des figures

Figure 1 : <i>Pyramide classant les différentes familles de thermoplastiques en fonction de leur performance thermomécanique [2]</i>	<i>2</i>
Figure I-1 : <i>Chemical structure of PEEK and PEKK.....</i>	<i>13</i>
Figure I-2 : <i>Scanning electron microscopy image of a fiber-matrix debonding on an unsized CF/PEEK composite (Reprinted from Giraud et al. [33], ©2013 with permission from Elsevier).....</i>	<i>15</i>
Figure I-3 : <i>Scheme of CFRTP prepreg manufacturing process, adapted from [37].....</i>	<i>15</i>
Figure I-4: <i>Scheme of the ATP process</i>	<i>17</i>
Figure I-5: <i>a. Cross sectional optical micrographs to visualize intra-laminar voids (dark spots) of a CF/PEEK tape (Reprinted from Khan et al. [50], ©2010 with permission from John Wiley & Sons) and b. inter-laminar voids of ±90° stacked CF/PEEK laminates (Reprinted from Slange et al. [45], ©2018 with permission from Elsevier)</i>	<i>17</i>
Figure I-6: <i>Schematic representation of the vacuum bagging process.....</i>	<i>18</i>
Figure I-7 : <i>Schematic illustration of the different phenomena occurring during consolidation of a [0/45] oriented towards y-axis. The matrix is represented in grey color. White ellipses stand for the 45° oriented fibers and white circles for the 0° oriented fibers. Voids (in black) can be present within a ply (intra-laminar void) or at the interface between plies (inter-laminar voids). Step 1: “IC”: intimate contact development, “Slip”: inter-ply slip, “Shear”: transverse intra-ply shear; Step 2: “H”: healing, with red arrows representing chain interdiffusion, “P”: resin percolation, “SF”: squeeze flow.</i>	<i>21</i>
Figure I-8 : <i>Schematic representation of complex viscosity measurement of an anisotropic material using a plate-plate rheometer (a: side view; b: top view), adapted from [97].</i>	<i>25</i>
Figure I-9 : <i>Schematic representation of the intra-ply shear characterization setup, adapted from [94].</i>	<i>26</i>
Figure I-10 : <i>Schematic representation of the torsion bar test (Reprinted from Haanappel et al. [90], ©2014 with permission from Elsevier).....</i>	<i>27</i>
Figure I-11: <i>a. Angular frequency sweep of a CF/PEEK single-ply at 5% strain and at 380°C in air and b. Complex viscosity as a function of the applied pressures (Reprinted from Deignan et al. [91], ©2018 with permission from SAGE).....</i>	<i>28</i>
Figure I-12 : <i>Schematic representation of a specimen squeezed between two parallel plates (a) in a « constant surface » configuration and (b) in a “constant volume” configuration.....</i>	<i>30</i>
Figure I-13 : <i>Cross-sectional micrographs of the as-received a. TC prepreg and b. CY prepreg. Corresponding US C-scans after stamp forming (at 390°C and 20bar) of c. TC and d. CY tapes placed by AFP. (Reprinted from Slange et al. [123], ©2019 with permission from Elsevier)</i>	<i>37</i>

Figure I-14 : Schematic representation of the deconsolidation phenomenon due to moisture expansion (Reprinted from Slange et al. [45], ©2018 with permission from Elsevier)	39
Figure I-15 : Measured temperatures of the surface and the mid-plane of CF/PEEK laminates during stamp forming for different pre-consolidation methods (Reprinted from Slange [134], ©2019, University of Twente)	40
Figure II-1 : Structure chimique du PEKK, inspiré de Arquier et al. [3]. La position de la fonction cétone en plein milieu de la liaison double est pour montrer qu'elle peut soit former un isomère T (si positionnée en configuration para) soit un isomère I (configuration méta).....	62
Figure II-2 : Image d'une nappe de composite PEKK/FC	63
Figure II-3 : Schéma représentant les différentes configurations des préformes : à gauche : empilement UD, au milieu : empilement croisé et à droite : empilement QI	65
Figure II-4 : Montage du système de consolidation hors autoclave sous étuve au laboratoire PIMM.	66
Figure II-5 : Cycle de référence de consolidation hors autoclave sous étuve	68
Figure II-6 : (à gauche), schéma de la disposition des thermocouples (TC) pour la cartographie en surface, (à droite), profils de température associés.....	69
Figure II-7 : (a), schéma de la disposition des thermocouples (TC) pour la cartographie en épaisseur et (b) profils de température associés	70
Figure II-8 : Echos de sortie d'une plaque de composite PEKK/FC (a) bien consolidée et (b) mal consolidée, obtenus par C-scan	72
Figure II-9 : Schéma d'un échantillon de composite enrobé dans la résine Epofix	73
Figure II-10 : Image de la microstructure d'une nappe PEKK/FC obtenue par microscopie optique en réflexion (grossissement x200). Les points blancs sont les fibres, la phase grise la matrice et les zones noires les porosités	74
Figure II-11 : Schéma du principe de mesure de la tomographie à rayons X [12].....	75
Figure II-12 : (a) Photo d'un composite PEKK/FC collé sur un porte échantillon pour la tomographie, (b) Schéma récapitulatif des paramètres « procédé » variés lors de la consolidation OOA des composites PEKK/FC en vue de scans tomographiques sur la ligne Anatomix, au Synchrotron SOLEIL et (c) schéma des zones scannées sur les composites	76
Figure II-13 : Schéma de la mesure de la rugosité des nappes par profilométrie. En pointillés bleus, les lignes de mesures	78
Figure II-14 : (à gauche) Schéma montrant une bonne distribution mais une mauvaise dispersion et (à droite) une bonne dispersion mais une mauvaise distribution.....	79

Figure II-15 : Image rognée d'une section transverse d'une nappe PEKK/FC, (a) prise en l'état et (b) après optimisation de la contraste, brillance et netteté ; obtenue par microscopie optique (x20)	80
Figure II-16 : Images obtenues d'une nappe PEKK/FC après la fonction watershed d'imageJ (a) et après la sélection des particules (b)	81
Figure II-17 : Triangulation de Delaunay associée à l'image de nappe PEKK/FC de la Figure II-15	82
Figure II-18 : Schéma représentant la démarche dichotomique de génération aléatoire de carrés afin de déterminer un secteur représentatif de la distribution des fibres	84
Figure II-19 : (a) Schéma de la configuration d'un essai d'ILSS selon la norme ASTM D 2344 et (b) Image du montage réalisé au PIMM	85
Figure II-20 : Cycles thermiques utilisés lors des essais en ATG sur des composites PEKK/FC. En vert, un maintien isotherme pendant 180 min et en rouge, une rampe de chauffe jusqu'à 600 °C.....	87
Figure II-21 : Cycle thermique utilisé pour les mesures de DSC.....	88
Figure II-22 : Courbe de déformation imposée et contrainte associée pour un matériau (a) purement élastique, (b) purement visqueux et (c) viscoélastique [17]	89
Figure III-1 : Résine PEKK sous forme de (a) flakes et (b) plaques	95
Figure III-2 : (a) Dispositif pour l'obtention de pastilles de 25 mm de diamètre à partir de flakes et (b) exemple de pastille de PEKK obtenu.....	96
Figure III-3 : Balayage en amplitude de déformation de pastilles de PEKK, à partir de flakes ou plaques, à 100 rad/s, 380 °C et sous N ₂	97
Figure III-4 : Balayage en fréquence de pastilles de PEKK, à partir de flakes ou plaques, à 5 % d'amplitude de déformation, 380 °C et sous N ₂	98
Figure III-5 : Viscosité du PEKK sous forme de flakes obtenue via un essai en continu.....	99
Figure III-6 : Profils de force normale et température lors des essais de squeeze flow du PEKK seul. 100	
Figure III-7 : Squeeze flow de plaques de PEKK séchées, à F ₀ = 1 N (0,02 bar) et F ₀ = 3 N (0,06 bar), à 380 °C sous N ₂	101
Figure III-8 : Schéma d'un échantillon soumis à un essai de squeeze flow (extrait du Chapitre I).....	102
Figure III-9 : Profil de la force appliquée et courbe expérimentale de squeeze flow dans le cas d'une plaque séchée de PEKK soumise à une force de 2 N (p = 0,04 bar), à 380 °C sous N ₂ , ainsi que sa modélisation considérant directement une force constante (courbe noire)	103
Figure III-10 : Profil de la force appliquée et courbe expérimentale de squeeze flow dans le cas d'une plaque séchée de PEKK soumise à une force de 2 N (p = 0,04 bar), à 380 °C sous N ₂ , ainsi que sa modélisation considérant les deux phases : une rampe de force (courbe rouge) et une force constante (courbe bleue).....	103

Figure III-11 : Balayage en amplitude de déformation d'un pli de composite (nappe 1) à 10 rad/s et sous 45 N ($p = 0,1$ bar), 380 °C et sous N_2	104
Figure III-12 : Balayage en fréquence d'un empilement UD et QI de nappes 1 à 0,1 % d'amplitude de déformation, 5 N ($p = 0,1$ bar), 380 °C et sous N_2	105
Figure III-13 : Profils de force normale et température lors des essais de squeeze flow d'un empilement de nappes	107
Figure III-14 : (a) Image d'un composite UD PEKK/FC après un squeeze flow d'une heure à 380 °C et sous N_2 et (b) microstructure de la section carrée montrée à la Figure III-14.a, obtenue par microscopie optique ($\times 100$). La zone noire en (b) représente les porosités.....	108
Figure III-15 : Courbes expérimentales de squeeze flow sur un empilement UD et « isotrope » de 12 plis, à 380 °C, sous 45 N ($p \approx 0,9$ bar) et N_2	108
Figure III-16 : Comparaison de squeeze flow sur 4 plis $[0]_4$ et $[0/90]_2$ (nappes 1) avec un maintien de 10 N ($p \approx 0,2$ bar) et 45 N ($p \approx 0,9$ bar), à 380 °C et sous N_2	110
Figure III-17 : Microstructure de la section d'un composite UD $[0]_8$ PEKK/FC consolidé sous VBO, obtenue par microscopie optique ($\times 50$).....	112
Figure III-18 : (a) Mise en place expérimentale du squeeze flow à géométrie rectangulaire (vue 3D) et (b) correspondance entre géométrie carrée et circulaire (vue d'en haut).....	112
Figure III-19 : Profils de force normale et température lors des essais de squeeze flow du composite PEKK/FC	113
Figure III-20 : Variation de l'intégrale I en fonction de n	115
Figure III-21 : Données expérimentales de squeeze flow de CF/PEKK en empilements UD (points rouges) et croisés (points bleus) pendant 30 min, à 380 °C et sous 45 N for des géométries carrées ($p \approx 1$ bar)	116
Figure III-22 : Courbes expérimentales de squeeze flow de composites UD PEKK/FC, sur des géométries (a) carrés ($p \approx 1$ bar) et circulaires ($p \approx 0,9$ bar), à 380 °C et 45N, sous N_2	118
Figure III-23 : Courbes expérimentales de squeeze flow de composites croisés $[0/90]_4$ PEKK/FC, sur des géométries (a) carrées ($p \approx 1$ bar) et circulaires ($p \approx 0,9$ bar), à 380 °C et 45N, sous N_2	118
Figure III-24 : Courbes expérimentales de squeeze flow de PEKK/FC UD sur des géométries carrées à 15 mm de côté, à (a) $p = 2$ bar, (b) $p = 1$ bar et (c) $p = 0,5$ bar.....	120
Figure III-25 : (a) Profils de viscosité obtenus par les lois de puissance des échantillons UD squeezés (Figure III-22.a et Figure III-24) et (b) dépendance de K et de (c) n selon la pression appliquée, pour deux géométries carrées ($L = 15$ mm et $L = 21$ mm)	121
Figure III-26 : (a) Représentation schématique de la région d'intérêt de l'échantillon squeezé, (b) profil du taux de cisaillement durant les essais de squeeze flow à 1 bar ($L = 21$ mm) et pour toute position de	

y et (c) taux de cisaillement en fonction de la hauteur z (pour x = L), normalisée par rapport à h_0 , pour les géométries carrées de côté 15 mm, à 0,5 bar et 2 bar	123
Figure III-27 : Balayage en amplitude de déformation de composites PEKK/FC selon la méthode de Deignan et al. [12], à 100 rad/s, 3,1 bar, 380 °C et sous N_2	125
Figure III-28 : Comparaison entre les profils de viscosité de PEKK/FC UD (380 °C et sous N_2) obtenus via la méthode en oscillation de Deignan et al. [12], à 3,1 bar et 0,5 bar (0,1 % d'amplitude de déformation) et celui obtenu par la modélisation du squeeze flow à 2 bar et 0,5 bar	126
Figure IV-1 : C-scan de la plaque de référence PEKK/FC $[0/90]_{6s}$	134
Figure IV-2 : (a) Schéma 3D des scans de tomographie effectués sur les composites. Visualisation de la plaque PEKK/FC de référence $[0/90]_{6s}$ selon le plan (b) xy et (c) xz, obtenue par microtomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix. Le repère est présenté dans la Figure IV-2.a.	134
Figure IV-3 : Microstructures représentatives obtenues par microscopie optique de la (a) nappe 2 et (b) de la nappe 3, (grossissement x200)	136
Figure IV-4 : C-scans de plaques QI 24 plis $[0/45/90/-45]_{3s}$ de PEKK/FC à partie de (a) nappes 2 et (b) de nappes 3	137
Figure IV-5 : Images de la plaque QI 24 plis $[0/45/90/-45]_{3s}$ PEKK/FC issue du procédé B obtenues par microtomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix, selon (a) le plan (yz) et (b) le plan (xz). Le repère est rappelé dans la Figure IV-2.a	138
Figure IV-6 : Images de la nappe PEKK/FC issue du procédé B obtenues par microtomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix selon (a) le plan (xy) et (b) le plan (xz).....	138
Figure IV-7 : Représentation tridimensionnelle des porosités présentes dans le volume analysé des plaques QI 24 plis $[0/45/90/-45]_{3s}$ issue (a) des nappes 2 et (b) des nappes 3, à partir d'images obtenues par microtomographie (Synchrotron SOLEIL, ligne Anatomix).....	139
Figure IV-8 : ILSS de plaques de PEKK/FC 24 plis $[0/90]_{6s}$ consolidées avec une rampe de chauffe de +4 °C/min, +7 °C/min (référence) et +10 °C/min. Les barres d'erreur représentent l'IC à 95 %.....	141
Figure IV-9 : ILSS de plaques de PEKK/FC croisées $[0/90]_{6s}$ (nappes 2) consolidées en variant le temps et la température de maintien	142
Figure IV-10 : Valeurs d'ILSS de plaques de PEKK/FC croisés $[0/90]_{6s}$ (nappes 2) consolidées en fonction du temps de consigne au-dessus de T_f pour différentes rampes de chauffe (partie II.1) et température (partie II.2). Une tendance (en pointillés noirs) est tracée pour faciliter la lecture du graphe	143
Figure IV-11 : Courbes d'ATG montrant l'écart relatif par rapport à la masse initiale de la nappe 2 et de composites PEKK/FC $[0/90]_{6s}$ (issues de la nappe 2) consolidés à différents temps de palier, selon une rampe de chauffe de 50 °C à 600 °C, sous N_2	144

Figure IV-12 : Profil de température et courbe d'ATG montrant l'écart relatif par rapport à la masse initiale de nappes PEKK/FC sur une durée de 180 min à 380 °C, sous N ₂	145
Figure IV-13 : Profils de température et de force des essais de squeeze flow sur des empilements UD [0] ₁₆ et croisés [0/90] ₄₅ de PEKK/FC (nappes 2) modélisant la consolidation ainsi que les points A, B, C, D, E, F et G pour les échantillons dits « amorphes » et les points C', D', E', F' et G' pour les échantillons dits « cristallisés », correspondant aux moments où l'essai est interrompu, à 380 °C et sous N ₂	148
Figure IV-14 : Schéma des découpes effectuées sur les pastilles obtenues via les essais de squeeze flow interrompus. Les barreaux noirs correspondent aux échantillons d'ILSS. Les zones délimitées en rouge désignent les échantillons enrobés pour des observations microscopiques avec les traits en pointillés marquant la surface observée.....	149
Figure IV-15 : Profils de la contrainte en ILSS en fonction du déplacement pour les composites [0/90] _{45r} , « cristallisés » et « amorphes » pour différents temps de palier à 380 °C et 45 N.....	150
Figure IV-16 : ILSS des échantillons UD [0] ₁₆ et croisés [0/90] ₄₅ (nappes 2) issus des essais de squeeze flow interrompus. La couleur rouge représente les composites « amorphes » (points C à G de la Figure IV-13) et la couleur rouge pour ceux « cristallisés » (points C' à G' de la Figure IV-13).....	152
Figure IV-17 : (a) Superposition de la variation des ILSS des composites croisés « cristallisés », « consolidés » sous rhéomètre et de ceux consolidés sous VBO avec le montage du PIMM en fonction du temps de palier théorique à 380 °C, (b) Figure II-7.b du Erreur ! Source du renvoi introuvable. et graphe identique à la Figure IV-17 avec un décalage de (c) 20 min et (d) 50 min pour ceux consolidés sous VBO.....	153
Figure IV-18 : Images de la microstructure d'échantillons UD [0] ₈ PEKK/FC (nappes 2) soumis à du squeeze flow selon le cycle de la Figure IV-13, interrompus aux points (a) A (380 °C, juste avant la rampe de force), (b) C (380 °C et 45 N, à la fin de la rampe de force), (c) D (à 380 °C, et 5 min à 45 N) et (d) E (à 380 °C et 20 min à 45 N).....	155
Figure IV-19 : Images de la microstructure d'échantillons croisés [0/90] ₄ PEKK/FC (nappes 2) soumis à du squeeze flow selon le cycle de la Figure IV-13, interrompus aux points (a) C (380 °C et 45 N, à la fin de la rampe de force) et (b) E (à 380 °C et 20 min à 45 N).....	156
Figure IV-20 : Evolution du taux de porosité et de l'épaisseur de l'échantillon PEKK/FC (nappes 2) (a) UD [0] ₈ et (b) croisé [0/90] ₄ en fonction du temps, lors des essais de consolidation sous rhéomètre interrompus aux points de la Figure IV-13, à 380 °C et sous N ₂	158
Figure IV-21 : ILSS en fonction du taux de porosité calculé pour les échantillons croisés « cristallisés » et « amorphes » dont les essais de consolidation sous rhéomètre ont été interrompus aux points présentés dans la Figure IV-13.....	159

Figure IV-22 : (à gauche) Image d'origine d'une coupe d'échantillon $[0/90]_4$ de composite PEKK/FC obtenue par microtomographie et (à gauche) image rognée, réorientée et seuillée correspondant à la zone du carré bleu de l'image de gauche.	161
Figure IV-23 : (a) Image seuillée de la microstructure d'une plaque QI 24 plis PEKK/FC (nappe 2) consolidée en VBO, 50 min à 375 °C, obtenue par tomographie à RX et (b) l'évolution de sa fraction volumique de fibres en fonction de la profondeur de l'échantillon (en pixel)	162
Figure IV-24 : (a) Image de la microstructure de l'échantillon UD « amorphe » dont l'essai de squeeze flow a été interrompu au point C (0 min à 380 °C et 45 N, Figure IV-13), obtenue par microscopie optique (x100) et (b) l'évolution de sa fraction volumique de fibres selon la profondeur z	164
Figure IV-25 : (a) Evolution du taux de fibres minimal à l'interpli et (b) de la largeur des interplis des échantillons croisés, « cristallisés » et « amorphes », en fonction du temps de palier à 380 °C (sous 45 N)	165
Figure IV-26 : Schéma d'un empilement 2 plis $[0/90]$, coupé à $\pm 45^\circ$ pour faciliter la compréhension, représentant la différence de taux de fibres calculé par ligne de pixels entre l'interpli (zone rouge) et l'intrapli (zone bleue).....	166
Figure IV-27 : Valeurs d'ILSS en fonction de la fraction volumique de fibres minimale calculées pour les échantillons croisés « cristallisés » et « amorphes » dont les essais de consolidation sous rhéomètre ont été interrompus aux points présentés dans la Figure IV-13	166
Figure V-1 : ILSS de plaques de PEKK/FC 24 plis pour différents drapage, moyennés sur 5 échantillons. Les barres d'erreur représentent l'IC à 95 %	174
Figure V-2 : Cycles de température pour la consolidation de composites PEKK/FC utilisant le cycle de référence (courbe rouge) ou en incluant un cycle de séchage : à 150 °C pendant 90 min (traits noirs) ou à 220 °C pendant 90 min (traits en pointillés noirs)	174
Figure V-3 : ILSS de plaques de PEKK/FC $[0/90]_{6s}$ en incluant une phase de séchage à 150 °C (90 min) ou à 220 °C (90 min) par rapport à la référence ainsi que celles dont la préforme a été recuite pendant 4 h à 200 °C.....	175
Figure V-4 : C-scans des plaques de PEKK/FC $[0/90]_{6s}$ en appliquant (a) le vide avant T_g , (b) le vide avant T_f , (c) le vide après T_f et (d) d'abord une pression de 200 mbar jusqu'à T_f puis le vide.....	178
Figure V-5 : Images représentatives de la microstructure de la préforme (a) AFP in-situ et (b) AFP standard, obtenues par microtomographie au Synchrotron SOLEIL (ligne Anatomix).....	180
Figure V-6 : C-scan de la surface plaques drapées (a) AFP « in-situ », (b) AFP standard, (c) HLU, consolidées avec le cycle de référence	181

Figure V-7 : Microstructures des préformes QI 24 plis $[0/45/90/-45]_{3s}$ drapées par (a) AFP in-situ , (b) AFP standard et (c) HLU (microstructure non représentée) ainsi que celles, après consolidation sous VBO avec le cycle de référence, des plaques issues du drapage (d) AFP in-situ, (e) AFP standard et (f) HLU. Ces images sont obtenues par microtomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix.....	182
Figure V-8 : Schéma de l'évacuation des volatils pendant la consolidation dans le cas où les canaux d'évacuation sont (a) bouchés et (b) présentes.....	183
Figure V-9 : ILSS pour la préforme AFP in-situ avant consolidation et des préformes QI HLU, AFP standard et AFP in-situ après consolidation sous VBO (cycle de référence).....	184
Figure V-10 : (a) « Temps de vol » de la préforme AFP in-situ consolidée sous VBO avec le cycle de référence et (b) microstructure du centre de la plaque (rectangle en pointillés rouge dans la Figure V-10.a) obtenue par tomographie au Synchrotron SOLEIL (ligne Anatomix).....	185
Figure V-11 : C-scan de la plaque AFP in-situ, (a) séchée et (b) non séchée préalablement, puis consolidée sous VBO selon le cycle de référence. Les carrés en pointillés rouges délimitent la plaque.	186
Figure V-12 : C-scan des trois plaques PEKK/FC $[0/90]_{6s}$ déconsolidées (issues des nappes 2), (a) HR 0 %, (b) HR 50 % et (c) HR 100 %.....	189
Figure V-13 : Images de la microstructure des plaques croisés PEKK /FC $[0/90]_{6s}$ (nappe 2) à (a) HR 50 % (cercle noir de la Figure V-12.b), (b) HR 50 % (zone saine) et (c) HR 100%, « déconsolidées ». Ces images sont obtenues par microtomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix.....	190
Figure V-14 : ILSS de la plaque croisée $[0/90]_{6s}$ de référence ainsi que celles déconsolidées, à HR 0%, HR 50 % et HR 100%.....	191
Figure V-15 : ILSS de plaques de PEKK/FC croisés $[0/90]_{6s}$ (nappes 2) consolidées (identique à la Figure IV-10 du Chapitre IV) ainsi que les ILSS des trois plaques croisées HR 0 %, HR 50 % et HR 100 % « déconsolidés » en fonction du temps total de consigne au-dessus de T_f	192
Figure V-16 : C-scan des trois plaques PEKK/FC UD $[0]_{24}$ déconsolidées (issues des nappes 2), (a) HR 0 %, (b) HR 50 % et (c) HR 100 % ainsi que le « temps de vol » associé pour les échantillons (d) HR 0 %, (e) HR 50 % et (f) HR 100 %.....	194
Figure V-17 : Images de la microstructure des plaques UD PEKK /FC $[0]_{24}$ (nappe 2) à (a) HR 50 % et (b) HR 100 %, déconsolidées. Ces images sont obtenues par microscopie optique (grossissement x50). 196	
Figure 2-1 : Pourcentage de fibres agglomérées pour les trois nappes.....	212
Figure 2-2 : Taille du carré représentatif du taux de fibres pour les trois nappes.....	212

Figure 3-1 : Courbes expérimentales de squeeze flow de PEKK 7002 ainsi que la modélisation (en deux phases) associée dans le cas de (a) flakes séchées soumis à $F = 1$ N, (b) $F = 3$ N et (c) plaques séchées soumis à $F = 3$ N.....	213
Figure 4-1 : Image d'un composite UD PEKK/FC $[0]_8$ après un squeeze flow d'une heure à 380 °C et sous N_2 . Microstructure de la section carrée montrée à la Figure 4-1.a, (b) dans le sens longitudinal et (c) transverse, obtenues par microscopie optique (x100).....	214
Figure 5-1 : Profil du taux de cisaillement 3D durant les essais de squeeze flow de composites PEKK/FC sur des géométries carrées de 15 mm de côté, sous (a) $p = 2$ bar, (b) $p = 1$ bar et (c) $p = 0,5$ bar.....	215
Figure 6-1 : DSC des composites « consolidés » sous rhéomètre, refroidis lentement à -7 °C/min, avec un palier de consolidation de 60 min à 380 °C, sur des drapages (a) UD et (b) croisés.....	216
Figure 6-2 : DSC des composites « consolidés » sous rhéomètre, refroidis rapidement, avec un palier de consolidation de 60 min à 380 °C, sur des drapages (a) UD et (b) croisés.....	217
Figure 7-1 : Profils de la contrainte en ILSS en fonction du déplacement pour les composites UD $[0]_{16}$, « cristallisés » et « amorphes » pour différents temps de palier à 380 °C et 45 N.....	219
Figure 8-1 : Images de la microstructure d'échantillons UD $[0]_8$ PEKK/FC (nappes 2) soumis à du squeeze flow selon le cycle de la Figure IV-13 du Chapitre IV, interrompus aux points (a) B (380 °C et 23 N) et (b) F (à 380 °C et 60 min à 45 N).....	220
Figure 8-2 : Images de la microstructure d'échantillons croisés $[0/90]_4$ PEKK/FC (nappes 2) soumis à du squeeze flow selon le cycle de la Figure IV-13 du Chapitre IV, interrompus aux points (a) A (380 °C, juste avant la rampe de force), (b) B (380 °C et 25 N), (c) D (à 380 °C, et 5 min à 45 N) et (d) F (à 380 °C et 60 min à 45 N).....	221
Figure 9-1 : Image de la microstructure au sein d'un pli (plan xz, voir Figure II-12.c du Chapitre II) montrant une fibre mal orientée, obtenue par microtomographie (Synchrotron SOLEIL, ligne Anatomix).....	222
Figure 9-2 : Visualisation 3D d'une portion de la Figure, obtenue sur ImageJ.....	222
Figure 10-1 : Photos de la plaque de PEKK 7002 non séchée (a) pendant sa consolidation, (c) après sa consolidation et (e) après enrobage ; Photos de la plaque de PEKK 7002 séchée préalablement (b) pendant sa consolidation, (d) après sa consolidation et (f) après enrobage.....	225
Figure 11-1 : DSC de la nappe 2 après un recuit de 4h à 200 °C.....	226
Figure 11-2 : Trois DSC de trois échantillons de nappes 2, à l'état initial (en sortie de pré-imprégnation).....	227

Liste des annexes

Annexe 1 : Cycle de polissage d'échantillons enrobés pour la microscopie optique.....	209
Annexe 2 : Résultats des analyses architecturales des nappes 1, 2 et 3.....	211
Annexe 3 : Modélisation de squeeze flow de la résine PEKK seule	213
Annexe 4 : Ecoulement longitudinal et transverse en squeeze flow	214
Annexe 5 : Taux de cisaillement 3D en squeeze flow.....	215
Annexe 6 : Cristallinité des plaques « consolidées » sous rhéomètre (essais modèles).....	216
Annexe 7 : Profils des contraintes en ILSS des composites UD consolidés sous rhéomètre.....	219
Annexe 8 : Evolution des porosités par tomographie	220
Annexe 9 : Région riche en résine due à une fibre mal orientée.....	222
Annexe 10 : Déconsolidation de plaques de PEKK (résine seule)	224
Annexe 11 : Cristallinité des nappes 2 (avant et après recuit).....	226

Liste des abréviations

Le Chapitre I étant présenté sous forme de revue publiée ayant un glossaire, par souci de clarté et de concision, nous nous limitons dans ce glossaire-ci aux acronymes et variables présents dans les Chapitres II, III, IV et V.

AFP : Automated Fiber Placement

ATG : Analyse thermogravimétrique

CND : Contrôle non destructif

DPE : Diphényl éther

DSC : Calorimétrie à balayage différentielle

FC : Fibres de carbone

HLU : Hand layup (drapage manuel de nappes)

HR : Humidité relative (%)

IC 95 % : Intervalle de confiance à 95 %

ILSS : InterLaminar Shear Strength (MPa)

LVER : Linear viscoelastic regime

OOA : Out-Of-Autoclave (référant à la consolidation hors autoclave)

PAEK : Polyaryletherketone

PEEK : Polyetheretherketone

PEKK : Polyetherketoneketone

PI : Polyimide

PIMM : (laboratoire) Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux

QI : Quasi-isotrope

RX : Rayons X

TC : Thermocouple

T/I : Rapport d'isomères Terephtaloyle et Isophtaloyle

UD : Unidirectionnel

US : Ultrasonore

VBO : Vacuum Bag Only (référant à la consolidation sous bâche à vide)

Liste des variables

Le Chapitre I étant présenté sous forme de revue publiée ayant un glossaire, par souci de clarté et de concision, nous nous limitons dans ce glossaire-ci aux acronymes et variables présents dans les Chapitres II, III, IV et V.

D_v : Déviation maximale (μm)

e : Epaisseur du barreau d'ILSS (mm)

E : Module d'Young (MPa ou GPa)

F (F_0) : Force (constante) appliquée (N)

F_R : Force avant rupture (essai ILSS)

G' et G'' : Modules de conservation et de perte respectivement (Pa)

G'_L et G''_L : Modules de conservation et de perte le long des fibres respectivement (Pa)

G'_T et G''_T : Modules de conservation et de perte dans le sens transverse des fibres respectivement (Pa)

h et h_0 : Demi épaisseur et demi épaisseur initiale (demi-longueur de l'entrefer) respectivement (m)

\dot{h} : Vitesse de squeeze ou vitesse de descente du plateau supérieur (m/s)

I_L et I_T : Moments de second ordre dans la direction longitudinale et transverse des fibres respectivement (m^4)

k : Rampe de force ($F = kt$) ($\text{N}\cdot\text{s}^{-1}$)

K et n : Coefficients de la loi de puissance de la viscosité, K en $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ et n sans unité

I et L : Largeur et longueur du barreau d'ILSS (m)

L et L_0 : Longueur et longueur initiale respectivement des échantillons (en squeeze flow) (m)

M et M_0 : Couple et amplitude du couple respectivement ($\text{N}\cdot\text{m}$)

p : Pression (bar)

R : Rayon des plateaux (m)

R_a : Rugosité arithmétique moyenne (μm)

R_q : Rugosité quadratique moyenne (μm)

t : Temps (s)

T_c : Température de cristallisation froide ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

T_f : Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

T_g : Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

w et w_0 : Demi-épaisseur et demi-épaisseur initiale de l'échantillon (m)

γ_0 : Amplitude de déformation (%)

$\dot{\gamma}$: Taux de cisaillement (s^{-1})

ΔH_f : Enthalpie de fusion (J/g)

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation froide (J/g)

δ : Angle de phase ($^{\circ}$)

η : Viscosité ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

η^* : Viscosité complexe ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

θ : Amplitude de l'angle de torsion (%)

λ : Temps de relaxation (s)

χ_c : Taux de cristallinité (%)

$\chi_{c,r}$: Taux de cristallinité relative (%)

ω : Fréquence angulaire (rad/s)

Introduction générale

Introduction

Dans un contexte d'allégement des structures, les composites à matrice thermodurcissable ont peu à peu remplacé les alliages d'aluminium dans le secteur aéronautique. Aujourd'hui, les résines epoxy renforcées en fibres de carbone (FC) continues représentent 50 % de la structure (principalement fuselage et ailes) des avions Boeing B777 et Airbus A350 [1]. Ces composites sont relativement simples à mettre en œuvre, ont une température de service élevée ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, la durée de stockage de ces polymères est limitée réduisant alors les possibilités de monter en cadence de production. Ainsi, suite à une demande de croissance de la productivité de la part des industriels, les recherches se tournent de plus en plus vers les composites à matrice thermoplastique, qui permettraient des temps de cycle plus courts. Ils présentent, de plus, des avantages correspondants aux grands enjeux actuels, comme la recyclabilité et la soudabilité.

Les thermoplastiques de la famille des PAEK (polyaryletherketone) apparaissent comme des bons choix de matrice pour satisfaire les critères imposés par le secteur aéronautique (Figure 1). Le PEEK, polyetheretherketone, est le polymère de cette famille qui a été le plus étudié durant ces dernières décennies. Le PEKK (polyetherketoneketone), développé plus récemment notamment par Arkema, présente l'avantage, pour des raisons que l'on explicitera par la suite, d'avoir des températures caractéristiques (température de transition vitreuse et de fusion) offrant un meilleur compromis entre températures de service et simplicité de mise en œuvre.

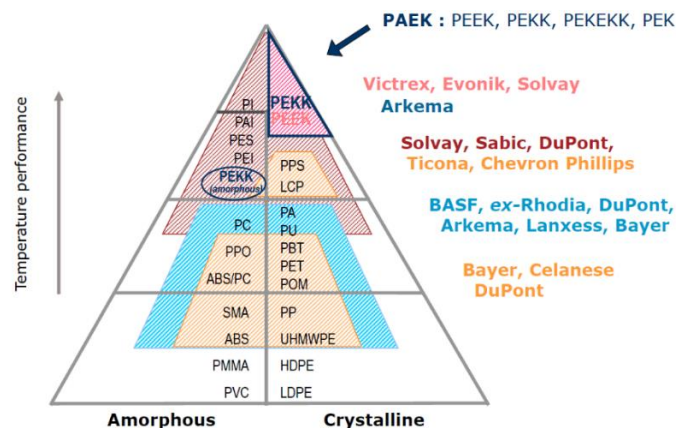


Figure 1 : Pyramide classant les différentes familles de thermoplastiques en fonction de leur performance thermomécanique [2]

C'est dans ce contexte que le projet HAICoPAS (Highly Automated Integrated Composites for Performing Adaptable Structures), financé par la Banque Publique d'Investissement (BPI) dans

Introduction

le cadre du Plan Investissement d'Avenir (PIA), a vu le jour. Il regroupe un consortium unique de nombreuses entités, industrielles comme académiques : Hexcel pour les fibres de carbone, la pré-imprégnation et la consolidation hors autoclave du composite PEKK/FC, Arkema pour l'élaboration des polymères hautes performances dont le PEKK en particulier, Ingécal pour le développement d'une machine de calendrer, Coriolis pour le développement de méthodes de drapage de nappes automatiques, l'Institut de Soudure pour la modélisation et simulation de soudages de pièces composites, PEI pour la mise en place d'installations industrielles de soudure de pièces composites et enfin, deux laboratoires de recherches du CNRS, le PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) et le LTeN (Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes). Ce projet a pour but de développer toute la chaîne permettant d'aboutir à un composite PEKK renforcées en fibres de carbone continues (PEKK/FC) capable de répondre aux exigences industrielles. Ce projet étudie donc toutes les étapes de fabrication de ces composites PEKK/FC : l'étape de pré-imprégnation conduisant à l'obtention d'un pli de composite d'environ 200 μm que l'on nommera nappe (Hexcel, Arkema, Ingecal et PIMM), la dépose automatisée de ces dernières qui fixe l'orientation du stratifié (Coriolis, LTeN), la consolidation hors autoclave en vue de l'obtention d'un composite dense (Hexcel, Arkema, PIMM, LTeN), le soudage des pièces entre elles (Institut de Soudure et PEI) et enfin, la conception d'un démonstrateur pour les industriels (Hexcel, Arkema).

La consolidation est une étape clef du procédé visant à obtenir un matériau final présentant notamment le moins de porosités possible ($< 1\%$ pour l'industrie aéronautique) au travers de l'application de pression et température adaptées, pendant une durée suffisante. Les autoclaves ou presses mécaniques, appliquant des pressions de l'ordre de 6 à 10 bar, étaient utilisés pour la consolidation de composites à matrice thermodurcissable. Du fait des coûts économiques liés à ce procédé, le projet HAICoPAS a également pour but de valider un système de consolidation hors autoclave sous étuve, ne nécessitant qu'un bar de pression. Cette faible pression associée à un écoulement lent due à une viscosité de matrice du PEKK nettement plus élevée que celle des thermodurcissables, rendent cette étape complexe. Ce d'autant plus que plusieurs mécanismes physico-chimiques ont lieu lors de la consolidation tels que la fusion / cristallisation de la matrice, la rhéologie du système {fibre + matrice}, l'interdiffusion de chaînes et cristallisation à l'interface, l'apparition et la disparition des porosités, la diffusion de volatils (air et / ou eau), ...

L'objectif de la thèse est donc l'étude et *a fortiori* la compréhension de ces phénomènes qui permettront de donner des éléments clés sur les paramètres {procédé + matériau} afin d'optimiser la qualité de consolidation finale des composites PEKK/FC. Cette thèse se déroule au laboratoire PIMM, Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, basé à l'ENSAM (Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers) à Paris 13^{ème}.

Pour répondre à cette problématique, le manuscrit est divisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre se concentre sur l'état de l'art concernant la consolidation de composites thermoplastiques. Une attention particulière est portée sur les mécanismes d'écoulement multi-échelles ayant lieu à cette étape. Un bilan des dernières recherches menées concernant l'optimisation de la consolidation est également présenté.
- Le deuxième chapitre présente en détails les matériaux utilisés, ainsi que les principales méthodes expérimentales utilisées. Notamment, la mise en place du dispositif de consolidation hors autoclave est exposée.
- Le troisième chapitre traite des mécanismes d'écoulement, à la fois sur la matrice seule et sur le composite, avec un intérêt particulier porté au squeeze flow et à sa modélisation. Nous montrerons que cet essai « simple » permet notamment de caractériser la viscosité transverse du composite, information essentielle pour maîtriser les écoulements de ces matériaux.
- Le quatrième chapitre est dédié au lien entre l'évolution de la microstructure et les propriétés mécaniques au cours de la consolidation, en se concentrant principalement sur la présence des cavités, et sur l'évolution de l'interface entre plis au cours de la consolidation.
- Enfin, le dernier chapitre étudie l'influence des volatiles (eau / air) couplée à l'effet de la pré-consolidation, durant l'étape de consolidation.

Références

- [1] Samuel Nohra. Les matériaux composites révolutionnent l'aviation. Ouest Fr 2018. <https://www.ouest-france.fr/sciences/les-materiaux-composites-revolutionnent-l-aviation-5953256>.
- [2] Pascal J. PEKK: Un thermoplastique haute performance ultra polyvalent de la famille PAEK, 2012.

Chapitre I : Etat de l'art

Résumé du chapitre 1 :

Ce chapitre I, en anglais, est présenté sous forme d'un article publié le 16 juillet 2022 dans la revue *Materials Today Communications* éditée par Elsevier :

Arquier R, Iliopoulos I, Régnier G, Miquelard-Garnier G. Consolidation of continuous-carbon-fiber-reinforced PAEK composites : a review. *Mater Today Commun* 2022;32. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104036>.

Cette revue a pour but de recenser les principaux résultats existant dans la littérature autour de la consolidation des composites de la famille des PAEK renforcés en fibres de carbone (FC) continues. Une attention particulière est portée sur la détermination des propriétés rhéologiques du système {fibres + matrice} ainsi que sur les méthodes proposées au niveau de l'optimisation du procédé aussi bien que du matériau, pour améliorer la qualité finale de consolidation de ces composites.

Une première partie introductive présente succinctement les deux constituants du composite. On y discute notamment de l'intérêt du PEKK vis-à-vis du PEEK, dû à la possibilité d'ajuster quasi-indépendamment, via la structure chimique, la T_g et la T_f . Une présentation rapide de la mise en œuvre de ces composites est également proposée, en insistant sur l'étape de drapage qui consiste à empiler, manuellement ou automatiquement (AFP, *Automated Fiber Placement*) les nappes selon l'orientation souhaitée, puis sur la consolidation de cette préforme. Cette étape, qui induit un cycle thermique et de pression, permet d'obtenir le composite final, et est historiquement réalisée en autoclave / presse. On s'attarde sur des procédés plus récents hors autoclaves (OOA, *out-of-autoclave*).

L'article se concentre ensuite sur la caractérisation de la rhéologie du composite, autrement dit de l'écoulement du système {fibres + matrice}, pendant cette étape de consolidation. Après l'étape de drapage, lorsque la température augmente lors de la consolidation, la mise en contact des plis (appelé aussi contact intime) entraîne la diminution des aspérités de surface de la nappe. S'ensuit alors l'interdiffusion de chaînes de polymères à l'interface pli-pli, conduisant à la cicatrisation et l'augmentation des propriétés mécaniques aux interplis. Pour la consolidation OOA, du fait de la faible pression appliquée (< 1 bar), le temps de diminution

des aspérités est nettement plus important que celui nécessaire à la cicatrisation aux interfaces.

Nous nous concentrons ensuite particulièrement sur le cisaillement intra-ply et le squeeze flow.

Le premier peut être caractérisé via des essais rhéologiques en oscillation, ce qui permet d'obtenir la viscosité du composite. Le comportement rhéologique du composite PEEK/FC, de nature rhéofluidifiante pour toutes les fréquences angulaires mesurées, serait ainsi régi par la friction fibres-fibres aux faibles gradients de cisaillement et par le comportement visqueux de la matrice aux hauts gradients de cisaillement.

Le squeeze flow (écoulement radial d'un fluide sous l'effet d'une pression appliquée) est généralement considéré comme le mode d'écoulement prépondérant lors de la consolidation d'un composite. L'article passe en revue les modèles théoriques existants pour les polymères permettant de relier la variation de l'épaisseur du fluide en fonction du temps à la force appliquée mais qui s'adaptent mal aux composites renforcés en fibres continues. Il faut en effet prendre en compte l'anisotropie de l'écoulement (uniquement dans le sens transverse des fibres) et un modèle de loi de puissance pour la viscosité. Une dernière partie discute de la potentialité des essais de squeeze flow comme outil de mesure permettant de déterminer la viscosité des composites.

En dernier lieu, la revue s'intéresse à l'optimisation des paramètres {procédé + matériau} visant à améliorer la qualité de consolidation des composites PAEK/FC, et ce à différentes échelles, de celle de la nappe (taux de porosité, rugosité, séchage, etc) aux paramètres en jeu notamment dans le procédé AFP (vitesse de chauffe, pression, vitesse de dépose, nombre de passages du roller etc), ... Enfin, les problématiques majeures en jeu lors de la consolidation OOA ou AFP (Automatic Fiber Placement) *in-situ* (dépose AFP et consolidation simultanées) sont détaillées, notamment l'homogénéité de la pression appliquée, la cristallisation de la matrice impactée par les temps de cycle, etc.

Consolidation of Continuous Carbon Fiber-Reinforced PAEK composites: A review

R. Arquier, I. Iliopoulos, G. Régnier, G. Miquelard-Garnier*

Laboratoire PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, CNAM, HESAM Université, 151 boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris (France)

guillaume.miquelardgarnier@lecnam.net

Abstract:

Continuous Carbon Fiber (CF)/polyaryletherketone (PAEK) composites have recently attracted interest especially in the aerospace industry due to short-time processes and possible weldability and recyclability. However, their manufacturing remains challenging as it involves several steps such as tape fabrication, tape lay-up and consolidation. This last step mainly aims at achieving a sufficiently low void content composite to obtain the desired mechanical properties. To become an economically viable alternative over classical thermoset-based composites, “in-situ” consolidation or out-of-autoclave (OOA) consolidation processes have to be part of the manufacturing process of CF/PAEK. These techniques have, for now, some limitations which lead to difficulties in producing parts of the same quality as autoclave consolidated ones. Understanding the multi-scale rheological phenomena involved during consolidation is therefore critical, which constitutes the main goal of this review. Reflecting on the literature, guides for improving the OOA and “in-situ” consolidation, both in terms of process and materials, are finally suggested.

Keywords:

PAEK; carbon fibers; high-performance thermoplastic composites; consolidation; tape lay-up; out-of-autoclave process; “in-situ” consolidation; squeeze flow

Introduction

For many decades, thermoset based composites such as carbon fiber (CF)/polyimide, CF/phtanolonitrile or CF/bismaleimide were used in the aerospace sector due to their ease of processing (e.g. low viscosities and long pot-life [1,2]), high service temperatures [3–5] and excellent mechanical properties [2]. However, the sometimes-consequent curation times under energy-intensive process devices and limited shelf life [6] coupled with an increase in industrial demands are gradually making thermoset-based composites less competitive than high-performance thermoplastic ones. These new materials respond to the economic challenges as well as having potential recyclability and weldability [7,8].

The PAEK family is a common example of such high-performance thermoplastics, with high service temperature, high chemical and oxidation resistance, good impact properties, non-flammable behavior and weldability [9–11]. For PAEK matrix-based composites, the filler is generally carbon fiber (CF) in order to maximize stiffness, thermal and electrical conductivity of the final component [12] while reducing its total weight. In the aerospace industry, continuous fiber reinforcement is often used to increase the specific strength of the whole material.

The manufacturing process of these composites includes a phase of prepreg (PREimPREGnated) or tape fabrication, *i.e.* the fabrication of a composite film with typical thickness on the order of a few hundred microns. Then a phase of tape placement aims at stacking tapes with the desired fiber orientation. Finally, a consolidation step aims at welding the tapes together and lowering the void content by applying pressure at high temperature, both within the tapes (intra-laminar voids) and in-between them (inter-laminar voids). This is necessary since, for example in the aerospace industry, the final composite piece must have a porosity level lower than 1% [13,14]. All these steps involve similar and coupled physicochemical mechanisms such as melting/crystallization of the matrix, rearrangement of the fibers depending on rheological properties and local flows, polymeric chains interdiffusion and crystallization at the interfaces, voids formation or disappearance ..., which in turn all lead to complex structure/properties relationships in the composite parts.

The different PAEK and CF have been reviewed by Veasey *et al.* [12] while the state-of-the-art of thermoplastic composites manufacturing processes has been the subject of many reviews, such as the one by Vaidya *et al.* [8] or more recently by Boon *et al.* [15]. Khaled *et al.* [16], Perez-Martin *et al.* [17] and Martin *et al.* [18] focused on the physical phenomena (crystallinity, adhesion, degradation) occurring during processing for such composites. However, according to the authors' knowledge, while consolidation is now relatively well-understood for thermosets-based composites [19], it is not the

case for Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics (CFRTP), typically CF/PAEK composites, because of a more complex rheological behavior [20].

The objective of this review is then to get a better insight on the consolidation step of CF/PAEK composites, crucial for the obtention of high-quality parts, but still not totally mastered. After a brief section recalling the main features of the materials and the different steps of the composite manufacturing, the rheology of the material during consolidation will be presented and discussed in details. A last section will focus on possible ways, both in terms of materials and process, to improve the final consolidation quality.

I. Materials and Composite manufacturing process

This part briefly recalls the main features of the materials used as well as the main steps in the manufacturing process of continuous CF/PAEK composites, *i.e.* prepreg manufacturing, lay-up and consolidation.

I.1. Polymer matrix

Amid the PAEK family, polyetheretherketone (PEEK), which has a glass transition temperature (T_g) and a melting temperature (T_m) of 143 °C and 340°C respectively, has been vastly studied [21]. Over the last few decades, a significant amount of research has also been conducted on polyetherketoneketone (PEKK). PEEK and PEKK (see Figure I-1) have similar mechanical properties but commercially available PEKK processing temperature (*i.e.* its melting temperature T_m) can be reduced down to 300°C while maintaining a high service temperature (*i.e.* its glass transition temperature T_g) by decreasing the ratio between terephthaloyl (para) and isophthaloyl (meta) isomers, known as the T/I ratio [12,22]. PEEK and PEKK T_g and T_m , for different T/I ratios, are given in Figure I-1.

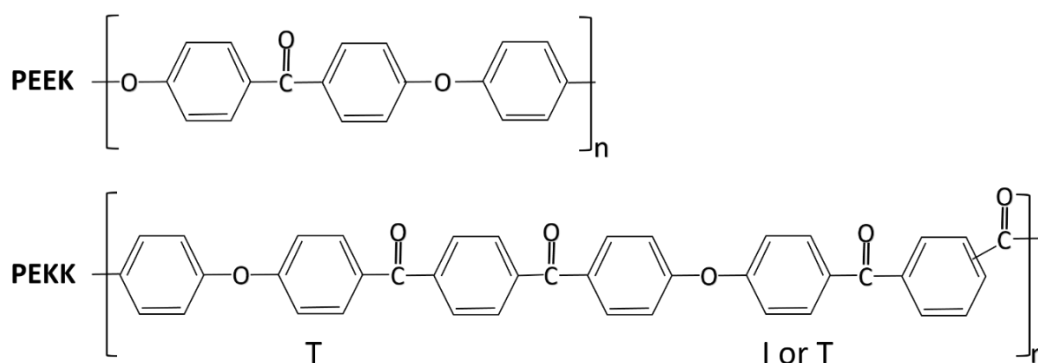


Figure I-1 : Chemical structure of PEEK and PEKK

Table I-1 : Glass transition and melting temperatures, and degree of crystallinity of PEEK and of PEKK (600X, 700X and 800X are different grades produced by Arkema, related to the T/I ratio. For example, PEKK 700X stands for a proportion of 70% of T and 30% of I) [17,21,23–25]

	PEEK	PEKK 600X	PEKK 700X	PEKK 800X
T_g (°C)	143	160	162	165
T_m (°C)	340	305	332	358
χ (%)	40	28	28	34

Optimizing the copolymer composition is then needed to achieve a balance between ease of processing and mechanical properties for a given application, both in terms of temperatures and degree of crystallinity. Increasing the crystallinity (from 28% for PEKK 6000 and 7000 to 34% for PEKK 8000 [17,24], while it is close to 40% for PEEK [25]) results, as usual, in an increase in the Young's modulus E and yield stress σ_y but in a decrease in the strain at break. This effect of an increase in crystallinity on the mechanical properties has been confirmed for PEKK [22] and CF/PEEK [25].

Nowadays, most of the PAEK industrial production as well as academic research on CF reinforced high-performance thermoplastics focus on PEEK and PEKK, though other PAEK have been listed by Veazey *et al.* [12]. In consequence, the vast majority of results presented in the following will deal with either PEEK or PEKK, but should be generally applicable to other PAEK.

1.2. Fibers

Carbon fibers have a low density (about 1800 kg/m³), high tensile strength (3–7 GPa) and modulus (200–500 GPa), with a diameter typically between 5 and 10 μm [26]. Fiber aspect ratio, orientation of fibers and fiber volume fraction play an important role on the composite mechanical properties [27–29]. Surface treatment of the carbon fibers is a classical way of modifying their inert surface and often used to improve matrix-fiber adhesion [30–32]. Veazey *et al.* [12] mention four possible treatments: sizing (*i.e.* coating with another polymer such as polyetherimide PEI), plasma treatment, electrochemical oxidation and grafting. Figure I-2 illustrates for example fiber-matrix debonding in an unsized CF/PEEK specimen.

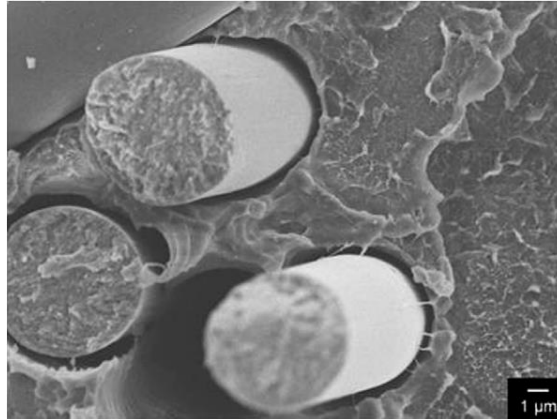


Figure I-2 : Scanning electron microscopy image of a fiber-matrix debonding on an unsized CF/PEEK composite (Reprinted from Giraud *et al.* [33], ©2013 with permission from Elsevier)

Hsiao *et al.* [34] stated that the presence of carbon fibers has a weak influence on the crystallization kinetics of the PEKK matrix. More precisely, Perez-Martin *et al.* [17] and Choupin *et al.* [35] concluded that for CF/PEKK (600X), the crystallization kinetics are similar than for the neat polymer at temperatures below 265°C but faster above 265°C, due to transcristallinity at the fiber surface. Nonetheless, the degree of crystallinity of the composites remains close to the one of the matrix whether for PEKK [35] or PEEK [17,25].

I.3. Tape manufacturing

The impregnation step consists in infusing the matrix through the fibers and leads to the fabrication of a single {matrix + fibers} ply. The quality, structure and thermomechanical properties of the tape influence the next processing steps, so the impregnation step must be perfectly controlled [36].

The tape (or prepreg) manufacturing process is illustrated in Figure I-3:



Figure I-3 : Scheme of CFRTP prepreg manufacturing process, adapted from [37]

The ply thickness, usually of the order of 200 μm , has been reduced to 20 μm in recent works [38–40]. Decreasing the ply thickness brings a more homogeneous and uniform prepreg, which can lead to better mechanical properties for the composite [41].

I.4. Lay-up

A lay-up step, consisting in stacking a specific number of tapes with the desired fiber orientations, is necessary to obtain a composite part with the defined thickness. Unidirectional (UD) fiber composites exhibit outstanding mechanical properties in the fiber direction, sometimes better than metallic alloys, as reported in [12] concerning the ultimate tensile strength. However, Young's modulus or yield stress are only slightly higher than those of the matrix in the fiber transverse direction. Thus, to obtain a material with quasi-isotropic mechanical properties, each ply is usually stacked with fibers at 45° from the fibers of the previous ply.

To achieve the productivity required in the aerospace industry [13,42], new automated lay-up techniques have arisen, such as Automated Tape Placement (ATP). ATP process consists in placing tapes automatically on top of each other as shown in Figure I-4. For each tape deposited, the heat source (hot gas torch early on, and mainly laser and IR (Infrared) heating now [43]) melts the matrix near the nip point, *i.e.* where the incoming tape is in contact with the previous ply. At the same time, a silicone or metallic roller compresses the whole piece in order to create an intimate contact between plies. The same procedure is repeated until the desired number of plies is stacked. A detailed review on the different heat sources and rollers is given in [16].

ATP can be subdivided in Automatic Tape Laying (ATL) and Automatic Fiber Placement (AFP) which differ by the size of the deposited tapes and the complexity of the stacking. With AFP, the tape has to be unidirectional and small (maximum 1 inch in width) but quite complex curvature components can be manufactured, whereas ATL uses wider tapes (up to 12 inches in width) but enables the stacking of flat laminates only. ATL is therefore faster but the control of the heat is better for AFP because of smaller samples [13,16,42,44].

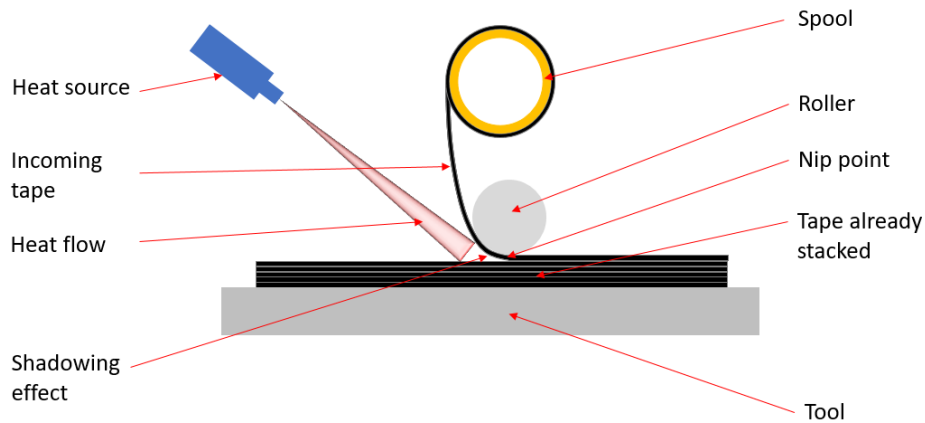


Figure I-4: Scheme of the ATP process

1.5. Consolidation

A final consolidation step, using a compression press or an autoclave, is generally necessary to reduce the void content of the stacked plies. Porosity (or void content) is indeed another parameter that plays a major role on the composite mechanical properties [45–49]. Voids can be of two origins. The ones within the tapes are called intra-laminar voids and are due to the prepreg fabrication process. Then, when the plies are stacked together, inter-laminar voids appear between individual plies due to ply roughness and imperfect contact (see Figure I-5). It is worth noting that the presence of dissolved moisture in the matrix may also lead to void formation during consolidation [45]. As the void content increases, the mechanical properties will decrease, so it has to remain below 1% for most aerospace applications [13,14].

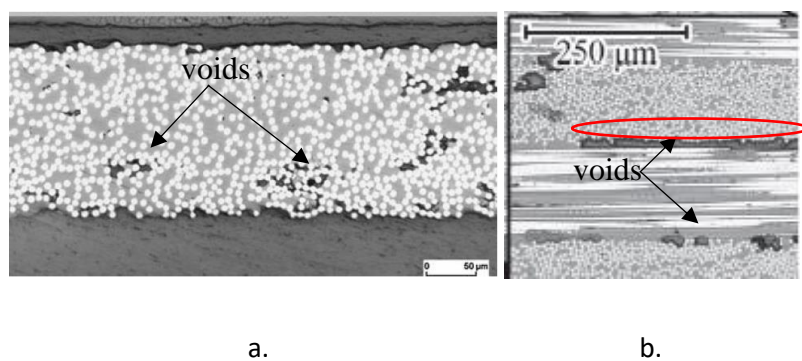


Figure I-5: a. Cross sectional optical micrographs to visualize intra-laminar voids (dark spots) of a CF/PEEK tape (Reprinted from Khan et al. [50], ©2010 with permission from John Wiley & Sons) and b. inter-laminar voids of $\pm 90^\circ$ stacked CF/PEEK laminates (Reprinted from Slange et al. [45], ©2018 with permission from Elsevier)

With a compression press, a mechanical pressure (often up to 10 bars) is applied on the laminates while controlling the temperature (about 380 °C) and the heating or cooling rate. This process has been widely used in the last decades on CF/PEEK composites for flat geometries [51,52]. Concerning autoclave the sample is placed under vacuum in a vacuum bag, and high temperature is applied for around 1 hour along with an additional pressure (6-7 bars) while controlling the heating and/or cooling rate [53–55]. The applied pressure in autoclave enables a very homogeneous distribution of the pressure independently of the part's shape compared to compression press, and composites with quite complex geometries can be consolidated. In both cases, high-quality composites (*i.e.* with low void content) can be achieved but these routes are costly since high pressure has to be applied for a long time on big volumes (particularly for autoclaves).

Thus, other means to consolidate composites are developed and are known as “out-of-autoclave” processes. The most promising one is the vacuum bagging only (VBO) process [56,57]. As shown in Figure I-6, the laminate is placed under a vacuum bag in an oven under atmospheric pressure. The breather, a porous glass fiber material, homogenizes the vacuum level inside the bag, enabling the application of a pressure close to 1 bar on the laminate. Consolidation occurs when heating above the matrix melting temperature for times similar to those required in autoclaves [56,57]. UD (unidirectional) CF/PEKK laminates with a consolidation level comparable to those via traditional press have already been obtained using this technique [56]. However, the authors point out possible edge and size effects that can arise from this method. Maintaining a homogeneous pressure while having sufficient matrix flow during the consolidation cycle is challenging when the size of specimens increases. Consequently, it may be harder to obtain a homogeneous consolidation quality for large composites.

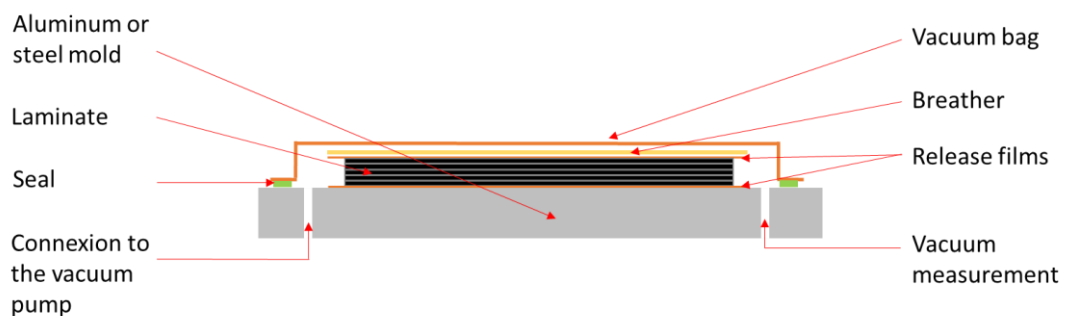


Figure I-6: Schematic representation of the vacuum bagging process

On-going research aims at developing ATP both for lay-up and “in-situ” consolidation, which would actually be the most interesting solution in terms of productivity [15,18,58,59]. However, the current

technological state-of-the-art does not produce yet composites with the same consolidation quality as those obtained by press or autoclave [60]. Though this will be discussed in more details in the last part of this review, a current limit is linked to the high speed of the roller (Figure I-4) causing fast cooling rates and thus low degrees of crystallinity [15,18,58,59,61]. For example, the crystallinity reached for “in-situ” consolidated CF/PAEK through AFP is around 10% as reported in [61] and at 18% for CF/PEEK in the study of Comer *et al.* [55], far below the ones obtained for autoclave processed pieces (see Table I-2).

To conclude this part, we summarize in the following table the different processes and associated parameters used in the literature to consolidate CFRTP composites.

Table I-2 : Processing parameters according to the manufacturing process and materials

Process	Placement speed (m/min)	Tool temperature (°C)	Processing temperature (°C)	Pressure and/or Applied force	Heating rates (°C/min)	Cooling rates (°C/min)	Dwell time (min)	Material	References
Autoclave	/	/	380	7 bar	3	2	45	CF/PEEK	[50]
	/	/	375	7 bar	3	2	20		[55,62]
	/	/	390	7 bar + 1 bar	5	5	30		[63]
	/	/	390	3-20 bar	15	10-15	30		[53]
	/	/	350-400	3-10 bar	3	10	15-30-45		[54]
	/	/	380	?	?	?	120	CF/PEKK	[64]
Hot Press	/	/	330	5-17 bar	7-10	2-3	15-30	CF/PPS	[65]
	/	/	400	3-10 bar	?	18	30-120	CF/PEEK	[51]
	/	/	400	7 bar	2	2	15		[66]
	/	/	380	40 bar	3	16	10	CF/PEKK	[60]
VBO	/	/	380	~1 bar	2.8	2.8	0	CF/PEEK	[67]
	/	/	400	0.9 bar	2	2	15		[66]
	/	/	360	0.3-1bar	5-20	0.5-10	15	CF/PEKK	[56,68]
	/	/	375	0.9-1 bar	4-5	?	30		[69]
	/	/	380	0.95 bar	3	7	30		[60]
AFP in-situ	3-9	300	?	50-225N	/	/	/	CF/PEEK	[50]
	3	Unheated	380	2.5 bar	/	/	/		[70]
	9	Unheated	420	3.8 bar (365 N)	/	/	/		[71]
	8	150	1350 W = 420 °C	1.2 bar	/	/	/		[55,62]
	5-9	280	HGT (800-1300 °C)	100-200N	/	/	/		[72]
	3	?	HGT 910 °C	355N	/	/	/		[63]
	2.4-6	?	3400 W (~417-430 °C)	1000N	/	/	/		[60]
	2	200	180 W	~20 bar (500 N)	/	/	/		CF/PEKK

II. Rheology of the composite during consolidation

The consolidation step consists in heating and pressing for a few tens of minutes an assembly of plies in order to obtain, as far as possible, a void-free composite. Due to pressure and a temperature above T_m , the matrix and more generally the {fiber + matrix} flow enables the reduction of porosities which can be present within the tape (intra-laminar voids) and between tapes (inter-laminar voids). In this section dedicated to rheology only, the diffusion of volatiles will not be considered (this phenomenon will be discussed in section III). Hence, the different adhesion mechanisms and flows occurring during consolidation are presented in Figure I-7 for a [0/45] oriented towards y-axis composite. The phenomena have been somewhat arbitrarily divided in two steps. Step 1 concerns phenomena occurring at shorter times whereas Step 2 corresponds to those whose role should mostly influence consolidation at longer times.

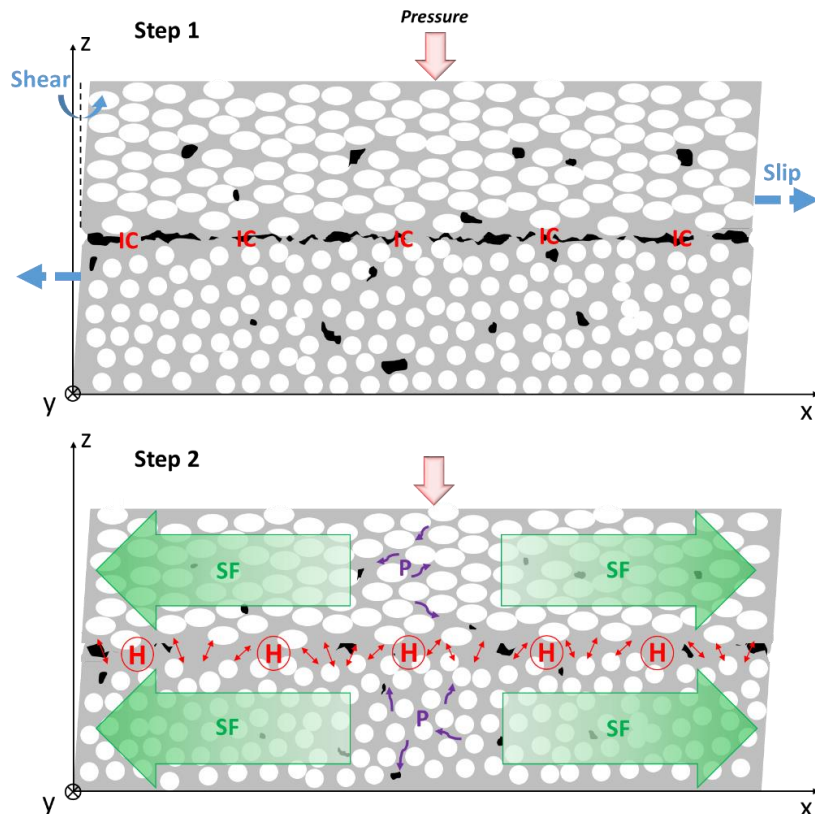


Figure I-7 : Schematic illustration of the different phenomena occurring during consolidation of a [0/45] oriented towards y-axis. The matrix is represented in grey color. White ellipses stand for the 45° oriented fibers and white circles for the 0° oriented fibers. Voids (in black) can be present within a ply (intra-laminar void) or at the interface between plies (inter-laminar voids). Step 1: "IC": intimate contact development, "Slip": inter-ply slip, "Shear": transverse intra-ply shear; Step 2: "H": healing, with red arrows representing chain interdiffusion, "P": resin percolation, "SF": squeeze flow.

The understanding of intimate contact, healing, resin percolation, inter-ply slip, intra-ply shear and squeeze flow, from molecular to macroscopic scale, in such highly-filled systems, is essential to optimize the consolidation process of composites.

II.1. Interfacial adhesion between tapes

During the placement step, the asperities of each ply are brought into contact. These asperities will flatten during consolidation due to temperature and pressure, leading to “intimate contact” as illustrated in Figure I-7.a (IC) [73,74]. Hence, the rougher the surfaces, the longer the time for intimate contact between tapes. When intimate contact is achieved, molecular chain interdiffusion between the upper and lower plies will occur, as shown in Figure I-7.b (H) [75]. This phenomenon, sometimes called healing or autohesion [64], will reduce the amount of inter-laminar voids. Inter-laminar bonds between individual plies will then lead to the development of inter-laminar strength [50,74,76,77]. Avenet *et al.* [64] studied the development of bonding strength on CF/PEKK composites at short processing times. They outlined the role of fibers on the bonding strength, especially confinement effects on the matrix due to the high volume fraction of fibers. Besides the regimes corresponding to intimate contact and healing development, it is worth pointing out they identified a third regime corresponding to fiber bridging, *i.e.* the formation of a continuous fibers path which leads to a further increase in the bonding strength. This suggests presence of fibers will lead to a stronger interface between tapes than if filled with resin only.

Depending on the pressure and temperature applied during the consolidation cycle and also on the initial roughness, either intimate contact or chain interdiffusion can take more time to [57,75]. While the typical time for chain interdiffusion is related to the reptation time, on the order of 10-100 s at the processing temperatures, intimate contact times can vary between about 1 s and 1 h depending on the initial roughness [75]. Concerning pressure, a threshold value of 1 MPa (10 bar) has been estimated for CF/PEEK [78,79] above which the characteristic intimate contact time becomes lower than the time required for healing. However, in the VBO process, the pressure applied on the samples is low, typically 0.1 MPa (1 bar), hence this part of the consolidation, consisting in lowering the voids and ensure the adhesion between tapes, will be mainly governed by the characteristic time for intimate contact (100 – 1000 s) [75]. Despite the high pressure applied, one of the main issues in achieving “in-situ” consolidation is indeed the time spent above T_m (< 1 s [77]), shorter than the time needed for healing. Butler *et al.* [80] developed a coupled bonding model introducing a non-dimensional parameter related to the ratio between the two characteristic times to determine which of the intimate contact

or healing phenomenon shall be preponderant. This may be helpful in cases both timescales are similar, for example when bonding smooth surfaces with a low pressure, such as in VBO consolidation.

As stated previously, chain interdiffusion only occurs after intimate contact is achieved. It is therefore fundamental to optimize intimate contact during tape placement and consolidation. The degree of intimate contact D_{ic} is defined as the ratio between the surface area in contact and the surface of the tapes assuming perfectly flat surfaces [50,57] and often used to estimate its quality. During consolidation, D_{ic} increases. However, intimate contact only occurs in resin-rich regions. Indeed, portions of the ply surface may consist in dry fibers where no bonds with the neighboring tape will develop. Celik *et al.* [73,81] then introduced the concept of *effective* intimate contact which corresponds to the ratio between the surface of the resin-rich surface (*i.e.* from which dry areas were removed) and the total surface of the tapes.

Many models describing the evolution of the asperities and thus the variation of D_{ic} during intimate contact exist and are discussed in [57,75]. Yang *et al.* [74,79] defined a model using Cantor fractal shaped asperities corresponding to the Fourier transformation of experimental observations. This model describes well uncharged or low-filled polymers but since the carbon fiber volume fraction is close to 60% in unidirectional CF/PAEK composites, the effect of fibers on asperities deformation should be considered. This has been done by Levy *et al.* [82] with a finite element analysis, showing that adhesion takes place first at the edges of the contact area and then extends progressively to the whole contact area.

II.2. Flow mechanisms during consolidation

Four flow mechanisms are generally identified during consolidation: inter-ply slip (Figure I-7.a (Slip)), intra-ply shear (Figure I-7.a (Shear)), matrix percolation (Figure I-7.b (P)) and squeeze flow (Figure I-7.b (SF)) [57]. Another flow mechanism, elongational deformation, will not be detailed further in the following, as it can be considered negligible for continuous CF RTP. Compression is the main solicitation during consolidation, and elongational viscosity is known to be extremely high for continuous CF RTP [83,84].

II.2.1. Matrix percolation

Matrix percolation refers here to the microscopic flow of the matrix through the fiber network within a ply [85]. This local redistribution of resin is a similar mechanism to the one responsible for healing between plies [85]. However, and contrary to thermosets [86] (viscosities in the 1-10 Pa.s range [8]),

the viscosity of thermoplastics is generally high at the processing temperature (100-1000 Pa.s [87]). For CFRTP with a fiber volume fraction close to 60%, the fibers are highly packed and thus, percolation through the fiber network will occur over times much higher than the other flow mechanisms [85].

II.2.2. Inter-ply slip

Inter-ply slip is the translational movement of one ply relative to the others (Figure I-7.a (Slip)). Cogswell *et al.* [88] showed that such slip is more important when the plies are stacked with different orientations because of thicker resin-rich areas at the interface, easing the inter-ply slip while reducing fiber-fiber friction [85,88,89]. This type of deformation is therefore only dependent on the shear viscosity of the neat matrix [85]. For CF/PEEK laminates, Cogswell *et al.* [88] also showed that there is a yield stress (> 100 Pa) before the plies start to slide and then that sliding velocity is proportional to the applied shear stress. Kaprielian *et al.* [89] noted that there is no possible rotation of the layers between themselves. Further measurement of the shear stresses involved during consolidation is still needed to conclude about such sliding of plies but due to low forces applied in OOA consolidation and high viscosities, inter-ply slip shall remain limited.

II.2.3. Intra-ply shear

Intra-ply shear defines the shearing process of the whole {matrix + fibers} system within the ply (Figure I-7.a (Shear)). Shear can be parallel to the fibers (γ_L , "axial - or longitudinal - intra-ply shearing") or perpendicular to the fibers (γ_T , "transverse intra-ply shearing") [57,90]. Shearing occurring during compression will affect the rheology of the system.

Rheological measurements settings

It is relatively well-known that PAEK polymers, like many other thermoplastics, behave as Newtonian fluids at low shear stresses and as shear thinning fluids at high shear stresses [35,91,92]. However, the rheological characterization of reinforced polymers is more complex and specific experimental set-ups have then to be designed.

UD tapes are inherently anisotropic, meaning their macroscopic rheological response is different along the fibers and transverse to the fibers. Many authors agree that there is no flow of the resin along the fibers. As stated previously, Goshawk *et al.* [93] explain that the effective viscosity in the fiber direction is much higher than the one in the transverse direction due to fibers' inextensibility [94].

Groves *et al.* [95] first measured the rheological properties of cross-ply CF/PEEK composites, both under oscillation and in the steady-state shear. They obtained the “isotropic” viscosity of the composite, which corresponds to the macroscopic viscosity of the sample under shear.

A less simplistic approach was developed by Rogers *et al.* [96] who obtained the analytical relations to decouple the longitudinal and transverse components of the viscosity. Their approach is based on the expression of the torque M of an elastic response:

$$M \cdot H = (G_T I_T + G_L I_L) \theta \quad (1)$$

where G and I are the shear moduli and the second moments of area (or moments of inertia) respectively, in the transverse (τ) and longitudinal (l) directions, θ is the amplitude of the twist angle and H the distance between plates.

In order to obtain both longitudinal and transverse components of the viscosity, different second moments of area along the fibers and transverse to the fibers are needed, *i.e.* $I_\tau \neq I_l$. This can be obtained either by cutting rectangular specimens (with different aspect ratios) or by placing two off-centered specimens as shown in Figure I-8.

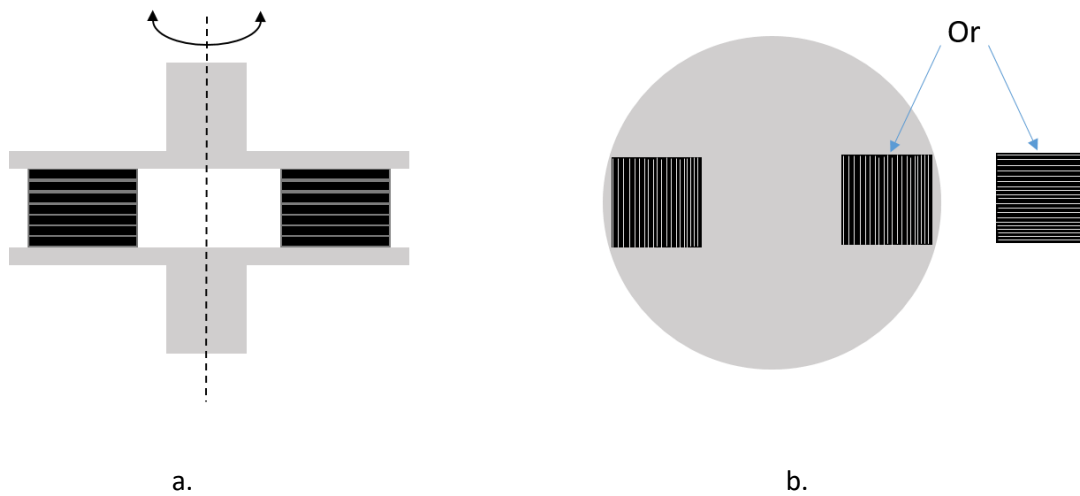


Figure I-8 : Schematic representation of complex viscosity measurement of an anisotropic material using a plate-plate rheometer (a: side view; b: top view), adapted from [97].

For a viscoelastic material, the rheological parameters such as the moduli, the torque or the twist angle are time dependent. Eq. 1 can then be decomposed in Eq. 2 and 3 [91] (for more calculation details, refer to [96]):

$$M_0 H \cos(\delta) = (I_T G'_T + I_L G'_L) \theta \quad (2)$$

$$M_0 H \sin(\delta) = (I_T G''_T + I_L G''_L) \theta \quad (3)$$

where M_0 is the amplitude of the torque, δ is the phase angle, G'_T (G'_L) and G''_T (G''_L) are respectively the storage and loss moduli in the direction transverse (resp. longitudinal) to the fibers.

Recently, Deignan *et al.* [91] modified again the geometry of the specimens by cutting rectangles with lengths much longer than their widths to have $l_T \gg l_L$ and measure only the transverse component of the viscosity. In this study, the authors specifically worked on single plies in order to avoid inter-ply slip, which might play a role in the rheological measurements presented previously. It is quite important to be able to dissociate inter-ply slip and intra-ply shear in order to get the transverse viscosity of the composite. This viscosity as a function of the angular frequency ω can be obtained from the measurements of the transverse storage and loss moduli, as given by Eq. 4:

$$G'_T = \left(\frac{HM}{I_T \theta} \right) \cos(\delta) \quad G''_T = \left(\frac{HM}{I_T \theta} \right) \sin(\delta) \quad \eta_T = \frac{\sqrt{G'^2_T + G''^2_T}}{\omega} \quad (4)$$

Another intra-ply rheological characterization has been described by Stanley *et al.* in [94]. It consists in using a rheometer with three plates: the upper and lower ones are fixed while the middle plate is pulled-out at a constant speed or force (see Figure I-9). Two samples are therefore considered: one between the upper and the middle plates and another between the middle and the lower plates. This configuration generates a shear on the two tested samples, with different rheological responses depending on the fiber orientation with respect to the pullout direction.

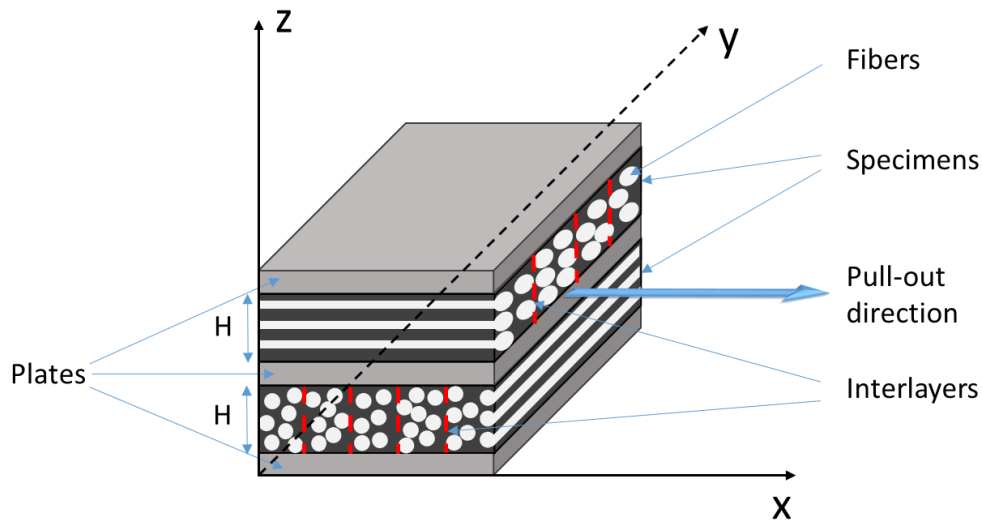


Figure I-9 : Schematic representation of the intra-ply shear characterization setup, adapted from [94].

In order to avoid inter-ply slip, the samples are rotated such that the interlayers (shown by the red dashed lines in Figure I-9) are perpendicular to the pullout direction. The upper sample has fibers oriented along the pull-out direction, hence longitudinal shear occurs. The lower one has fibers perpendicular to the pull-out direction, hence transverse shear occurs.

Haanappel *et al.* [90,98], developed a torsion bar test adapted on a rheometer with the specimen fixed at each side of its cross section (Figure I-10) to calculate the longitudinal shear viscosity. The upper part rotates while the lower one remains static, leading to a deformation in torsion. The fibers direction is normal to the shearing direction, in order to prevent the specimen from inter-ply slip.

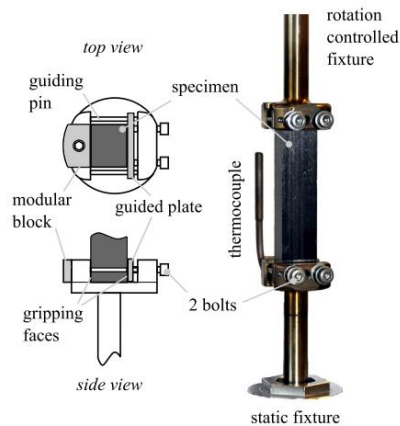


Figure I-10 : Schematic representation of the torsion bar test (Reprinted from Haanappel et al. [90], ©2014 with permission from Elsevier)

Rheological characterization

In [97,99], Groves *et al.* used off-centered square samples described in Figure I-8 to separate the longitudinal and transverse components of the complex viscosity and were then the first to measure properly the transverse viscosity of CF/PEEK composites. They evidenced a yield stress fluid behavior, such as the viscosity follows (Eq. 5):

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

with m and n are the parameters of the power-law viscosity, $\dot{\gamma}$ the shear rate.

They obtain m close to 10^5 Pa.s ^{n} and n close to 0 at 380°C for the transverse viscosity.

According to Deignan *et al.* [91,100], CF/PEEK composite also behaves as a yield stress fluid at low shear rates with a pseudo-elastic behavior governed by fiber-fiber friction, and a shear-thinning behavior at all measurable frequencies (see Figure I-11.a). From Figure I-11.a and assuming the Cox-Merz rule is valid (i.e. $|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$), which has not been clearly evidenced for composites [74], values of $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ and close to 0 for m and n respectively (see Eq. 6) can be extracted for the transverse viscosity at the same temperature as Groves, using a similar approach. At very high shear rates ($> 10^3 \text{ s}^{-1}$), the viscosity of the composite shall be the one of the matrix [91,100]. This phenomenon has also been observed on short carbon fiber reinforced PEKK by Kishore *et al.* [92].

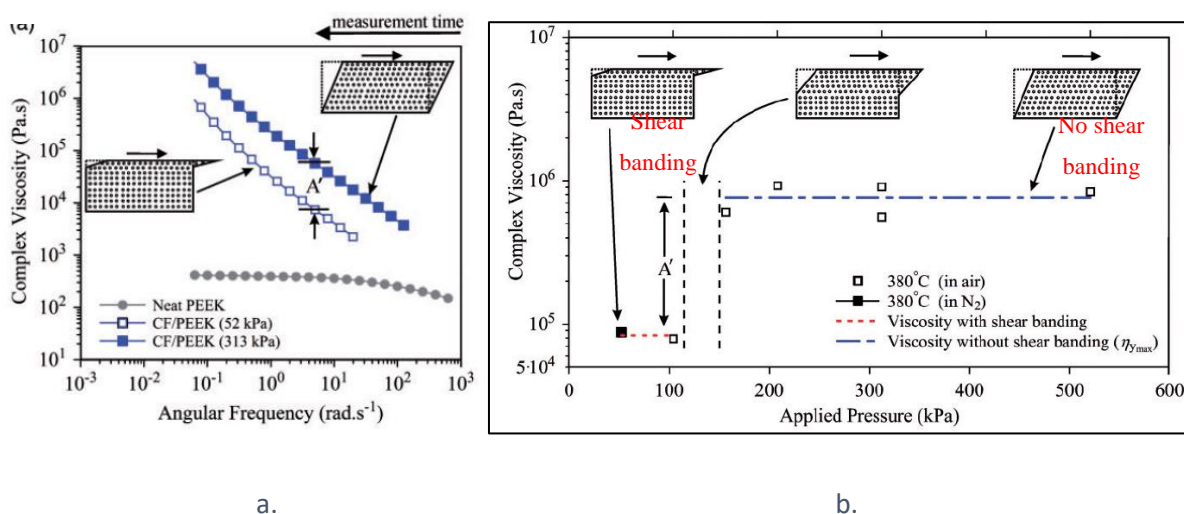


Figure I-11: a. Angular frequency sweep of a CF/PEEK single-ply at 5% strain and at 380°C in air and b. Complex viscosity as a function of the applied pressures (Reprinted from Deignan *et al.* [91], ©2018 with permission from SAGE)

Using the set-up presented in Figure I-9, Stanley *et al.* also characterized a shear thinning behavior CF/PEEK composites [77]. However, they obtained m and n values of $7.10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ and 0.2 respectively, again at 380°C.

If the different viscosity measurement tests presented in this section differ from each other and require quite complex settings, all demonstrate that CF/PAEK composites behave as a shear thinning fluid with high-level of viscosities in the range of frequencies studied. We want to highlight again that the values obtained for m and n can differ depending on the experimental set-up chosen. Inter-ply slip may explain a decrease in the “apparent” viscosity measured by Stanley [77] compared to Groves [82]

and Deignan [74], but this confirms robust measurements of such composite viscosity are still needed (see also section II.2.4).

Note that Haanapel et al. [90] also described a shear thinning behavior for the longitudinal viscosity, with $m \approx 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ and $n \approx 0$ at 390°C . Comparing these results to the ones discussed above is consistent with experiments by Goshawk *et al.* [93] suggesting longitudinal viscosity is much higher than the transverse one.

Effect of pressure and temperature on CFRTP viscosity

Figure I-11.a also highlights the effect of pressure on the rheological behavior of a composite. The values of viscosities increase by almost an order of magnitude when the applied pressure increases from 52 kPa to 313 kPa. This is due to an additional phenomenon called shear-banding which appear during the rheological test. Shear-banding occurs when only a small portion of the ply ($\sim 10\%$ of its thickness) is in motion (*i.e.* flows) while the rest remains in a “solid” state [101]. As illustrated in Figure I-11.b, when shear-banding occurs, the deformation through the sample is not homogeneous. This situation is then in contradiction with the fact that during a rheological test, homogeneous deformation within the sample is assumed.

This has been confirmed on CF/PEEK composites by Deignan *et al.* [91] by measuring the complex viscosity of a single ply (to avoid inter-ply slip during the experiment) for different pressures, as shown in Figure I-11.b. If the pressure applied is too low, shear-banding results in a partial flow only, and thus to a measured viscosity much smaller than expected. When the pressure is high enough, shear-banding is suppressed, the measured viscosity increases significantly and becomes independent of the pressure applied.

Finally, we shall mention the effect of temperature on CFRTP viscosity measurements is not clear. The high fiber volume fraction may explain why the viscosity of the CF/PEEK does not depend much on the temperature [90,98]. It is worth mentioning that an increase in viscosity with temperature is evidenced in [91]. It might be due to the fact that in this study, the rheological tests were conducted under high pressure. Hence, the material is compressed during the whole measurement, which can lead to an increase in fiber volume fraction during the experiment due to flowing of the matrix out of the testing area. This compression is more pronounced at higher temperatures as the viscosity of the matrix decreases with temperature. As the fiber-fiber friction hampers the flow of the matrix, the “apparent” viscosity of the composite may then increase with temperature when high pressure is applied. An optimum between pressure and temperature may therefore be conceivable.

II.2.4. Squeeze flow

Squeeze flow (Figure I-7.b (SF)) is the radial flow occurring when the composite is subjected to axial compression. A schematic representation is presented in Figure I-12 for a disk-shaped sample. During consolidation, squeeze flow will redistribute fiber and matrix within a ply and should be the main mechanism for intra-ply voids reduction, as reported by Shuler *et al.* [102]. Squeeze flow depends on pressure, temperature and time. Note that, *a priori*, there is no such radial flow at the center of the composite (dark red circle in Figure I-12.a) so that in this region the reduction of porosity originates from another mechanisms, such as slow resin percolation (see Figure I-7.b) [85].

Squeeze flow can be characterized by two different rheological tests. Either the force is fixed and the gap displacement is measured as a function of time, or the squeeze rate (closure speed of the plates) is fixed and the force required to maintain this speed is recorded as a function of gap displacement [102,103]. The sample surface can have the same surface as the plates, leading to a constant surface under compression all along the experiment (Figure I-12.a). Alternatively, the samples can have a surface much smaller than the plates such that the volume of the sample between the plates remains constant during the experiment (Figure I-12.b).

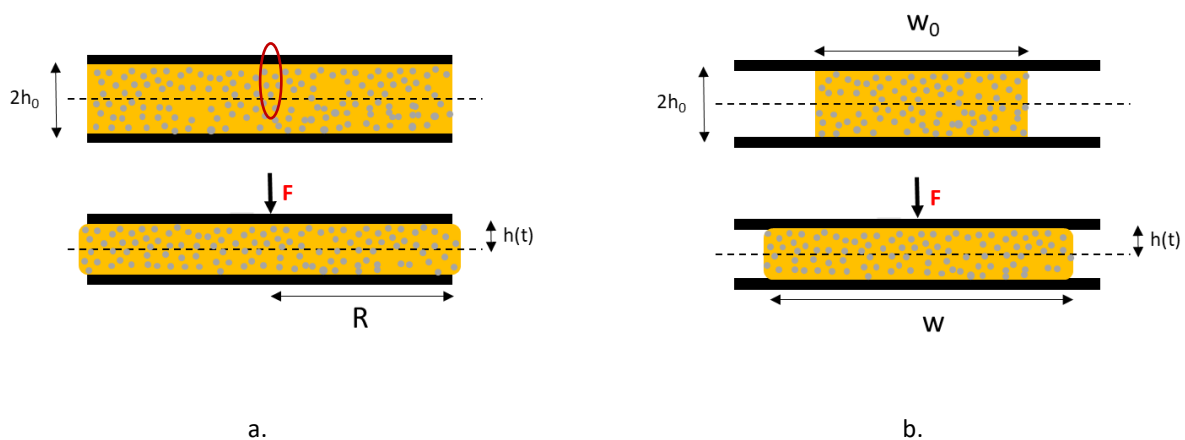


Figure I-12 : Schematic representation of a specimen squeezed between two parallel plates (a) in a « constant surface » configuration and (b) in a “constant volume” configuration

Modelling squeeze flow for neat polymers

Squeeze flow models are well known and the most common one, established for Newtonian fluids, is known as the Stefan's law [104]. When the surface between plates remains constant (Figure I-12.a), it can be written for a disk as Eq. 6:

$$F = 3\pi R^4 \eta \frac{-\dot{h}}{8h^3} \quad (6)$$

where F is the applied force, R the radius of the plates, η the viscosity of the fluid, h the half gap (see Figure I-12.a) and \dot{h} the squeeze rate.

The hypotheses behind the Stefan's law are the following: the inertial and gravity terms are neglected, the specimen is in steady-state regime, a no-slip condition is assumed between the sample and the plate, and the fluid fills entirely the gap.

Many extensions of this model exist and have been reviewed by Leider *et al.* [105]. One of these extensions, Scott's law [106], is of particular interest in the case of CF/PAEK composites, recalling the discussion of the previous section. It generalizes Stefan's law solution for a fluid having a power law viscosity, in the case of constant surface (Eq. 7):

$$F = \frac{(-\dot{h})^n}{h^{2n+1}} \left(\frac{2n+1}{2n} \right)^n \frac{\pi m R^{n+3}}{n+3} \quad (7)$$

Jackson *et al.* [107] used Eq. 7 under a constant closing speed and highlighted a size effect on the ease of squeezing. They determined that the higher the ratio between the length and the thickness, the harder the squeezing. This might be an issue on consolidation suggesting that it may become harder to reduce porosities thanks to squeeze flow when the size of the sample increases.

Modelling squeeze flow for fiber reinforced thermoplastics

Thattai parthasarthy *et al.* [103] used Scott's equation on polypropylene filled at 40% in volume by discrete long (\sim cm) glass fibers, considering the fluid as an isotropic, non-Newtonian, power-law type fluid under isothermal conditions. The isotropic hypothesis is assumed because the shape of the specimen remained circular after the squeeze flow experiment. They obtained shear power-law parameters m close to $2 \cdot 10^4$ Pa.s ^{n} and n in the 0.35-0.4 range at 190°C.

Stefan's and Scott's solutions have also been used to model the experimental results obtained for the squeeze flow of continuous fiber reinforced thermoplastic composites. However, the presence of continuous fibers seems to render the isotropic continuum hypothesis incorrect [93]. Assuming the velocity is equal to 0 along the fiber, *i.e.* flow occurs only perpendicular to the fibers, Rogers *et al.* [108] proposed a first approach based on a Newtonian fluid under a constant normal force which does not consider the shear-thinning behavior observed for these composites. Assuming no-slip and a constant volume, the gap evolution with time is given by Eq. 8:

$$F = -2\eta L \frac{\dot{h}}{h^6} (w_0 h_0)^3 \quad (8)$$

where w_0 the initial half width of the specimen (see Figure I-12. a), L the length, η the apparent viscosity of the whole {matrix + fibers} system.

As stated, this model cannot fully predict the experimental squeeze flow for CF/PAEK composites since it totally neglects the characteristic shear-thinning behavior discussed in the previous section.

The authors want therefore to highlight an analytical solution developed by Advani *et al.* [109] that models the squeeze flow of CFRTP on square plates, taking into account both the anisotropy of the {fiber + matrix} flow and the power-law type profile of the viscosity (see Eq. 5). The solution is given in Eq. 9 in the case of constant volume for a rectangular sample:

$$F = \frac{(-\dot{h})^n}{h^{2n+1}} \left(\frac{2n+1}{n} \right)^n \frac{2m}{n+2} L w^{n+2} \quad (9)$$

where w and L are the half-width and length of the sample respectively (see Figure I-12).

Numerical attempts have also been conducted to model the squeeze flow behavior of CFRTP. Shuler *et al.* [102] used a cell model where a single fiber is surrounded by an incompressible matrix fluid. Wang *et al.* [110] took into account the viscosity increase during the squeeze flow, due to the “locking” of fibers (*i.e.* the composite becoming harder to compress as the fiber volume fraction increases) [57,111,112]. Goshawk *et al.* [93] developed a two-dimensional finite element model where the material is composed of non-deformable fibers and a Newtonian fluid. Such numerical models usually simulate satisfyingly experimental data at short times but deviations occur at longer ones, due to effects such as fiber displacement during squeeze flow or shear-thinning of the matrix.

Squeeze flow experiments: an original method to determine the viscosity of a composite

Through Stefan's law extensions presented in the previous part, some authors have also used squeeze flow experiments as an indirect method to obtain more easily the viscosity of a CFRTP composite than with the methods presented in II.2.3. It might also provide a more useful information as it gives directly access to the steady shear viscosity rather than the complex viscosity. However, most authors used the model developed by Rogers [108] for Newtonian fluids and determined the transverse shear viscosity of a UD composite by deriving Eq. 8 [50,57,109,113]:

$$\eta_T = \frac{5}{2} \frac{F t}{L_0 w_0^3} \frac{h_0^2 h^5}{h_0^5 - h^5} \quad (10)$$

where η_T is the transverse viscosity of the system {matrix + fibers} and L_0 and w_0 the initial length and half-width of the sample respectively.

To the best of the authors' knowledge, none of the viscosity estimated through squeeze flow experiments have been done using Eq. 9 or any model considering both flow anisotropy and a power-law viscosity, which could then be the aim of future work.

Saffar [57] used Eq. 10 to fit experimental data of unidirectional CF/PEKK squeeze flow and obtained a constant transverse viscosity of about 10^6 Pa.s. This value is in the same range as those measured by Deignan *et al.* [91,100] for CF/PEEK composites (see Figure I-11.a) but obviously does not capture shear-thinning.

To go beyond, Saffar [57] re-estimated the apparent transverse viscosity η_{T0} of UD CF/PEKK composites applying a Carreau-type law for the fluid (Eq. 11):

$$\eta_T(\dot{\gamma}) = \eta_{T0} \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{n-1}{2}} \quad (11)$$

where η_{T0} is the zero-shear transverse viscosity, λ the relaxation time and n as defined in Eq. 6.

Zero-shear viscosity around 10^9 Pa.s and n close to 0,05 were obtained at 380 °C, both far from values typically measured in the literature for these materials [91,100,102]. Nevertheless, as suggested by Deignan, CF/PEEK shall have a yield stress fluid-like behavior [91,100]. Hence, the use of a Carreau-fluid law to describe the composite behavior may not be appropriate. Still, estimating the viscosity at 1 s^{-1} with the parameters of this Carreau-law, it can be obtained a value around $3 \cdot 10^3$ Pa.s for m , much smaller than the values obtained by Groves [82] and Deignan [74] (see section II.2.3).

To sum up, the squeeze flow of neat polymers is well-modeled by existing analytical developments. However, despite numerous models (analytical or numerical) that have been developed to describe the rheological behavior of composites, a full-agreement between theory and experimental data concerning squeezing of a CFRTP has still not been reached. A direct link between squeeze flow and intra-ply void reduction over time to evaluate its impact on the consolidation quality is also lacking. Wang *et al.* [20] suggest that the future squeeze flow models should be fully predictive and physical (*i.e.* not semi-empirical). To do so, they shall be rate and temperature dependent, consider non-Newtonian effects and the elastic contribution of the fibers as well as the fiber rearrangement during shearing.

We also want to underline that all the squeeze flow models used for composites consider no-slip boundary conditions, a hypothesis often not really justified. Yet, it has been demonstrated that slip may exist between neat polymers and plates even at relatively low shear rates ($\sim 1 \text{ s}^{-1}$), which can significantly affect the viscosity measurement [114,115]. A proper characterization of slip between CRFTP and plates is then important to incorporate correct boundary conditions in the squeeze flow models [116], but such experiments have not been performed to the best of our knowledge. Hatzikiriakos et al. [117] describe various strategies to measure slip in neat polymers, which may be adapted to composites.

III. Consolidation quality improvement

Nowadays, consolidation on thermoset-based composites are quite well-mastered and can even be modelled efficiently [118,119]. Consolidation of thermoplastic-based composites is more complicated because of higher viscosities (100-1000 Pa.s [87] compared to 1-10 Pa.s for thermosets [8]) and processing temperatures (380°C versus typically 180°C for a CF/epoxy composite [120]). Table I-3 summarizes the microstructural characterization and mechanical properties found in the literature for different processes and materials. Most of the results presented in the table will be discussed in further details in this section. Thus, this last section aims at reporting different options discussed in the literature to improve the final consolidation quality of a CF/PAEK composites.

Table I-3 : Microstructural and mechanical properties for different processes and materials

Process	Orientation	Material	Degree of crystallinity (%)	Porosity rate (%)	ILSS (MPa)	Flexural strength (MPa)	References
Autoclave	Not precised	CF/PEEK	/	/	94	/	[50]
	[0] ₁₆ [+45/-45] _{4s}		25	2.8	105 41	/	[70]
	[0] ₈		35	?	/	1650	[71]
	[0] ₃₀		42	/	/	/	[62]
	[0] ₁₆		> 40	< 0.1	110	1600	[55]
	[0] ₂₄		36	0.03	/	/	[63]
	[0] ₁₆ [0/90] _{4s}		/	< 1 1-1.4	120 100	/	[53]
Hot Press	?	CF/PEEK	30-40	/	/	/	[51]
	[0] ₁₆	CF/PEEK	43	0.4-0.9	109	1856	[66]
	[45/0/-45/0/90/45/-45/90] _s	CF/PEKK	19-21	< 0.5	90-95	/	[60]
VBO	[0] ₁₆	CF/PEEK	40	0.8-1.2	107	1812	[66]
	[0] ₁₆	CF/PEKK	/	/	60-100	/	[56,68]
	[45/0/-45/0/90/45/-45/90] _s		18-22	1-3	50-70	/	[60]
	[(0 ₄ /90 ₄) ₄ 0 ₄] _s		/	0.6-3.8	/	/	[67]
AFP in-situ	[0] ₁₆	CF/PPS	16-29	/	45	/	[121]
	[0] ₁₆	CF/PEEK	/	1.5-3.5	40-80	/	[50,72]
	[0] ₁₆ [+45/-45] _{4s}		25	3.4-4.2	45 20	/	[70]
	[0] ₈		17	5.2	/	1143	[71]
	[0] ₃₀		18	/	/	/	[62]
	[0] ₁₆		/	2.8	80	1300	[55]
	[0] ₂₄		23.7-30.4	0.23-0.42	/	/	[63]
	[0] ₁₆		/	1.5	/	/	[122]
	[0] ₁₆		37	3	71	1505	[66]
	[45/0/-45/0/90/45/-45/90] _s		CF/PEKK	3	6-7	20	/

III.1. Optimization of the tape

During both the lay-up and the consolidation step, the matrix must flow and fill-in as much as possible pre-existing porosities during the cycle time. This flow is eased when the pressure and/or the temperature are high. For a combination of rapid lay-up (AFP) followed by OOA consolidation (where low pressure is applied), it is essential to optimize the architecture of the tape, *i.e.* fiber-matrix distribution (fibers repartition, presence of resin-rich regions at the surface), distribution of the porosities, and surface roughness.

Many authors [50,123,124] insist on the importance of obtaining a tape homogeneous in thickness (low roughness), with a good fiber-matrix distribution and a low-void content. A good dispersion of the fibers within the matrix prevents from void creation through matrix cracking or fiber-matrix debonding [123]. Smooth tapes favor intimate contact (D_{ic}) and then chain interdiffusion between tapes, leading to inter-laminar void reduction [50]. Still, Cantea *et al.* [125] recently highlighted the work of Thorfinnson [126], suggesting rather counterintuitively that prepregs with high initial void content due to areas not wet by the matrix may facilitate the evacuation of moisture and other volatiles before being entrapped by the resin. However, dry areas will also lead to local fibers concentrations that may prevent the matrix from flowing and filling in these voids during consolidation. This is even more true for highly viscous resins consolidated under low pressures, for example with the VBO process. This suggests the existence of an optimum depending on the final process used.

The presence of resin-rich regions at the surface of the tape also seems an interesting strategy to increase the consolidation quality [123,127,128]. Sacchetti *et al.* [127] estimated the fracture toughness of CF/PEEK composites with different matrix interleave thicknesses through G_{IC} measurements. The thicker the resin interlayer, the higher the fracture toughness of the composite, as intimate contact and chain interdiffusion is favored at the interface. When the interlayer thickness increases, the plastic yield zone increases, meaning that more energy is dissipated and hence higher mechanical properties at the tapes' interfaces can be achieved [127]. Obviously, a balance between this interlayer thickness and the final fiber content in the composite shall be observed. Sacchetti *et al.* [127] also concluded that migration of fibers at the tapes' interface does not increase the fracture toughness of the CF/PEEK composite, in contradiction with Avenet *et al.* [64] who attributed an increase in G_{IC} on CF/PEEK for longer welding times to fiber bridging.

Following a similar approach, Slange *et al.* [123] studied the effect of tape architecture and lay-up quality on the final consolidation quality. Two different CF/PEEK tapes were placed by ultrasonic

welding, AFP or press and then stamp formed. The so-called “void free” [123] TC (TenCate, USA) tape has a smooth surface with a good fiber-matrix repartition but with no matrix layer at the interface (as shown in Figure I-13.a). CY (Cytec, USA) tape has a non-uniform thickness and a high void content (around 5-10%) but displays matrix-rich regions (see Figure I-13.b). The void content is characterized by a non-destructive technique based on ultrasonic transmission (US C-scan measurements). US C-scans in Figure I-13.c-d show a better consolidation quality for CY-tape based composites (void content around 0.5 % for CY laminates against 1.3% for TC laminates), which can be explained by the fact that the resin-rich regions, despite the rougher surfaces, lead to better inter-laminar bonding before stamping.

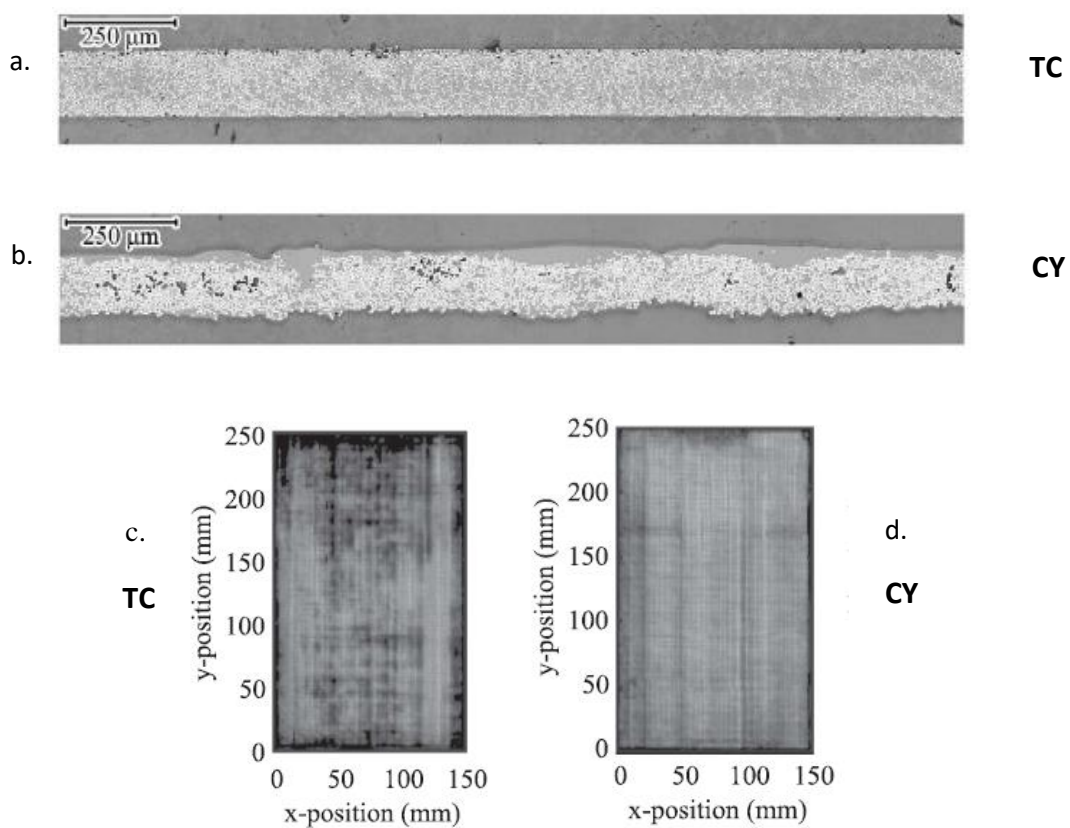


Figure I-13 : Cross-sectional micrographs of the as-received a. TC prepreg and b. CY prepreg. Corresponding US C-scans after stamp forming (at 390°C and 20bar) of c. TC and d. CY tapes placed by AFP. (Reprinted from Slange et al. [123], ©2019 with permission from Elsevier)

To conclude, and despite some contradictory results in the literature, it is generally assumed that tapes with high roughness will lead to an increase in the time for intimate contact especially if fibers are present at the ply interface. On the other hand, tapes that are too smooth may prevent the volatiles

from evacuating through interlaminar voids. A compromise consisting in a richer resin surface while maintaining a sufficient roughness to enable volatiles evacuation might facilitate the consolidation step. Another compromise shall also be reached in terms of initial void content within the tapes: sufficient to ease the removal of volatiles (see also section below), but which also can be lowered significantly during the consolidation step.

III.2. Optimization of the processing parameters

III.2.1. Tape preparation before consolidation

The diffusion of volatiles can affect the final void content of the composite, and in some cases even causes deconsolidation. Understanding the evacuation of volatiles during the consolidation step, especially during OOA, is then crucial.

The main volatiles are:

- Water (moisture), absorbed in the polymer and in the tape.
- Air, trapped during the tape manufacturing step and/or during the lay-up.
- Organic volatiles from the polymer synthesis and tape preparation.

Absorbed water (around 0.3% of matrix at 50°C and 50% relative humidity [129]) is meant to be evacuated during the consolidation cycle, when the temperature is above T_g . Since the diffusion coefficient of water in CF/PAEK is small (around $4-6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ at 60 °C for CF/PEEK [130,131]) some water vapor will remain in the composite. Slange *et al.* [45] observed that thermal expansion of dissolved moisture can be responsible for deconsolidation in CF/PEEK. As shown in Figure I-14, (i) the composite displays an initial content of dissolved moisture within the matrix. Then, (ii) when the temperature increases, the water molecules start to diffuse through the ply-thickness. The diffusion is accelerated when the temperature is above T_g because of the increase in chain mobility. As the temperature increases, the water exerts more and more pressure on the specimen. (iii) When the temperature reaches T_m , the water will increase the voids size because the matrix can no longer sustain the pressure induced by the water vapor, which leads to an increase in the specimen thickness. (iv) Voids start to merge and create channels between the plies enabling the water to diffuse more easily. (v) The internal void pressure decreases and the thickness decreases again [45]. As also explained in [45], it is possible to reduce deconsolidation due to water by drying the specimen before the

consolidation step. Drying CF/PEEK laminates at 250 °C for 3 hours can prevent from such deconsolidation [45].

Air trapped in the composite has the same effect as moisture on the deconsolidation behavior of laminates [14,69,132]. Swamy *et al.* [69] detail the two phenomena responsible for the volatiles evacuation during consolidation: first the gases diffuse through the composite and then are removed through evacuation channels. Hence, a denser laminate will lead to diffusion through the entire composite thickness, which can take a time higher than the consolidation one. For well pre-consolidated AFP laminates, drying before consolidation may then be a necessary step to avoid possible deconsolidation. The authors therefore insist on the beneficial role of gaps induced during AFP to enable “in-plane air evacuation” during the next processing step, but adding these interlayer gaps will affect consolidation, especially for short-time processes.

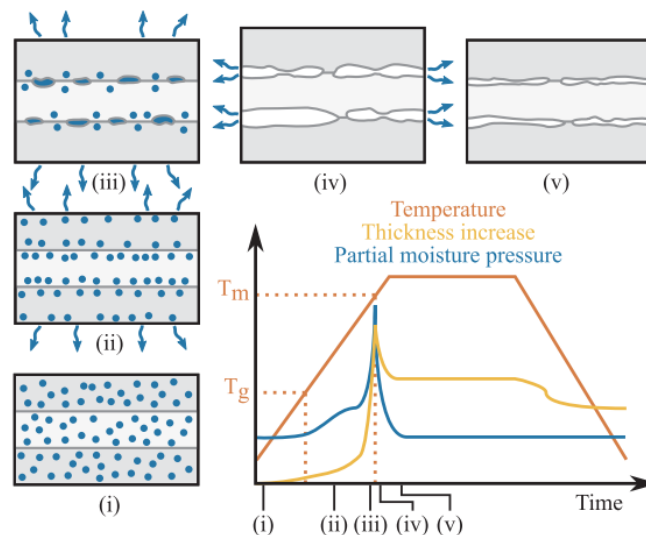


Figure I-14 : Schematic representation of the deconsolidation phenomenon due to moisture expansion
(Reprinted from Slange *et al.* [45], ©2018 with permission from Elsevier)

To evaluate the pre-consolidation quality of a laminate, Slange *et al.* [133,134] proposed to measure the thermal gradient between the surface (continuous lines in Figure I-15) and the middle of the sample (dash lines in Figure I-15). For example, this gradient is way more important for the USSW (UltraSonic Spot Welding) pre-consolidated laminates (more than 50°C of difference between the surface and the middle of the laminate) than for those pre-consolidated by press or AFP, showing the weak inter-laminar bonds created during USSW compared to the two other methods.

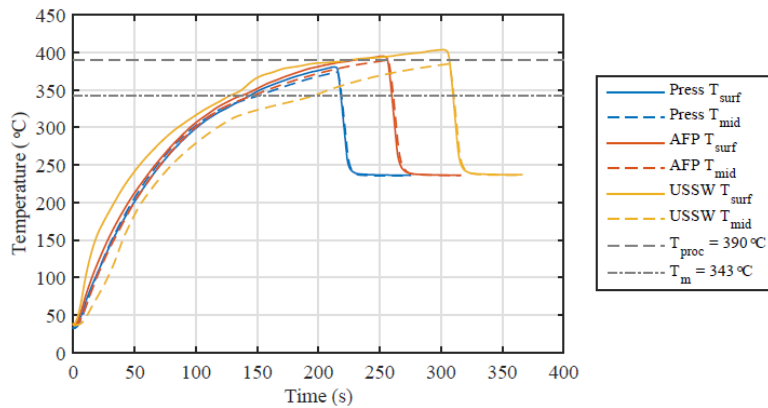


Figure I-15 : Measured temperatures of the surface and the mid-plane of CF/PEEK laminates during stamp forming for different pre-consolidation methods (Reprinted from Slange [134], ©2019, University of Twente)

III.2.2. Optimization of the prepreg ATP lay-up process

First, note that optimizing the ATP lay-up process is obviously much more critical for “in-situ” consolidation than for press, autoclave or even VBO consolidation.

The relevant parameters involved in ATP process have been reviewed by Khaled *et al.* [16]. Khan *et al.* [50] evaluated the degree of bonding of CF/PEEK laminates, manufactured through AFP with different processing parameters (heating cycle, layup velocity, and roller pressure), through Interlaminar Shear Strength (ILSS) measurements. This adapted 3-point bending test characterizes the resistance to interply shear.

High heating and cooling rates as well as short-term pressure make it challenging to obtain a well pre-consolidated laminate [55,62,135]. A good control on the temperature must be reached: low temperatures will lead to high viscosities that will prevent void content reduction and consolidation at the interfaces, and high temperatures may induce thermal degradation of the composite, as CF/PEEK tapes can reach temperatures above 500°C [64,73,76,77,82]. The temperature at the nip point (see Figure I-4) then needs to be precisely monitored during the ATP process, which is complicated to achieve. For hot gas torch heating, only the temperature of the heat source can be monitored precisely, which will induce differences between the temperature of the tape being deposited and the one of the already stacked tapes [16,70]. For laser heating, due to the curvature of the tape and the roll (see Figure I-4), a thermal gradient takes place between the locally heated zone and the nip point, known as the shadowing effect [76] (see Figure I-4). It can also be mentioned that the width of the

incoming tapes and/or the diameter of the heating source hampers the control of the temperature. One then needs to place adequately (both in terms of angle and distance) the heat source and impose a temperature sufficient to consolidate at the nip point without degrading the material [18].

The roller pressure is another ATP fundamental parameter. As stated in [50], increasing the roller pressure enhances voids reduction and leads to a larger contact area between the roller and the top layer for consolidation. It is proposed to use a large roller to dissipate enough energy from the plies such that, after the pass of the roller, the temperature of the top ply decreases rapidly below T_g , thus avoiding deconsolidation. However, applying a high pressure while using a large roller demands a high force delivered by the head, which might be challenging. This is all the more true that according to Celik *et al.* [73], the relation between compaction pressure and compaction force is not linear because of the deformation of the roller. Schledjewski *et al.* [58] suggest the use of an adaptative roller, *i.e.* capable of moving in the plan of the stacked tapes while increasing the roller pressure, in order to provide a homogeneous pressure and correct the potential misalignment between the tool (see Figure I-4) and the roller. Even if an increase in the roller pressure supposes a better bonding strength at the ply interface, Qureshi *et al.* [59] did not evidence a correlation between ILSS and compaction pressure for CF/PEEK composites, maybe due to the fact that the pressure used was already sufficient to provide good intimate contact.

Heating rate, and even more, cooling rate will also influence the bonding quality of the laminate. In general the AFP cooling rate is very high (up to 300 °C/s [16]) leading to a nearly glassy matrix, even for rapid crystallization rates evidenced for PEKK [35] and PEEK [136]. Such rapid cooling rates can increase residual stresses within the plies [137], which can lead to delamination or matrix cracking in the next processing steps. Khaled *et al.* [16] then suggest that slowing the cooling can lead to an increase in the composite crystallinity [121] and hence a higher strength at the ply interface. The cooling rate can be lowered by increasing the tool temperature. However, one has to keep in mind that the remaining porosities may be another cause for poor mechanical properties. Chen *et al.* [121] concluded that the ILSS and compression strength of CF/polyphenylene sulfide (PPS) composites depend much more on void content and porosity distribution and dispersion than on crystallinity.

Layup velocity (or depositing head velocity) is the speed of the plies' placement during AFP process. It can highly influence the pre-consolidation quality of the laminate by affecting the cooling rate. Khan *et al.* [50] explain that low velocities (3 m/min) leads to good bonding strengths because longer time exposures improve the polymer healing. Stokes-Griffin *et al.* [76] show that at lower placement rates, CF/PEEK composites exhibit better fiber-matrix adhesion but a more brittle behavior because of higher

crystallinity achieved. In another study [77], the same authors evidenced that at high layup velocities, the specimen is under the consolidation zone for a time below the one required for crystallization. Hence, the polymer is in glassy state during the development of inter-laminar bonds, enabling the autohesion to occur below T_m on the next processing steps. Of course, a balance between layup velocity and productivity has to be reached.

The number of passes of the roller on the tapes for the AFP process is also playing a role on the final consolidation quality of the composite. Increasing the number of passes increases the intimate contact and lead to a lower inter-laminar void content (and thus a better pre-consolidated laminate) [16,72]. The effect of the number of passes on ILSS has not been clearly evidenced yet: Khan *et al.* [50] found for example that ILSS increases from 81 to 88 MPa after 3 repasses on CF/PEEK composites. However, in a study by Mantell *et al.* also on CF/PEEK [52], ILSS does not significantly increase with the number of passes despite an improvement of the degree of intimate contact. Similar results were also obtained by Chanteli *et al.* [70]. Repassing also affects the surface finish of the laminate. Chanteli *et al.* [70] measured a lower surface roughness (R_a) along the fibers on CF/PEEK composites with two passes (from 4.9 μm to 2 μm). Shadmehri *et al.* [63] describes an even greater decrease of R_a (from 40 μm to 6 μm and from 19 μm to 2.6 μm , respectively in the directions transverse and parallel to the fibers) for similar conditions and composites. Tierney *et al.* [122,138] also suggest to increase the number of passes as well as the layup velocity so that voids are more easily reduced and locked at temperatures just above T_g . It shall also be mentioned that during AFP, the first incoming tapes are heated above T_m and then cooled several times as the subsequent plies are placed, enabling more time for intimate contact and healing than the last ones. Disparities in terms of consolidation level can then be observed within the composite thickness [18,138]. Hence, it is recommended to apply few repasses, at least on the last plies, to decrease the whole void content of the laminate [63,70,72]. These repasses may also have an effect on the crystallinity, which is still debated in the literature. While Comer *et al.* [55] mention an increase in crystallinity with increasing number of repasses, Chanteli *et al.* [70] do not observe any effect. Finally, Shadmehri *et al.* [63] showed a decrease from 30% to 24% in the degree of crystallinity after two repasses also on CF/PEEK.

To conclude, one should mention that too many passes may degrade thermally the matrix [50]. An optimized number of passes shall then be sought for and consider the composite thickness.

Note that several heat source parameters also need optimization to improve the final consolidation of the composite. They have been reviewed in detail by Khaled *et al.* [16] and will not be discussed further on in this review.

III.2.3. Optimization of the consolidation process

Consolidation of the laminate is the final step to obtain a void-free composite. It is mandatory to optimize the processing parameters involved in this step, which are mainly, pressure, temperature and time. Similar to the prepreg lay-up, the chosen temperature shall enable sufficient flow without degrading the matrix. High pressure will favor the development of intimate contact hence the bonding strength between the plies. The time for consolidation shall be high enough to promote sufficient healing and void reduction as well as a proper evacuation of volatiles (air, water, ...) [139]. Slange *et al.* [123,133] showed that CF/PEEK laminates obtained through AFP followed by stamp forming have lower flexural strengths than those obtained by press or autoclave despite the higher pressure applied, because the fast consolidation through stamp forming does not enable the matrix to crystallize as well as with longer processes.

The optimized parameters for autoclave or press consolidation are now relatively well-known [140] but since an interest for out-of-autoclave processes is emerging, the following paragraph will deal specifically with VBO. Saffar *et al.* [57,68] developed two VBO processes for CF/PEKK composites, one in an oven and one using a heating plate. For the heating plate configuration, a heterogeneous distribution of the heat through the sample thickness has been measured, as well as an important variation of the final composite thickness due to a difference of pressure homogeneity along the surface of the laminate. Typically, the laminate is thinner (*i.e.* better consolidated) near the pump evacuation hole than at the opposite side. Concerning the oven system, the temperature applied on the laminate is relatively well distributed [57,68]. They also concluded that a pressure at least equal to 800 mbar is necessary to prevent the laminate from deconsolidation and get a dense component with ILSS values close to those obtained by press. This pressure must be maintained at the required value during all the consolidation cycle, which is possible by maintaining a high level of vacuum under the bag [125]. A similar trend has been observed by Levy *et al.* [141] for complex molds in OOA systems under oven: a deviation of the laminate thickness happens at the corner because of a heterogeneous pressure distribution linked to the geometry of the mold. This leads to an increase of the porosity as well as areas rich either in fibers or in resin at the corner. Centea *et al.* [125] also headline the difficulty of maintaining a homogeneous pressure when the size of the laminate increases.

As mentioned before, AFP "in-situ" consolidation is the most promising technique to achieve high-productivity, and thus has been the subject of recent research [15,18,58,59]. The optimization of the heat source parameters, roller pressure, temperature, layup velocity developed in the previous section, are obviously needed as well to improve "in-situ" consolidation.

One of the main issues is the very short time dedicated to the healing process. Indeed, a high pressure and a smooth tape will decrease the intimate contact time but, as mentioned before, the time to achieve complete healing is constant for a given resin and higher than the one spent above T_m during AFP under typical conditions (less than 1 s [77]). A higher number of passes may lead to an improvement of healing but will increase the processing time.

A second consequence of this short processing time is the fact that it will lead to low degrees of crystallinity, hence lower mechanical properties for the composite. To solve this, Schiel *et al.* [61] propose to anneal afterwards the obtained laminate at a temperature above T_g . Alternatively, increasing the tool temperature leads to lower cooling rates and higher degree of crystallinity as well.

Another issue for “in-situ” consolidation is fiber stress-release. During the pre-impregnation step, the elastic energy of the fiber network is stored in the composite under the form of residual stresses because of a difference of thermal expansion coefficients between fibers and matrix [18,142]. The release of these stresses is called de-compaction of fiber reinforcement [49]. Slange *et al.* [45] claim that the time above T_m during AFP is too short to let fibers release their accumulated stress, which may be an issue for “in-situ” consolidation and subsequent welding of parts.

Degradation during “in-situ” consolidation has been reviewed by Martin *et al.* [18]. The temperature at the tape level can reach values above 500°C, even though for very short times [143]. Bayerl *et al.* [144] showed that CF/PEEK composites start to degrade after only 100 ms of heat exposure for laser powers above 100W. Hence, increasing the number of passes or decreasing the layup velocity may lead to degradation.

Finally, defects are induced when steering tapes during AFP process, due to the roller imperfections. For straight steered tapes, gaps and overlaps are mainly generated [86,120,145,146], preventing from “in-situ” consolidation. Gaps create a local reduction in the laminate thickness whereas overlaps locally increase it. These defects lead to a decrease in the tensile strength [147] and in the compressive strength [147,148]. For L-shaped laminates, overlaps may have a positive effect as the local excess material counteracts the thickness reduction at the angles [149]. For curved steered tapes, the radius of curvature plays an important role on the final properties of the laminate. Recent studies on CF/PEEK composites show that lowering the steering radius increases defects such as fiber folding / wrinkling [150] as well as the thickness of the laminate at the expense of its width [150,151]. Rajasekaran *et al.* [151] also showed that decreasing the steering radius below 400 mm decreases the lap shear strength (LSS) from 21 MPa to 15 MPa, far below the LSS of autoclave processed samples (49 MPa). An

additional processing step, as suggested by Kermani *et al.* [120] is then often necessary to fill these gaps [86] and obtain a well-consolidated composite.

To conclude, if “In-situ” consolidation directly after AFP seems to be the future solution in terms of productivity, the seemingly contradictory issues discussed above limit its current use and the need for OOA consolidation.

As a final note, additive manufacturing is also currently developed for CF/PAEK composites, especially to achieve complex geometries, and has been recently reviewed by Struzziero *et al.* [152].

Conclusion

Consolidation of CF/PAEK composites, especially with out-of-autoclave and “in-situ” processes is still under optimization to answer totally the current industrial needs, especially in the aerospace sector. This review gives an insight of the physical and physicochemical phenomena involved during consolidation, with a special focus on the rheology of CFRTP. The flowing under compression of such multiphase materials containing multiple layers, continuous fibers and a highly-viscous matrix is extremely complex. Different mechanisms, from the micro to the macro-scale, are coupled or dominate at different timescales. In particular, a proper experimental characterization and/or modeling of the viscosity of such composites is still needed, and should consider fiber locking, flow anisotropy and possible slip at the interface.

To increase the quality of such composites, several suggestions can be explored in future research, including tapes with low roughness, a good fiber/matrix distribution, a low initial void content and resin-rich regions at the surface. A well-defined drying process will also help to avoid deconsolidation due to thermal expansion of dissolved moisture and other volatiles during the consolidation cycle. Optimization of several lay-up or consolidation parameters is still lacking and probably requires a more systematic design of experiments which could benefit from efficient simulation tools [153].

Solving the paradoxes of “in-situ” consolidation, where short consolidation times must lead to high-quality composites, will certainly be the objective of many collaborations between industrial and academic partners to come.

Acknowledgement

This work was conducted under the framework of HAICoPAS, a PSPC project (projet de recherche et développement structurant pour la compétitivité) and of the Industrial Chair Arkema (Arkema/ CNRS-ENSAM-Cnam). BPI France is acknowledged for funding the PhD work of R. Arquier (project number: PSPC.AAP-7.0_HAICoPAS). The authors finally thank Arkema, Hexcel, and more specifically Lucien Fiore, Stéphanie Lambour, Nicolas Cadorin, Mayeul Ducrot, Michel Glotin, Henri-Alexandre Cayzac, Jérôme Pascal, Yves Deyrail and Sylvie Tencé-Girault for fruitful discussions. Bruno Fayolle and Gwladys Lesimple, from the PIMM laboratory, are also acknowledged.

Nomenclature (in alphabetical order):

AFP: Automatic Fiber Placement

ATL: Automatic Tape Laying

ATP: Automated Tape Placement

b and e : Width and Thickness of the sample (m)

CF: Carbon Fibers

CFRTP: Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic

CY: Cytac

D_{IC} : Degree of Intimate Contact

E : Young's modulus (MPa)

F : Force applied (N)

G_{IC} : Mode I Interlaminar fracture toughness (J/m²)

G'_L and G''_L : Storage and Loss Moduli along the fibers respectively (Pa)

G'_T and G''_T : Storage and Loss Moduli in the transverse direction of the fibers respectively (Pa)

GF/PP: Glass Fiber / Polypropylene

h , h_0 : Half distance and half initial distance between plates respectively (m)

\dot{h} : Squeeze rate (m/s)

HGT: Hot gas torch

l_0 : Initial half-length of the specimen (m)

I_L and I_T : Longitudinal and Transverse second moment of area respectively (m⁴)

ILSS: InterLaminar Shear Strength (MPa)

L_0 and L : Initial length and length of the specimen respectively (m)

LSS: Lap Shear Strength (MPa)

m and n : Coefficients of the power-law viscosity model (m in Pa.s ^{n} and n without unit)

M and M_0 : Torque and amplitude of the torque respectively

OOA: Out-Of-Autoclave

PAEK: Polyaryletherketone

PEEK: Polyetheretherketone

PEI: Polyetherimide

PEKK: Polyetherketoneketone

PPS: PolyPhenylene Sulfide

R : Radius of the plates (m)
 t : Time (s)
 T_g : Glass transition Temperature ($^{\circ}\text{C}$ or K)
 T_m : Melting Temperature ($^{\circ}\text{C}$ or K)
TC: TenCate
T/I: Terephthaloyl and Isophthaloyl ratio
UD: UniDirectional
US: Ultrasonic
USSW: UltraSonic Spot Welding
VBO: Vacuum Bagging Only
 W_0 : Initial half width of the specimen (m)
 W : Width of the specimen (m)
 γ_L : Shear along the fibers
 γ_T : Shear transverse to the fibers
 $\dot{\gamma}$: Shear rate (s^{-1})
 δ : Phase angle
 Δ : Correction factor (m)
 η : Viscosity (Pa.s)
 η_T and η_{TO} : Transverse and Apparent transverse viscosity (Pa.s)
 Θ : Amplitude of the twist angle
 λ : relaxation time (s)
 σ_y : Yield stress (MPa)
 ω : Angular frequency (rad/s)

Data Availability Statement:

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time due to legal or ethical reasons.

References:

- [1] Zhang HY, Yuan LL, Hong WJ, Yang SY. Improved Melt Processabilities of Thermosetting Polyimide Matrix Resins for High Temperature Carbon Fiber Composite Applications. *Polymers (Basel)* 2022;14:965. <https://doi.org/10.3390/polym14050965>.
- [2] Bulgakov BA, Sulimov A V., Babkin A V., Afanasiev D V., Solopchenko A V., Afanaseva ES, et al. Flame-retardant carbon fiber reinforced phthalonitrile composite for high-temperature applications obtained by resin transfer molding. *Mendeleev Commun* 2017;27:257–9. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.013>.
- [3] Da Silva LFM, Adams RD, Gibbs M. Manufacture of adhesive joints and bulk specimens with high-temperature adhesives. *Int J Adhes Adhes* 2004;24:69–83. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(03\)00101-5](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00101-5).
- [4] Thunga M, Larson K, Lio W, Weerasekera T, Akinc M, Kessler MR. Low viscosity cyanate ester resin for the injection repair of hole-edge delaminations in bismaleimide/carbon fiber composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;52:31–7. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.05.001>.

- [5] Kung HK. Effects of surface roughness on high-temperature oxidation of carbon-fiber-reinforced polyimide composites. *J Compos Mater* 2005;39:1677–87. <https://doi.org/10.1177/0021998305051801>.
- [6] El-Dessouky HM, Lawrence CA. Ultra-lightweight carbon fibre/thermoplastic composite material using spread tow technology. *Compos Part B Eng* 2013;50:91–7. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.01.026>.
- [7] Clyne TW, Hull D. An Introduction to Composite Materials. Second Edi. In: Cambridge Solid State Science Series; 2019.
- [8] Vaidya UK, Chawla KK. Processing of fibre reinforced thermoplastic composites. *Int Mater Rev* 2008;53:185–218. <https://doi.org/10.1179/174328008X325223>.
- [9] Choupin T, Fayolle B, Régnier G, Paris C, Cinquin J, Brulé B. Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer. *Polymer (Guildf)* 2017;111:73–82. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.033>.
- [10] McCool R, Murphy A, Wilson R, Jiang Z, Price M, Butterfield J, et al. Thermoforming carbon fibre-reinforced thermoplastic composites. *Proc Inst Mech Eng Part L J Mater Des Appl* 2012;226:91–102. <https://doi.org/10.1177/1464420712437318>.
- [11] Choupin T, Fayolle B, Régnier G, Paris C, Cinquin J. A more reliable DSC-based methodology to study crystallization kinetics : Application to poly (ether ketone ketone) (PEKK) copolymers. *Polymer (Guildf)* 2019;155:109–15. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.060>.
- [12] Veazey D, Hsu T, Gomez ED. Next generation high-performance carbon fiber thermoplastic composites based on polyaryletherketones. *J Appl Polym Sci* 2017;134:19–21. <https://doi.org/10.1002/app.44441>.
- [13] Van Hoa S, Duc Hoang M, Simpson J. Manufacturing procedure to make flat thermoplastic composite laminates by automated fibre placement and their mechanical properties. *J Thermoplast Compos Mater* 2017;30:1693–712. <https://doi.org/10.1177/0892705716662516>.
- [14] Zhang D. Void consolidation of thermoplastic composites via non-autoclave processing. PhD Thesis. University of Delaware, Newark, USA, 2017.
- [15] Boon Y Di, Joshi SC, Bhudolia SK. Review: Filament winding and automated fiber placement with in situ consolidation for fiber reinforced thermoplastic polymer composites. *Polymers (Basel)* 2021;13:1951. <https://doi.org/10.3390/polym13121951>.
- [16] Khaled Y, Mehdi H. Processing of thermoplastic matrix composites through automated fiber placement and tape laying methods : A review. *J Thermoplast Compos Mater* 2017:1–50. <https://doi.org/10.1177/0892705717738305>.
- [17] Pérez-Martín H, Mackenzie P, Baidak A, Ó Brádaigh CM, Ray D. Crystallinity studies of PEKK and carbon fibre/PEKK composites: A review. *Compos Part B Eng* 2021;223. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109127>.
- [18] Martin I, Saenz Del Castillo D, Fernandez A, Güemes A. Advanced thermoplastic composite manufacturing by in-situ consolidation: A review. *J Compos Sci* 2020;4:1–36. <https://doi.org/10.3390/jcs4040149>.
- [19] Struzziero G, Teuwen JJ., Skordos A. Numerical optimisation of thermoset composites manufacturing process: A review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;124. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105499>.

- [20] Wang J, Ge X, Liu Y, Qi Z, Li L, Sun S, et al. A review on theoretical modelling for shearing viscosities of continuous fibre-reinforced polymer composites. *Rheol Acta* 2019;58:321–31. <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01151-1>.
- [21] Díez-Pascual AM, Naffakh M, Marco C, Ellis G, Gómez-Fatou MA. High-performance nanocomposites based on polyetherketones. *Prog Mater Sci* 2012;57:1106–90. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.003>.
- [22] Choupin T, Debertrand L, Fayolle B, Régnier G, Paris C, Cinquin J, et al. Influence of thermal history on the mechanical properties of poly(ether ketone ketone) copolymers. *Polym Cryst* 2019;2:1–8. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10086>.
- [23] Arkema. Kepstan PEKK®. Tech Data Sheet 2018.
- [24] Quiroga Cortés L, Caussé N, Dantras E, Lonjon A, Lacabanne C. Morphology and dynamical mechanical properties of poly ether ketone ketone (PEKK) with meta phenyl links. *J Appl Polym Sci* 2016;133:1–10. <https://doi.org/10.1002/app.43396>.
- [25] Talbott MF, Springer GS, Berglund LA. The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK. *J Compos Mater* 1987;21:1056–81. <https://doi.org/10.1177/002199838702101104>.
- [26] Minus ML, Kumar S. The processing, properties, and structure of carbon fibers. *Jom* 2005;57:52–8. <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0217-8>.
- [27] Wang K, Pei S, Li Y, Li J, Zeng D, Su X, et al. In-situ 3D fracture propagation of short carbon fiber reinforced polymer composites. *Compos Sci Technol* 2019;182:107788. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107788>.
- [28] Zhang Q, Zhang J, Wu L. Impact and energy absorption of long fiber-reinforced thermoplastic based on two-phase modeling and experiments. *Int J Impact Eng* 2018;122:374–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2018.09.003>.
- [29] Rolland H, Saintier N, Robert G. Damage mechanisms in short glass fibre reinforced thermoplastic during in situ microtomography tensile tests. *Compos Part B Eng* 2016;90:365–77. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.12.021>.
- [30] Deborah D, Chung L. Carbon Fiber Composites. 1st ed. In: Elsevier. Butterworth-Heinemann; 1994.
- [31] Vinodhini J, Sudheendra K. Influence of argon plasma treatment on carbon fibre reinforced high performance thermoplastic composite. *High Perform Polym* 2021;33:285–94. <https://doi.org/10.1177/0954008320957062>.
- [32] Wu B, Zheng G. Synergistic modification of carbon fiber by electrochemical oxidation and sizing treatment and its effect on the mechanical properties of carbon fiber reinforced composites. *J Appl Polym Sci* 2019;48028:1–10. <https://doi.org/10.1002/app.48028>.
- [33] Giraud I, Franceschi-Messant S, Perez E, Lacabanne C, Dantras E. Preparation of aqueous dispersion of thermoplastic sizing agent for carbon fiber by emulsion/solvent evaporation. *Appl Surf Sci* 2013;266:94–9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.098>.
- [34] Hsiao BS, Chang IY, Sauert BB. Isothermal crystallization kinetics of poly (ether ketone ketone) and its carbon-fibre-reinforced composites. *Polymer (Guildf)* 1991;32. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90111-U](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90111-U).
- [35] Choupin T. Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their

- processing parameters. PhD Thesis, Ecole Nationale des Supérieure des Arts et Métiers, Paris, 2017.
- [36] Ho KKC, Shamsuddin S, Riaz S, Lamorinere S, Tran MQ, Javaid A, et al. Wet impregnation as route to unidirectional carbon fibre reinforced thermoplastic composites manufacturing. *Plast Rubber Compos* 2011;40:100–7. <https://doi.org/10.1179/174328911X12988622801098>.
- [37] Connor M. Consolidation mechanisms and interfacial phenomena in thermoplastic powder impregnated composites. PhD Thesis. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1995.
- [38] Kawabe K. New Spreading technology for carbon fiber tow and its application to composite materials. *Fiber* 2008;64(8):262–7. https://doi.org/10.2115/fiber.64.P_262.
- [39] Kawabe K, Matsuo T, Z-I M. Next technology for opening various reinforcing fiber tows. *J Soc Mater Sci Japan* 1998;47(7):727–34. <https://doi.org/10.2472/jsms.47.727>.
- [40] Quintana Casanovas J, Costa J, Mayugo JA, Galan Llongueras A. Fabrication of hybrid thin ply tapes. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2018;406. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/406/1/012067>.
- [41] Arteiro A, Furtado C, Catalanotti G, Linde P, Camanho PP. Thin-ply polymer composite materials: A review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2020;132. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105777>.
- [42] Lukaszewicz DHA, Ward C, Potter KD. The engineering aspects of automated prepreg layup : History , present and future. *Compos Part B* 2012;43:997–1009. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.12.003>.
- [43] Yassin K, Hojjati M. Processing of thermoplastic matrix composites through automated fiber placement and tape laying methods: A review. *J Thermoplast Compos Mater* 2018;31:1676–725. <https://doi.org/10.1177/0892705717738305>.
- [44] Rizzolo RH, Walczyk DF. Ultrasonic consolidation of thermoplastic composite prepreg for automated fiber placement. *J Thermoplast Compos Mater* 2015:1–18. <https://doi.org/10.1177/0892705714565705>.
- [45] Slange TK, Warnet LL, Groupe WJB, Akkerman R. Deconsolidation of C/PEEK blanks: on the role of prepreg, blank manufacturing method and conditioning. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2018;113:189–99. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.06.034>.
- [46] Selles N, Saintier N, Laiarinandrasana L. Voiding mechanisms in semi-crystalline polyamide 6 during creep tests assessed by damage based constitutive relationships and finite elements calculations. *Int J Plast* 2016;86:112–27. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2016.08.004>.
- [47] Laiarinandrasana L, Morgeneyer TF, Proudhon H, N'Guyen F, Maire E. Effect of multiaxial stress state on morphology and spatial distribution of voids in deformed semicrystalline polymer assessed by X-ray tomography. *Macromolecules* 2012;45:4658–68. <https://doi.org/10.1021/ma3005247>.
- [48] Landry B, Hubert P. Experimental study of defect formation during processing of randomly-oriented strand carbon/PEEK composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;77:301–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.020>.
- [49] Ye L, Lu M, Mai Y-W. Thermal de-consolidation of thermoplastic matrix composites—I. Growth of voids. *Compos Sci Technol* 2002;62:2121–30. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00144-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00144-6).

- [50] Khan MA, Mitschang P, Schledjewski R. Identification of some optimal parameters to achieve higher laminate quality through tape placement process. *Adv Polym Technol* 2010;29:98–111. <https://doi.org/10.1002/adv.20177>.
- [51] Manson JE, Schneider TL, Seferis JC. Press-Forming of Continuous-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites. *Polym Compos* 1990;11. <https://doi.org/10.1002/pc.750110207>.
- [52] Mantell SC, Qiuling W, Springer GS. Processing Thermoplastic Composites in a Press and by Tape Laying—Experimental Results. *J Compos Mater* 1992;26:2378–401. <https://doi.org/10.1177/002199839202601603>.
- [53] Lystrap A, Andersen TL. Autoclave consolidation of fibre composites with a high temperature thermoplastic matrix. *J Mater Process Technol* 1998;300:80–5. [https://doi.org/10.1016/s0924-0136\(97\)00398-1](https://doi.org/10.1016/s0924-0136(97)00398-1).
- [54] Manson JAE, Seferis JC. Autoclave Processing of PEEK/Carbon Fiber Composites. *J Thermoplast Compos Mater* 1989;2:34–49. <https://doi.org/10.1177/089270578900200103>.
- [55] Comer AJ, Ray D, Obande WO, Jones D, Lyons J, Rosca I, et al. Mechanical characterisation of carbon fibre-PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and autoclave. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;69:10–20. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.10.003>.
- [56] Saffar F, Sonnenfeld C, Beauchêne P, Park CH. Influence of process parameters on the quality of carbon/PEKK laminates manufactured by out-of-autoclave consolidation. *ECCM 2018 - 18th Eur. Conf. Compos. Mater., Athens, Greece: 2018*, p. 24–8.
- [57] Saffar F. Etude de la consolidation interpli de stratifiés thermoplastiques PEKK / fibres de carbone en conditions de basse pression. PhD Thesis. Ecole Nationale Supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2020.
- [58] Schledjewski R. Thermoplastic tape placement process - In situ consolidation is reachable. *Plast Rubber Compos* 2009;38:379–86. <https://doi.org/10.1179/146580109X12540995045804>.
- [59] Qureshi Z, Swait T, Scaife R, El-Dessouky HM. In situ consolidation of thermoplastic prepreg tape using automated tape placement technology: Potential and possibilities. *Compos Part B Eng* 2014;66:255–67. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.05.025>.
- [60] Hoang V, Kwon B, Sung J, Choe H, Oh S, Lee S, et al. Postprocessing mechanical properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic composites. *J Thermoplast Compos Mater* 2020:1–16. <https://doi.org/10.1177/0892705720945376>.
- [61] Schiel I, Raps L, Chadwick AR, Schmidt I, Simone M, Nowotny S. An investigation of in-situ AFP process parameters using CF/LM-PAEK. *Adv Manuf Polym Compos Sci* 2020;6:191–7. <https://doi.org/10.1080/20550340.2020.1826772>.
- [62] Ray D, Comer AJ, Lyons J, Obande W, Jones D, Higgins RMO, et al. Fracture toughness of carbon fiber/polyether ether ketone composites manufactured by autoclave and laser-assisted automated tape placement. *J Appl Polym Sci* 2015;132:1–10. <https://doi.org/10.1002/app.41643>.
- [63] Shadmehri F, Hoa S V., Fortin-Simpson J, Ghayoor H. Effect of in situ treatment on the quality of flat thermoplastic composite plates made by automated fiber placement (AFP). *Adv Manuf Polym Compos Sci* 2018;4:41–7. <https://doi.org/10.1080/20550340.2018.1444535>.
- [64] Avenet J, Levy A, Bailleul J, Le Corre S, Delmas J. Adhesion of high performance thermoplastic composites : Development of a bench and procedure for kinetics identification. *Compos - Part*

- A Appl Sci Manuf 2020;138. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106054>.
- [65] Mahat KB, Alarifi I, Alharbi A, Asmatulu R. Effects of UV Light on Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced PPS Thermoplastic Composites. *Macromol Symp* 2016;365:157–68. <https://doi.org/10.1002/masy.201650015>.
- [66] Saenz-Castillo D, Martín MI, García-Martínez V, Ramesh A, Battley M, Güemes A. A comparison of mechanical properties and X-ray tomography analysis of different out-of-autoclave manufactured thermoplastic composites. *J Reinf Plast Compos* 2020;39:703–20. <https://doi.org/10.1177/0731684420924081>.
- [67] Zhang D, Heider D, Gillespie JW. Void reduction of high-performance thermoplastic composites via oven vacuum bag processing. *J Compos Mater* 2017;51:4219–30. <https://doi.org/10.1177/0021998317700700>.
- [68] Saffar F, Sonnenfeld C, Beauchêne P, Park CH. In-situ Monitoring of the Out-Of-Autoclave Consolidation of Carbon / Poly-Ether-Ketone-Ketone Prepreg Laminate. *Front Mater* 2020;7:1–12. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00195>.
- [69] Swamy JN, Wijskamp S, Groupe WJB, Akkerman R. Out of Autoclave Consolidation of Fiber Placed Thermoplastic Composite Structures 2020:13–5. <https://doi.org/10.13140/2.1.2632.5289>.
- [70] Chanteli A, Kumar A, Peeters D, Higgins RMO, Weaver PM. Influence of repass treatment on carbon fibre-reinforced PEEK composites manufactured using laser-assisted automatic tape placement. *Compos Struct* 2021;248:112539. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112539>.
- [71] Risteska S, Petkoska AT, Samak S, Drienovsky M. Annealing Effects on the Crystallinity of Carbon Fiber-Reinforced Polyetheretherketone and Polyohenylene Laminate Composites Manufactured by Laser Automatic Tape Placement 2020;26:308–16. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.26.3.21489>.
- [72] Khan MA, Mitschang P, GmbH V, Geb E. Tracing the Void Content Development and Identification of its Effecting Parameters During. *Polym Polym Compos* 2010;18:1–15. <https://doi.org/10.1177/096739111001800101>.
- [73] Çelik O, Teuwen JJE. Effects of Process Parameters on Intimate Contact Development in Laser Assisted Fiber Placement. *Proc. 4th Autom. Compos. Manuf.*, Montreal, Canada: 2019.
- [74] Yang F, Pitchumani R. Healing of thermoplastic polymers at an interface under nonisothermal conditions. *Macromolecules* 2002;35:3213–24. <https://doi.org/10.1021/ma010858o>.
- [75] Ageorges C, Ye L, Hou M. Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites: A review. *Compos - Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:839–57. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00166-4).
- [76] Stokes-Griffin CM, Compston P. The effect of processing temperature and placement rate on the short beam strength of carbon fibre-PEEK manufactured using a laser tape placement process. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;78:274–83. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.008>.
- [77] Stokes-Griffin CM, Compston P. Investigation of sub-melt temperature bonding of carbon-fibre/PEEK in an automated laser tape placement process. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016;84:17–25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.12.019>.
- [78] Ageorges C, Ye L, Mai YW, Hou M. Characteristics of resistance welding of lap shear coupons.

- Part II. Consolidation. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1998;29:911–9. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00023-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00023-2).
- [79] Yang F, Pitchumani R. A fractal Cantor set based description of interlaminar contact evolution during thermoplastic composites processing. *J Mater Sci* 2001;36:4661–71. <https://doi.org/10.1023/A:1017950215945>.
- [80] Butler CA, Mccullough RL, Pitchumani R, Gillespie JW. An Analysis of Mechanisms Governing Fusion Bonding of Thermoplastic Composites. *J Thermoplast Compos Mater* 1998;11:338–63. <https://doi.org/10.1177/089270579801100404>.
- [81] Çelik O, Peeters D, Dransfeld C, Teuwen J. Intimate contact development during laser assisted fiber placement: Microstructure and effect of process parameters. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2020;134:105888. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105888>.
- [82] Levy A, Le Corre S, Fernandez Villegas I. Modeling of the heating phenomena in ultrasonic welding of thermoplastic composites with flat energy directors. *J Mater Process Technol* 2014;214:1361–71. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.02.009>.
- [83] Thomasset J, Carreau PJ, Sanschagrín B, Ausias G. Rheological properties of long glass fiber filled polypropylene. *J Nonnewton Fluid Mech* 2005;125:25–34. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2004.09.004>.
- [84] Advani SG, Creasy TS. Rheology of long discontinuous fiber thermoplastic composites. *Rheol Ser* 1999;8:843–92. [https://doi.org/10.1016/S0169-3107\(99\)80010-0](https://doi.org/10.1016/S0169-3107(99)80010-0).
- [85] Advani SG, Creasy TS, Shuler SF. Chapter 8 Rheology of long fiber-reinforced composites in sheetforming. In: Bhattacharyya D, editor. *Compos. Sheet Form.*, vol. 11, Composite Materials Series, Elsevier; 1997, p. 323–69. [https://doi.org/10.1016/S0927-0108\(97\)80010-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0108(97)80010-0).
- [86] Simacek P, Kermani NN, Gargitter V, Advani SG. Role of resin percolation in gap filling mechanisms during the thin ply thermosetting automated tape placement process. *Compos Part A* 2022;152:106677. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106677>.
- [87] Advani SG, Sozer EM, Mishnaevsky Jr L. Process modeling in composites manufacturing. vol. 56. Second Edi. In: CRC Press; 2003.
- [88] Cogswell FN. The Processing Science of Thermoplastic Structural Composites. *Int Polym Process* 1987;1:157–65. <https://doi.org/10.3139/217.870157>.
- [89] Kaprielian P V., O'Neill JM. Shearing flow of highly anisotropic laminated composites. *Composites* 1989;20:43–7. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(89\)90681-2](https://doi.org/10.1016/0010-4361(89)90681-2).
- [90] Haanappel SP, Akkerman R. Shear characterisation of uni-directional fibre reinforced thermoplastic melts by means of torsion. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;56:8–26. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.09.007>.
- [91] Deignan A, Stanley WF, McCarthy MA. Insights into wide variations in carbon fibre/polyetheretherketone rheology data under automated tape placement processing conditions. *J Compos Mater* 2018;52:2213–28. <https://doi.org/10.1177/0021998317740733>.
- [92] Kishore V, Ajinjeru C, Hassen AA, Lindahl J, Kunc V, Duty C. Rheological behavior of neat and carbon fiber-reinforced poly(ether ketone ketone) for extrusion deposition additive manufacturing. *Polym Eng Sci* 2020;60:1066–75. <https://doi.org/10.1002/pen.25362>.
- [93] Goshawk JA, Navez VP, Jones RS. Squeezing flow of continuous fibre-reinforced composites. *J Nonnewton Fluid Mech* 1997;73:327–42. [https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(97\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00049-9).

- [94] Stanley WF, Mallon PJ. Intraply shear characterisation of a fibre reinforced thermoplastic composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2006;37:939–48. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.03.017>.
- [95] Groves DJ. A characterization of shear flow in continuous fibre thermoplastic laminates. *Composites* 1989;20:28–32. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(89\)90678-2](https://doi.org/10.1016/0010-4361(89)90678-2).
- [96] Rogers TG. Rheological characterization of anisotropic materials. *Composites* 1989;20:21–7. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(89\)90677-0](https://doi.org/10.1016/0010-4361(89)90677-0).
- [97] Groves DJ, Stocks DM. Rheology of thermoplastic-carbon fibre composite in the elastic and viscoelastic states. *Compos Manuf* 1991;2:179–84. [https://doi.org/10.1016/0956-7143\(91\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0956-7143(91)90137-6).
- [98] Haanappel SP. Forming of UD fibre reinforced thermoplastics. PhD Thesis. University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2013.
- [99] Groves DJ, Bellamy AM, Stocks DM. Anisotropic rheology of continuous fibre thermoplastic composites. *Composites* 1992;23:75–80. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(92\)90107-6](https://doi.org/10.1016/0010-4361(92)90107-6).
- [100] Deignan A, Figiel, McCarthy MA. Insights into complex rheological behaviour of carbon fibre/PEEK from a novel numerical methodology incorporating fibre friction and melt viscosity. *Compos Struct* 2018;189:614–26. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.01.084>.
- [101] Møller PCF, Rodts S, Michels MAJ, Bonn D. Shear banding and yield stress in soft glassy materials. *Phys Rev E - Stat Nonlinear, Soft Matter Phys* 2008;77:1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.041507>.
- [102] Shuler S., Advani S. Transverse squeeze flow of concentrated aligned fibers in viscous fluids. *J Non Newton Fluid Mech* 1996;65:47–74. [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(96\)01440-1](https://doi.org/10.1016/0377-0257(96)01440-1).
- [103] Thattai parthasarthy KB, Pillay S, Vaidya UK. Rheological characterization of long fiber thermoplastics - Effect of temperature, fiber length and weight fraction. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:1515–23. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.06.009>.
- [104] Stefan J. Versuche über die scheinbare Adhäsion. *Ann Der Phys Und Chemie* 1875;230:316–8. <https://doi.org/10.1002/andp.18752300213>.
- [105] Leider P, Bird R. Squeezing flow between parallel disks. I. Theoretical Analysis. *Ind Eng Chem* 1974;13:336–41. <https://doi.org/abs/10.1021/i160052a007>.
- [106] Scott JR. Theory and application of the parallel-plate plastimeter. *Trans Inst Rubber Ind* 1931;7:169–86.
- [107] Jackson AP, Liu XL, Paton R. Squeeze flow characterisation of thermoplastic polymer. *Compos Struct* 2006;75:179–84. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2006.04.064>.
- [108] Rogers TG. Squeezing flow of fibre-reinforced viscous fluids. *J Eng Math* 1989;23:81–9. <https://doi.org/10.1007/BF00058434>.
- [109] Lin H-R, Advani SG. Processing models and characterization of thermoplastic composite wound parts. *Polym Compos* 1997;18:405–11. <https://doi.org/10.1002/pc.10291>.
- [110] Wang EL, Gutowski TG. Laps and gaps in thermoplastic composites processing. *Compos Manuf* 1991;2:69–78. [https://doi.org/10.1016/0956-7143\(91\)90182-G](https://doi.org/10.1016/0956-7143(91)90182-G).
- [111] McGuinness GB, Ó Brádaigh CM. Characterisation of thermoplastic composite melts in rhombus-shear: The picture-frame experiment. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1998;29:115–

32. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00061-4).
- [112] Barnes JA, Cogswell FN. Transverse flow processes in continuous fibre-reinforced thermoplastic composites. *Composites* 1989;20:38–42. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(89\)90680-0](https://doi.org/10.1016/0010-4361(89)90680-0).
- [113] Picher-Martel G-P, Levy A, Hubert P. Compression molding of Carbon/Polyether ether ketone composites: Squeeze flow behavior of unidirectional and randomly oriented strands. *Polym Compos* 2017;38:1828–37. <https://doi.org/10.1002/pc.23753>.
- [114] Mhetar V, Archer LA. Slip in entangled polymer melts. 1. General Features. *Macromolecules* 1998;31:8607–16. <https://doi.org/10.1021/ma980130g>.
- [115] Mhetar V, Archer LA. Slip in entangled polymer melts. 2. Effect of surface treatment. *Macromolecules* 1998;31:8617–22. <https://doi.org/10.1021/ma980130g>.
- [116] Engmann J, Servais C, Burbidge AS. Squeeze flow theory and applications to rheometry: A review. *J Non Newton Fluid Mech* 2005;132:1–27. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2005.08.007>.
- [117] Hatzikiriakos SG. Progress in Polymer Science Wall slip of molten polymers. *Prog Polym Sci* 2012;37:624–43. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.09.004>.
- [118] Barari B, Simacek P, Yarlagadda S, Crane RM, Advani SG. Prediction of process-induced void formation in anisotropic Fiber-reinforced autoclave composite parts. *Int J Mater Form* 2020;13:143–58. <https://doi.org/10.1007/s12289-019-01477-4>.
- [119] Šimáček P, Advani SG. A continuum approach for consolidation modeling in composites processing. *Compos Sci Technol* 2020;186. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107892>.
- [120] Kermani NN, Gargitter V, Simacek P, Advani SG. Gap filling mechanisms during the thin ply Automated Tape Placement process. *Compos Part A* 2021;147:106454. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106454>.
- [121] Chen J, Fu K, Li Y. Understanding processing parameter effects for carbon fibre reinforced thermoplastic composites manufactured by laser-assisted automated fibre placement (AFP). *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2021;140:106160. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106160>.
- [122] Tierney J, Gillespie JW. Modeling of Heat Transfer and Void Dynamics for the Thermoplastic Composite Tow-placement Process. *J Compos Mater* 2003;37:1745–68. <https://doi.org/10.1177/002199803035188>.
- [123] Slange TK, Groupe WJB, Warnet LL, Wijskamp S, Akkerman R. Towards the combination of automated lay-up and stamp forming for consolidation of tailored composite components. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;119:165–75. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.01.016>.
- [124] Lamontia MA, Gruber MB, Tierney J, Gillespie JW, Jensen B, Cano R. In Situ Thermoplastic ATP Needs Flat Tapes and Tows with Few Voids. 30th Int. SAMPE Eur. Conf., Paris, France: 2009, p. 1–8.
- [125] Centea T, Grunenfelder LK, Nutt SR. A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties , process phenomena , and manufacturing considerations. *Compos - Part A Appl Sci Manuf* 2014;70:132–54. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.029>.
- [126] Thorfinnson B, Biermann TF. Production of void free composite parts without debulking. 31st

- Int. SAMPE Symp., 1986, p. 480–90.
- [127] Sacchetti F, Groupe WJB, Warnet LL, Villegas IF. Effect of resin-rich bond line thickness and fibre migration on the toughness of unidirectional Carbon/PEEK joints. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2018;109:197–206. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.02.035>.
- [128] Colton J, Muzzy J, Birger S, Yang H, Norpoth L. Processing parameters for consolidating PEEK/carbon fiber (APC-2) composites. *Polym Compos* 1992;13:421–6. <https://doi.org/10.1002/pc.750130604>.
- [129] Courvoisier E, Bicaba Y, Colin X. Water absorption in PEEK and PEI matrices. Contribution to the understanding of water-polar group interactions. *AIP Conf Proc* 2016;1736:1–5. <https://doi.org/10.1063/1.4949611>.
- [130] Ma CM, Yur S -W. Environmental effects on the water absorption and mechanical properties of carbon fiber reinforced PPS and PEEK composites. Part II. *Polym Eng Sci* 1991;31:34–9. <https://doi.org/10.1002/pen.760310107>.
- [131] Wang Q, Springer GS. Moisture Absorption and Fracture Toughness of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK. *J Compos Mater* 1989;23:434–47. <https://doi.org/10.1177/002199838902300501>.
- [132] Zhang D, Heider D, Gillespie JW. Volatile removal during out of autoclave processing of high performance thermoplastic composites. *CAMX 2014 - Compos. Adv. Mater. Expo Comb. Strength. Unsurpassed Innov.*, Orlando, Florida: 2014.
- [133] Slange TK, Warnet L, Groupe WJB, Akkerman R. Influence of preconsolidation on consolidation quality after stamp forming of C/PEEK composites. *ESAFORM 2016, Nantes, FRANCE: Americal Institute of Physics*; 2016. <https://doi.org/10.1063/1.4963578>.
- [134] Slange TK. *Rapid Manufacturing of Tailored Thermoplastic Composites by Automated Lay-up and Stamp Forming A Study on the Consolidation Mechanisms*. PhD Thesis. University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2019.
- [135] Stokes-griffin CM, Compston P, Matuszyk TI, Cardew-hall MJ. Thermal modelling of the laser-assisted thermoplastic tape placement process. *J Thermoplast Compos Mater* 2013:1–18. <https://doi.org/10.1177/0892705713513285>.
- [136] Bas C, Grillet AC, Thimon F, Albérola ND. Crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone): Time-temperature-transformation and continuous-cooling-transformation diagrams. *Eur Polym J* 1995;31:911–21. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(95\)00060-7](https://doi.org/10.1016/0014-3057(95)00060-7).
- [137] Chapman TJ, Gillespie JW, Pipes RB, Manson JAE, Seferis JC. Prediction of Process-Induced Residual Stresses in Thermoplastic Composites. *J Compos Mater* 1990;24:616–43. <https://doi.org/10.1177/002199839002400603>.
- [138] Tierney J, Gillespie JW. Modeling of In Situ Strength Development Tow Placement Process. *J Compos Mater* 2006;40. <https://doi.org/10.1177/0021998306060162>.
- [139] Ye L, Friedrich K, Kästel J, Mai Y-W. Consolidation of unidirectional CF/PEEK composites from commingled yarn prepreg. *Compos Sci Technol* 1995;54:349–58. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(95\)00061-5](https://doi.org/10.1016/0266-3538(95)00061-5).
- [140] Patou J, Bonnaire R, Luycker E De, Bernhart G. Influence of consolidation process on voids and mechanical properties of powdered and commingled carbon / PPS laminates. *Compos Part A* 2019;117:260–75. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.11.012>.

- [141] Levy A, Hubert P. Vacuum-bagged composite laminate forming processes: Predicting thickness deviation in complex shapes. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;126:105568. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105568>.
- [142] Parlevliet PP, Bersee HEN, Beukers A. Residual stresses in thermoplastic composites — A study of the literature — Part I: Formation of residual stresses 2006;37:1847–57. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.12.025>.
- [143] Fink BK, Gillespie JW, Ersoy NB. Thermal Degradation Effects on Consolidation and Bonding in the Thermoplastic Fiber-Placement Process. *Army Res Lab* 2000.
- [144] Bayerl T, Brzeski M, Martı M, Schledjewski R, Mitschang P. Thermal degradation analysis of short-time heated polymers. *J Thermoplast Compos Mater* 2015;28:390–414. <https://doi.org/10.1177/0892705713486122>.
- [145] Heinecke F, Willberg C. Manufacturing-Induced Imperfections in Composite Parts Manufactured via Automated Fiber Placement. *J Compos Sci* 2019:1–24. <https://doi.org/10.3390/jcs3020056>.
- [146] Dhinakaran V, Surendar K V, Riyaz MSH, Ravichandran M. Materials Today : Proceedings Review on study of thermosetting and thermoplastic materials in the automated fiber placement process. *Mater Today Proc* 2020;27:812–5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.355>.
- [147] Suemasu H, Aoki Y, Sugimoto S, Nakamura T. Effect of gap on strengths of automated fiber placement manufactured laminates. *Compos Struct* 2021;263:113677. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113677>.
- [148] Rossi D Del, Cadran V, Thakur P, Palardy-sim M, Lapalme M, Lessard L. Experimental investigation of the effect of half gap / half overlap defects on the strength of composite structures fabricated using automated fibre placement (AFP). *Compos Part A* 2021;150:106610. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106610>.
- [149] Qian S, Liu X, Ye Y, Xu Q, Zhang T, Li X. Effect of gap and overlap fiber placement defects on the delamination behavior of L-shaped composite laminates. *Compos Struct* 2021;268:113963. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113963>.
- [150] Clancy G, Peeters D, Oliveri V, O'Higgins R, Jones D, Weaver PM. Steering of carbon fiber/thermoplastic pre-preg tapes using laser-assisted tape placement. *AIAA/ASCE/AHS/ASC Struct Struct Dyn Mater Conf* 2018 2018:1–17. <https://doi.org/10.2514/6.2018-0478>.
- [151] Rajasekaran A, Shadmehri F. Steering of carbon fiber/PEEK tapes using Hot Gas Torch-assisted automated fiber placement. *J Thermoplast Compos Mater* 2022;0:1–29. <https://doi.org/10.1177/08927057211067962>.
- [152] Struzziero G, Barbezat M, Antonios A. Consolidation of continuous fibre reinforced composites in additive processes : A review. *Addit Manuf* 2021;48:102458. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102458>.
- [153] Leon A, Argerich C, Barasinski A, Soccard E, Chinesta F. Effects of material and process parameters on in-situ consolidation. *Int J Mater Form* 2018. <https://doi.org/10.1007/s12289-018-1430-7>.

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Table des matières

I.	Matériaux utilisés	61
II.	Mise en œuvre des composites PEKK/FC	63
II.1.	Etape de pré-imprégnation	63
II.2.	Empilement des nappes	64
II.3.	Consolidation des préformes	65
II.3.1.	Développement d'un système de consolidation hors autoclave	65
II.3.2.	Validation du montage	67
II.3.3.	Cycle de référence	67
II.3.4.	Cartographie thermique en surface et en épaisseur	68
III.	Caractérisation de la consolidation	71
III.1.	Caractérisation des porosités	71
III.1.1.	C-Scan (méthode qualitative)	71
III.1.2.	Microscopie optique (méthode quantitative 2D)	72
III.1.3.	Microtomographie à rayons X (méthode quantitative 3D)	74
III.1.4.	Développement de méthodes de caractérisation architecturale de nappes et de composites	77
III.2.	Caractérisation des propriétés mécaniques	84
IV.	Caractérisation physico-chimique	86
IV.1.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	86
IV.1.1.	Principe	86
IV.1.2.	Conditions expérimentales	86
IV.2.	Calorimétrie différentielle à balayage	87
IV.2.1.	Principe général	87
IV.2.2.	Conditions expérimentales	88
IV.3.	Rhéologie	89
IV.3.1.	Principe général	89
IV.3.2.	Conditions expérimentales	90
V.	Références	92

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Ce chapitre vise à introduire les composites PEKK/FC utilisés dans le cadre du projet de thèse, détaillant la matrice d'une part et les fibres de carbone d'autre part. Les équipements et les méthodes expérimentales associées à la mise en œuvre de ces composites et à la caractérisation, tant d'un point de vue qualité de consolidation que physico-chimique, sont également présentés. Pour éviter de se répéter, les méthodes très spécifiques aux résultats d'un chapitre en particulier seront données en détails dans le chapitre en question.

I. Matériaux utilisés

La famille des PAEK, Polyaryletherketone, constitue la famille de thermoplastiques la plus adaptée aux exigences actuelles de l'industrie aéronautique qui combinent performance et montée en cadence de production. En effet, comme exposé dans le Chapitre I, outre les avantages propres aux thermoplastiques (recyclabilité et soudabilité théoriques), ces polymères présentent une température de service élevée ainsi qu'une très bonne résistance chimique et à l'oxydation.

Dans le cadre du projet HAICoPAS, la matrice sélectionnée est le PEKK. Développé principalement par Arkema, il présente, par rapport au PEEK aujourd'hui plus largement utilisé, une température de service plus élevée (Table II-1) ($T_g > 160^\circ\text{C}$ contre $T_g = 143^\circ\text{C}$). Par ailleurs, la température de mise en œuvre (associée à la T_f) du PEKK est modulable dans une gamme de 300°C à 360°C pour les séries commercialisées. Ceci est possible grâce à sa structure chimique. Le PEKK est constitué de diphenyl éther (noté DPE) et d'acide téréphtalique (configuration para). L'ensemble forme un isomère téréphtaloyle (noté T). Néanmoins, l'acide téréphtalique peut être substitué par une configuration méta, nommée acide isophtalique, l'ensemble formant alors un isomère isophtaloyle (noté I). Le PEKK est alors un copolymère formé de diades TT (doubles isomères terephtaloyle) et TI (isomère terephtaloyle et isophtaloyle), comme le montre la Figure II-1. La proportion d'isomères T et I, communément noté rapport T/I, joue directement sur la cristallinité et la T_f du polymère. L'introduction de liaisons en position méta (avec les acides isophtaliques) perturbe la

régularité de la chaîne macromoléculaire, ce qui induit une baisse de sa T_f et une plus grande difficulté à cristalliser, *i.e.* une cinétique de cristallisation plus lente [1,2]. Ainsi, selon l'application, le rapport T/I peut être minutieusement choisi pour que le PEKK réponde aux cahiers des charges.

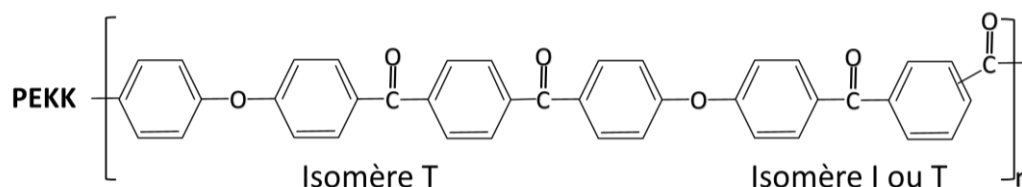


Figure II-1 : Structure chimique du PEKK, inspiré de Arquier et al. [3]. La position de la fonction cétone en plein milieu de la liaison double est pour montrer qu'elle peut soit former un isomère T (si positionnée en configuration para) soit un isomère I (configuration méta)

La Table II-1 récapitule un certain nombre de propriétés thermomécaniques des différentes séries et grades de PEKK conçus par Arkema, de la gamme KEPSTAN® [4]. La série 7000 du PEKK est choisie dans le projet HAICoPAS en vue d'avoir une température de mise en œuvre et une cristallinité intermédiaires. Le PEKK KEPSTAN® 7002 est moins fluide que le PEKK KEPSTAN® 7003 du fait d'une masse macromoléculaire supérieure mais a une résistance à l'impact trois fois plus élevées (Table II-1). Cette dernière propriété a en partie déterminé le choix du PEKK KEPSTAN® 7002 comme matrice dans le projet HAICoPAS.

Table II-1 : Propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques de différentes séries et grades de PEKK Kepstan® [4-8]

	PEKK 6002	PEKK 7002	PEKK 7003	PEKK 8002
Rapport T/I	60/40	70/30	70/30	80/20
Indice de fluidité	6 cm ³ /10min (Force = 1 kg)	6 cm ³ /10min (Force = 1 kg)	12 cm ³ /10min (Force = 1 kg)	35 cm ³ /10min (Force = 5 kg)
Module d'Young	2,9 GPa	3,8 GPa	3,8 GPa	3,8 GPa
Résistance à l'impact (test Charpy)	Pas de rupture	62 kJ/m ²	22 kJ/m ²	62 kJ/m ²
Masse volumique	1,27 g/cm ³	1,29 g/cm ³	1,29 g/cm ³	1,29 g/cm ³
T_g	160 °C	162 °C	162 °C	165 °C
T_f	305 °C	332 °C	332 °C	358 °C
Cristallisation	Lente	Moyenne	Moyenne	Rapide

Cette matrice est renforcée en fibres de carbone HexcelTow® AS7 unidirectionnelles, fabriquée par Hexcel Corporations. Elles se présentent sous forme de mèches de 12 000 fibres et sont non ensimées. Les propriétés principales de ces fibres sont regroupées dans la Table II-2.

Table II-2 : Diverses propriétés des fibres de carbone HexcelTow® AS7 [9]

Module d'Young	Allongement à rupture	Masse volumique	Diamètre des fibres
243 GPa	1,8 %	1,79 g/cm ³	6,9 μm

II. Mise en œuvre des composites PEKK/FC

II.1. Etape de pré-imprégnation

Comme décrit dans le Chapitre I, une étape de pré-imprégnation des fibres de carbone par la matrice PEKK, dont le rapport T/I est 70/30 et la masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 65000 – 70000 g/mol, permet l'obtention d'une bande de composite nommée nappe d'environ 200 μm d'épaisseur et 150 – 200 mm de large (Figure II-2).

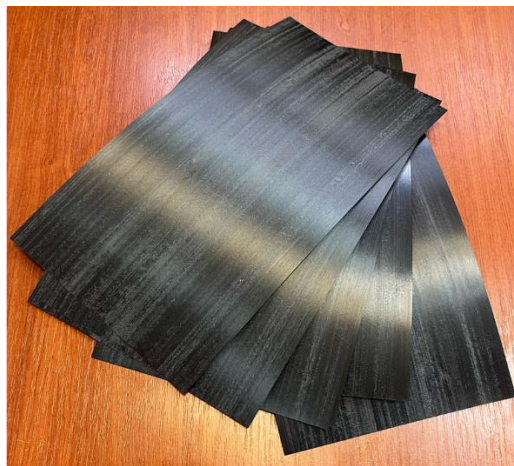


Figure II-2 : Image d'une nappe de composite PEKK/FC

Ces nappes sont constituées d'environ 55-60 % en volume (55-60 %v) de fibres de carbone. L'optimisation de l'étape de pré-imprégnation est traitée par les partenaires du projet et en fait partie intégrante. Au cours de cette thèse, trois nappes issues de deux procédés, notés

« Procédé A » et « Procédé B » pour des raisons de confidentialité, seront étudiées. Leurs principaux paramètres (taux de porosité, de fibres et rugosité quadratique moyenne) sont regroupés dans la Table II-3. L'incertitude de mesure est donnée ici par l'intervalle de confiance à 95 % (notée IC 95 % dans la suite) associée aux mesures. Ces paramètres ont été calculés grâce aux méthodes décrites dans la suite du Chapitre II et seront commentés à ce moment-là. Ces nappes sont partiellement cristallisées en sortie de cette phase.

Table II-3 : Récapitulatif des principaux paramètres (taux de porosité, de fibres et rugosité quadratique moyenne) des trois nappes étudiées dans la thèse

	Nappe 1	Nappe 2	Nappe 3
Procédé	A	A	B
Taux de porosité (%)	5,8 ± 0,7	4,8 ± 0,6	2,9 ± 0,5
Taux volumique de fibres (%)	55,9 ± 1,4	55,0 ± 1,2	59,6 ± 1,4
R_q (µm)	2,9 ± 0,4	2,5 ± 0,3	3,5 ± 0,9

II.2. Empilement des nappes

Ces nappes sont ensuite empilées selon l'orientation des fibres choisie pour l'application souhaitée. Il s'agit de l'étape de drapage. On obtient alors une préforme de nappes. Dans notre cas, la préforme est soit UD, unidirectionnelle (notée $[0]_{24}$ pour un 24 plis) : les nappes sont toutes empilées avec la même orientation de fibres. Le drapage peut aussi être croisé, noté $[0/90]_{6s}$ pour un 24 plis symétrique à cœur : des nappes avec des fibres orientées à 90° et 0° sont empilées de façon alternée jusqu'à obtenir 12 plis. Le sens d'alternation est inversé pour obtenir 12 autres plis et ainsi former une préforme symétrique. Enfin, la préforme peut aussi être QI, quasi-isotrope, notée $[0/45/90/-45]_{3s}$ pour un 24 plis symétrique à cœur : l'enchaînement de nappes orientées à 0°/+45°/90°/-45° est répétée 3 fois pour obtenir 12 plis. Puis, symétriquement, l'ensemble de nappes orientées à -45°/90°/+45°/0° est à nouveau répétée 3 fois pour obtenir une préforme symétrique de 24 plis. Un schéma détaillé précisant ces trois configurations est donné en Figure II-3.

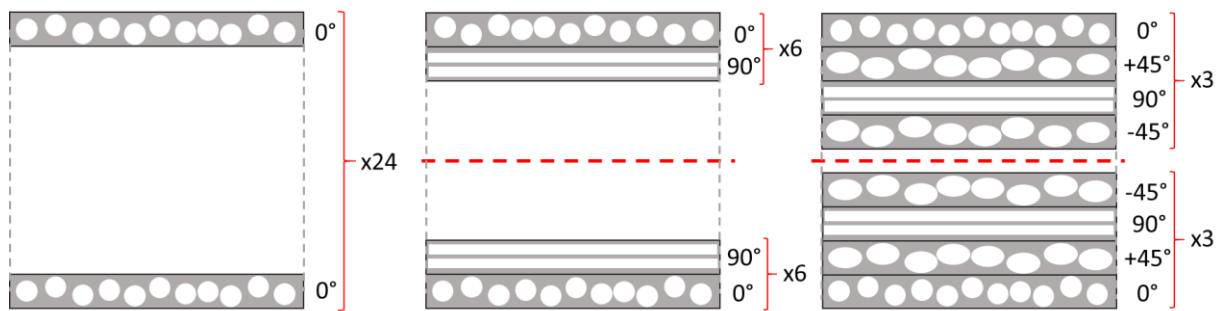


Figure II-3 : Schéma représentant les différentes configurations des préformes : à gauche : empilement UD, au milieu : empilement croisé et à droite : empilement QI

Dans ce projet, cette étape est réalisée de deux façons :

- Soit par un empilement manuel (HLU, hand layup), réalisé au laboratoire PIMM. Une soudure partielle à l'aide d'un fer à souder est appliquée aux nappes deux à deux. Cela permet d'obtenir une préforme manipulable sans en altérer l'orientation choisie lors des étapes de mise en œuvre suivantes.
- Soit via un empilement automatisé sous AFP (Automated Fiber placement) réalisé par Coriolis (équipement Csolo). On obtient alors une préforme plus dense qu'en HLU. Toutes les préformes empilées sous AFP et récupérées dans le projet de thèse sont des QI 24 plis.

II.3. Consolidation des préformes

II.3.1. Développement d'un système de consolidation hors autoclave

La préforme est ensuite consolidée afin d'obtenir une plaque de composite dense *i.e.* avec un taux de porosité minimal. Dans le projet de thèse, la consolidation (généralement des plaques de 100 mm x 100 mm à 150 mm x 150 mm) est réalisée via un système de consolidation hors autoclave (OOA, Out-Of-Autoclave) sous étuve développé au PIMM (Figure II-4). L'épaisseur de plaque obtenue est de 5 mm environ.

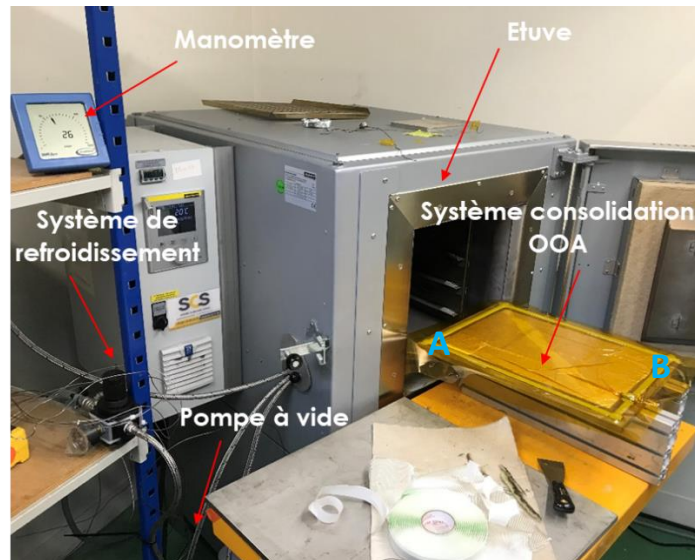


Figure II-4 : Montage du système de consolidation hors autoclave sous étuve au laboratoire PIMM

Le principe est le même que celui présenté dans la Figure I-6 du Chapitre I : la préforme est placée entre deux films antiadhérents sur un « marbre » (pièce métallique en acier inoxydable). Un feutre de verre est mis au-dessus de l'ensemble pour permettre une bonne répartition du vide et *a fortiori* de la pression appliquée sur la préforme. Enfin, une bâche à vide scelle le tout autour de joints d'étanchéité. Le vide est ensuite réalisé et une pression proche de 1 bar (la différence entre la pression atmosphérique extérieure et la pression quasi-nulle à l'intérieur de la bâche) est alors appliquée sur la préforme. Deux ouvertures sur le marbre sont introduites : l'une reliant à la pompe à vide (point A dans la Figure II-4) et l'autre, située à la diagonale opposée, reliant au manomètre (point B dans la Figure II-4). Un bon niveau de vide (< 50 mbar donc une pression minimale de 950 mbar) au point B assurera alors un bon vide sous toute la bâche. Ce niveau de vide, nécessairement inférieur à 50 mbar, sera contrôlé à chaque essai. L'étuve utilisée est une NA 60/45 de chez Nabertherm GmbH qui peut monter jusqu'à 450 °C. Cependant, elle ne possède pas de système de refroidissement ; un tuyau métallique reliant l'arrivée d'air comprimé et l'étuve a alors été installé. A mi-chemin, un régulateur de pression (Figure II-4) a été mis en place afin de pouvoir régler manuellement la pression d'air comprimé et contrôler alors le refroidissement. Enfin, certains essais présentés dans la suite du manuscrit requéraient une pression appliquée plus faible qu'un bar *i.e.* un niveau de vide moins bon. Ainsi, un régulateur de vide a été mis en place entre le point A et la pompe à vide afin de pouvoir appliquer le niveau de vide souhaité.

II.3.2. Validation du montage

Dans un premier temps, l'étanchéité de l'ensemble du système a été validée en montrant une dégradation quasi nulle du vide dans le cas d'un système fermé et une pompe à vide à l'arrêt (à température ambiante). Dans un second temps, l'ensemble du montage de consolidation a été validé en deux étapes :

- Un cycle de température type a été fourni par Hexcel. Un suivi thermique comparant la température réelle de l'étuve à la consigne ainsi qu'un suivi du niveau de vide tout au long du cycle thermique dans le cas d'un montage sous bâche à vide sans échantillon, ont permis de valider une température uniforme dans l'étuve ainsi que l'étanchéité du montage à haute température.
- Une préforme PEKK/FC empilée en HLU a été consolidée en OOA avec le cycle proposé par Hexcel. Un niveau de vide (< 50 mbar) a été observé tout au long de l'essai. Cette plaque de composite a ensuite été envoyée chez Hexcel qui a pu valider son bon niveau de consolidation.

II.3.3. Cycle de référence

On appelle cycle de consolidation, le cycle thermique appliqué sur la préforme pendant sa consolidation. Le cycle de référence qui servira de base de comparaison dans la suite est le suivant (Figure II-5) : une rampe de chauffe de +7 °C/min suivie d'un maintien thermique à 375 °C pendant 50 min et enfin un cycle de refroidissement de -7 °C/min. Ce cycle est choisi car il permet d'obtenir, de façon reproductible, un niveau de consolidation (taux de porosité final) intermédiaire. Autrement dit, ce cycle conduit à des plaques dont le niveau de consolidation est améliorable. Ainsi, en vue de l'objectif de comprendre l'influence des paramètres {procédé + matériau} sur la consolidation finale des composites, l'effet de la variation desdits paramètres sur la consolidation sera d'autant plus visible si la comparaison est faite avec des plaques obtenues par ce cycle ; car l'amélioration ou dégradation de la consolidation sera plus facilement observable.

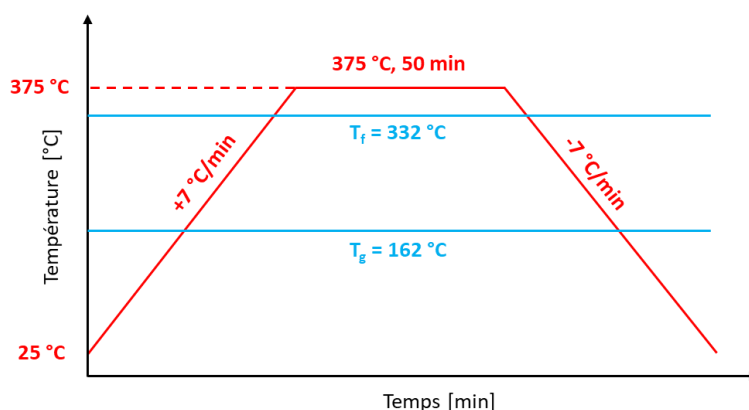


Figure II-5 : Cycle de référence de consolidation hors autoclave sous étuve

II.3.4. Cartographie thermique en surface et en épaisseur

La consolidation est un procédé où les transferts thermiques jouent un très grand rôle. Un cycle de consolidation avec un palier de consolidation, défini par sa température et son temps, n'est qu'une donnée de consigne. C'est la température réellement subie par le composite qui est la donnée importante. Ainsi, avant toutes futures analyses, l'écart de profils de température entre la consigne et le composite doit être caractérisé. Pour cela, nous réalisons une cartographie de préformes PEKK/FC 24 plis $[0/90]_{6s}$ empilées en HLU, en surface et en épaisseur, lors de leur consolidation en OOA.

II.3.4.1. Cartographie thermique en surface

Cinq thermocouples (TC), de diamètre 250 μm , ont été placés dans la préforme, entre le 12^{ème} et le 13^{ème} pli, aux extrémités et centre de la surface comme montré dans la Figure II-6.a. Le cycle de référence (Figure II-5) est appliqué sur un $[0/90]_{6s}$ et on obtient alors la Figure II-6.b.

On remarque dans un premier temps que la température réelle de l'étuve (courbe rouge) suit bien la consigne (courbe bleue), et ce, même lors du refroidissement : le système manuel mis en place au PIMM permet bien d'appliquer -7 °C/min . Par ailleurs, bien qu'un palier à 375 °C soit imposé pendant 50 min, l'échantillon (courbes vertes) n'arrive qu'à 373 °C au maximum. Cette figure montre également qu'il y a environ 15 min de retard entre la consigne et la

température dans l'échantillon pendant la rampe de chauffe et que le composite atteint une température supérieure à la T_f du PEKK pendant environ 55 min.

Enfin, la très faible différence entre les courbes vertes, donc entre les profils de température des TC, montre que la température est répartie de façon homogène dans la surface de la préforme, pour une épaisseur donnée. La thermique ne sera donc pas à l'origine d'éventuels écarts de niveaux de consolidation d'une plaque pour une épaisseur donnée.

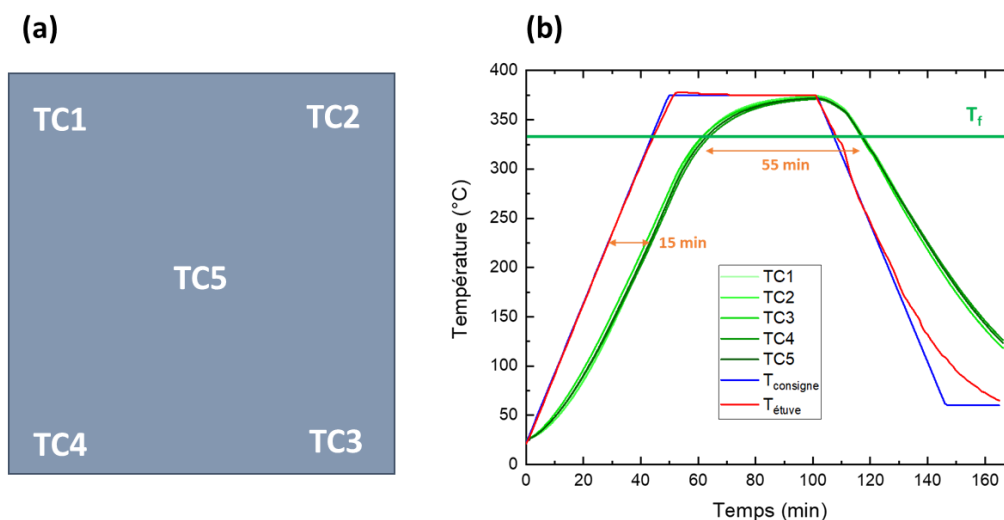


Figure II-6 : (à gauche), schéma de la disposition des thermocouples (TC) pour la cartographie en surface, (à droite), profils de température associés

II.3.4.2. Cartographie thermique en épaisseur

Sept TC équivalents à l'essai précédent ont été périodiquement placés le long de l'épaisseur de la préforme, à son centre (équivalente à la position de TC5 à la Figure II-6.a). Comme le montre la Figure II-7.a, le premier thermocouple (TC1) est placé entre le film antiadhérent et le 1^{er} pli (côté marbre), et le dernier (TC7) entre le 24^{ème} pli et le film antiadhérent supérieur.

Les profils de température dans la préforme (Figure II-7.b) sont proches de ceux observés à la section précédente ; ils ont également un décalage par rapport à la consigne pendant la chauffe et l'asymptote (à 375 °C) n'est pas atteinte. Néanmoins, il y a davantage de différences de températures entre les TC (jusqu'à 30 °C à un temps donné), le TC1 étant celui qui prend le plus de temps à monter en température. Ainsi, d'après la Figure II-7.b, le bas de la préforme prend plus de temps à suivre la température de consigne. Le marbre (pièce métallique en acier

inoxydable Figure II-7.a) serait le frein thermique de ce procédé OOA *i.e.* le marbre prend le plus de temps à chauffer. Cependant, les courbes violettes se rejoignent (et se suivent) une fois que les TC ont atteint la T_f du PEKK, ce qui s'explique par la favorisation du contact intime au passage de la T_f comme précisé dans le Chapitre I permettant un rééquilibrage de la température dans l'épaisseur du fait de la bonne conductivité des fibres de carbone. Ainsi, tout comme à « iso-épaisseur », il ne devrait pas y avoir de différences de consolidation liées à la thermique dans l'épaisseur d'un composite 24 plis.

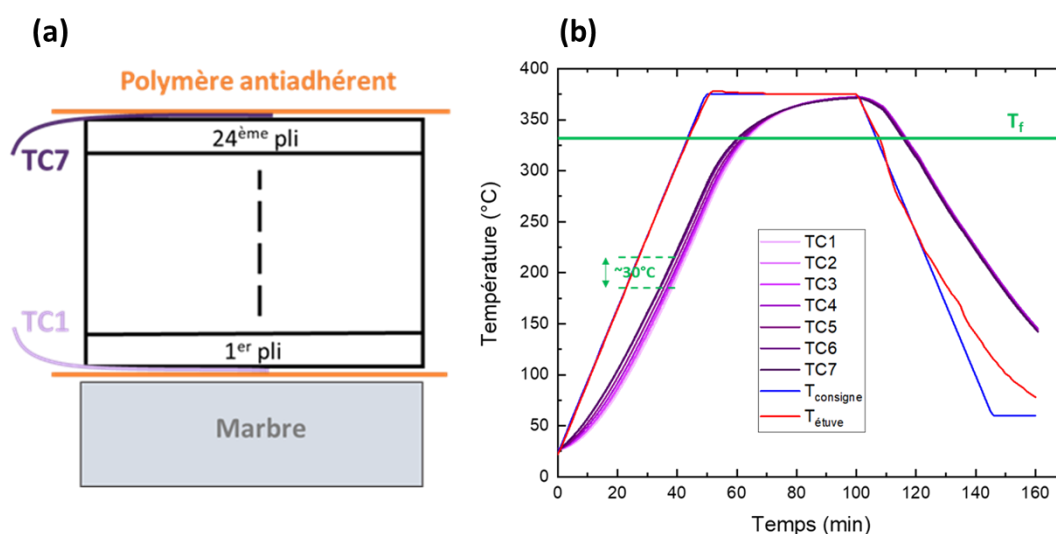


Figure II-7 : (a), schéma de la disposition des thermocouples (TC) pour la cartographie en épaisseur et (b) profils de température associés

Les sections II.3.4.1 et II.3.4.2. ont permis de mesurer les différences des profils de température d'un composite PEKK/FC [0/90]_{6s} par rapport à la consigne, en surface et en épaisseur et permettront également d'ajuster le procédé tout en s'assurant que toute la plaque passe au-delà de la T_f pendant un temps suffisant.

Pour conclure cette partie II, dans l'étude, quelques plaques sont également consolidées par presse mécanique ou autoclave, directement chez nos partenaires industriels. Cela permet de comparer les plaques consolidées en OOA avec l'état de consolidation optimal. Enfin, certaines plaques sont consolidées *in-situ* sous AFP. On entend par cela la dépose automatique sous AFP avec consolidation simultanée. Cela est rendu partiellement possible en optimisant les paramètres de chauffe, de dépose et de pression comme évoqués dans le

Chapitre I. Les détails de mise en œuvre des plaques en question seront donnés aux parties dédiées des futurs chapitres.

Une caractérisation physico-chimique de la résine seule ou du composite PEKK/FC doit être couplée à la détermination de la qualité de consolidation des échantillons afin de pleinement comprendre les phénomènes en jeu pendant la consolidation.

III. Caractérisation de la consolidation

Une fois les pièces consolidées, leur niveau de consolidation doit être caractérisé. La qualité de consolidation d'une plaque peut être déterminée par sa microstructure, principalement par la mesure des porosités présentes (taux, taille, localisation), ou par ses propriétés mécaniques. Cette partie vise à exposer les techniques utilisées dans le cadre de la thèse pour caractériser la qualité de consolidation des plaques obtenues.

III.1. Caractérisation des porosités

III.1.1. C-scan (méthode qualitative)

Le C-scan est une méthode de contrôle non destructif (CND) consistant à envoyer une onde ultrasonore (US) sur un échantillon, et de détecter le signal réfléchi et/ou réfracté et/ou transmis. Lorsque le signal rencontre un défaut comme une porosité par exemple, il est dévié. Il en résulte alors un signal de sortie atténué, visible par des zones sombres dans la reconstruction de l'échantillon.

Bien que l'information sur les porosités donnée par cette technique ne soit que qualitative (*i.e.* aucun taux de porosité ne peut être calculé), le C-scan a l'avantage de détecter rapidement les zones de porosités et de décohésion interlaminaire [10,11]. Cette méthode est très utilisée par les industriels dans le domaine aéronautique comme un premier contrôle de la qualité de consolidation d'une plaque composite.

Dans le cadre du projet de thèse, les plaques consolidées ont systématiquement été passées au C-scan avant toutes autres expérimentations. Cela permet en effet d'avoir un aperçu de la

qualité de la plaque mais aussi de détecter les zones de défaut. On pourra alors volontairement regarder ces zones-là ou *a contrario* travailler sur des zones saines. Les mesures ont été réalisées sur un OmniScan MX2 PA16-128 de la marque Olympus, entreposé chez Hexcel, aux Avenières (38), avec une fréquence du capteur de 5 MHz à 2850 m.s⁻¹. Les scans et réglages sont réalisés via le logiciel Utwin, et le post-traitement via TomoView.

La Figure II-8 montre deux exemples de cartographies obtenues après C-scan : à gauche, Figure II-8.a, la plaque est très majoritairement verte donc le signal de sortie est peu atténué *i.e.* la plaque est bien consolidée. A l'inverse, la Figure II-8.b montre de nombreuses zones bleues correspondant à des signaux de sortie dont l'amplitude est inférieure à 40 % par rapport à l'amplitude de départ, reflétant la mauvaise consolidation de la plaque.

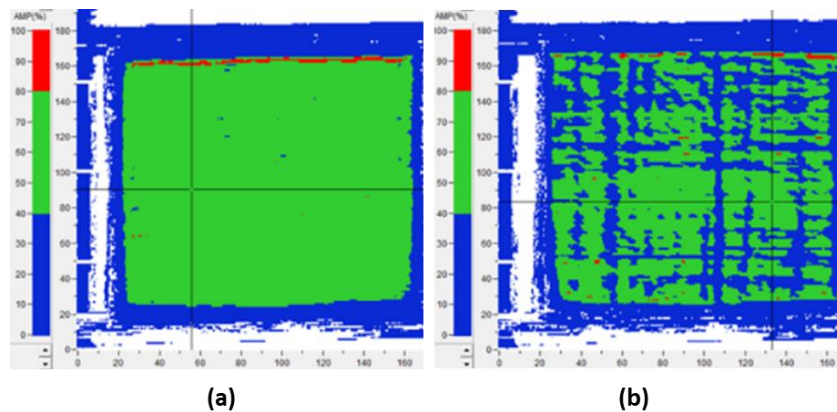


Figure II-8 : Echos de sortie d'une plaque de composite PEKK/FC (a) bien consolidée et (b) mal consolidée, obtenus par C-scan

III.1.2. Microscopie optique (méthode quantitative 2D)

Pour avoir des informations plus quantitatives sur les porosités, la microscopie optique peut être utilisée sur des sections de composites. La différence de rigidité entre la matrice et les fibres de carbone rend la préparation de ces échantillons avant observation délicate. Les paragraphes suivants expliquent en détail la méthodologie employée sur les composites mais aussi sur les nappes. En effet, chaque lot de matière obtenu a également été intégralement caractérisé. Nous verrons cela plus en détails dans la partie III.1.4.

Que ce soit pour les plaques de composites (de dimensions de l'ordre de 100 mm x 100 mm x 5 mm pour un composite 24 plis) ou les nappes enroulées sur plusieurs mètres, il faut procéder

à une découpe propre. Une tronçonneuse Struers Discotom-6 à meule diamant est utilisée pour les plaques composites consolidées afin d'obtenir des échantillons d'environ 1 cm². Dans le cas où des échantillons plus petits sont nécessaires, une scie à fil diamantée (de chez Escil) peut être utilisée. Quant aux nappes, la découpe s'est faite à l'aide de ciseaux en titane afin de ne pas endommager les fibres lorsque la direction de découpe est perpendiculaire à celles-ci.

On peut noter que la visualisation de fibres dont la direction est parallèle au plan d'observation (cf Figure II-3 pour les nappes à 90°) n'est pas recommandée. Ainsi pour les composites croisés [0/90], la section de coupe est réalisée après rotation de 45° : on visualise alors des plis dont les fibres sont orientées à +45° ou -45°.

Les échantillons découpés sont ensuite enrobés puis polis afin d'avoir une surface d'observation avec le moins d'impuretés possible. La température de polymérisation des résines utilisées dans l'enrobage à chaud dépassant la T_g du PEKK, l'enrobage à froid est préféré pour les composites PEKK/FC. Une résine epoxy de la marque Epofix de Struers, avec un temps de réticulation long (8 à 12h) permettant une bonne adhésion entre la résine d'enrobage et le composite, est utilisée pour réaliser des enrobages de 40 mm de diamètre. Un schéma d'un enrobage de composite est donné Figure II-9.

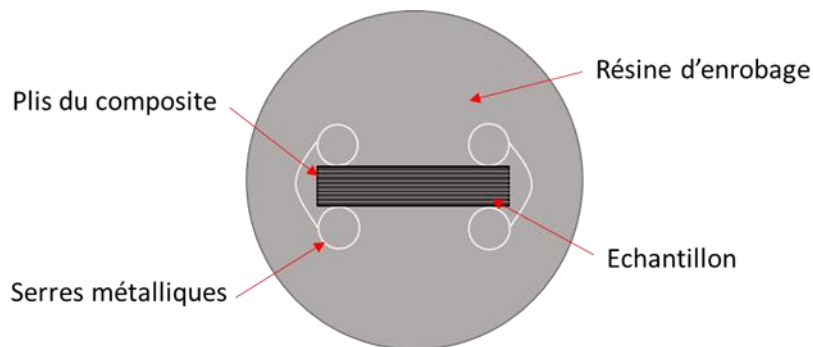


Figure II-9 : Schéma d'un échantillon de composite enrobé dans la résine Epofix

Un polissage précis est ensuite appliqué sur les échantillons dans le but de dissocier les trois phases qui sont la matrice, les fibres et les porosités tout en limitant au maximum les impuretés qui peuvent provenir du polissage lui-même. Le polissage est effectué via l'équipement Mecatech 334 de Presi qui peut polir automatiquement jusqu'à 6 échantillons enrobés. Dans un premier temps, l'échantillon est poli mécaniquement à l'aide de papiers de verre de plus en plus fins. Ensuite, un polissage plus précis est appliqué à l'aide de solutions

diamantées dont la taille de grains diminue progressivement jusqu'à $\frac{1}{4}$ de microns. A noter qu'entre chaque étape de solutions diamantées, l'échantillon subit un cycle rapide à l'eau (à très faible pression), puis un nettoyage avec de l'éthanol à l'aide d'un coton-tige et enfin, un nettoyage final dans un bain à ultrason. Le but est d'enlever tous les grains de la solution diamantée potentiellement présents sur l'échantillon avant de passer aux solutions suivantes à plus petits grains. Si ces deux étapes ne suffisent pas à avoir un état de surface satisfaisant, un polissage avec de la solution diamantée à $1/10^e$ de microns peut être réalisé. Le cycle de polissage détaillant les forces et papiers de polissage utilisés sur les échantillons ainsi que le temps de polissage et les vitesses de rotation est donnée en Annexe 1.

Une fois toute la préparation réalisée (découpe, enrobage à froid, polissage), on obtient un état de surface comparable à celui obtenu pour une nappe PEKK/FC (Figure II-10). On distingue alors les fibres en blanc (ici orientées perpendiculairement au plan de coupe), en gris la matrice et en tâches noires les porosités.

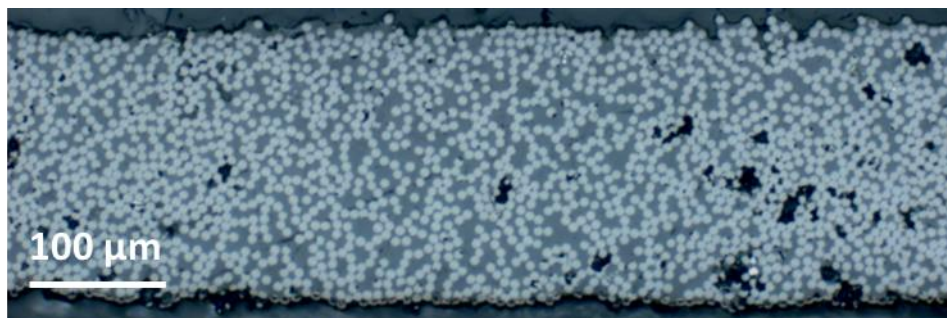


Figure II-10 : Image de la microstructure d'une nappe PEKK/FC obtenue par microscopie optique en réflexion (grossissement x200). Les points blancs sont les fibres, la phase grise la matrice et les zones noires les porosités

III.1.3. Microtomographie à rayons X (méthode quantitative 3D)

La microscopie optique présentée dans la section précédente est une méthode donnant des informations à deux dimensions (2D). Pour aller plus loin dans l'analyse quantitative et avoir des informations en trois dimensions (3D), la tomographie à rayons X (RX) peut être utilisée. Il s'agit d'une technique robuste qui peut également donner des informations sur le taux de porosité mais, plus spécifiquement, sur la taille des pores et leur forme ainsi que sur leurs orientations et localisations. La méthode consiste à envoyer un faisceau de RX au travers d'un

échantillon et d'en mesurer les radiations absorbées par la matière, et ce, à différentes orientations de l'échantillon. Une représentation schématisée de cette technique est donnée en Figure II-11. Le contraste des images scannées est basé sur le nombre de photons transmis détectés et des coefficients d'atténuation correspondants le long du faisceau [12], différents pour chaque matériau. Un logiciel basé sur la projection « filtered back » [13] reconstruit les images scannées pour reconstituer, en les empilant, une représentation 3D de l'échantillon analysé [12,14].

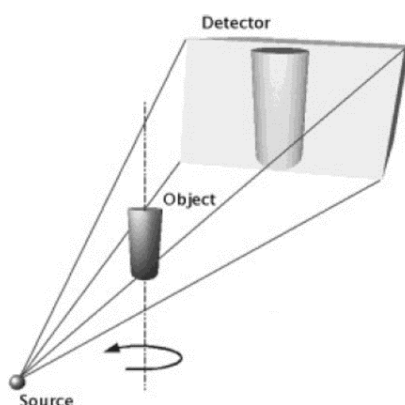


Figure II-11 : Schéma du principe de mesure de la tomographie à rayons X [12]

Les porosités n'absorbent pas de rayons X, elles apparaissent donc en noir dans les images reconstruites. Néanmoins, le PEKK et les fibres de carbone étant majoritairement constitués de carbone, leurs coefficients d'absorption sont proches. Il est donc difficile d'obtenir un bon contraste entre ces deux phases avec un micro tomographe de laboratoire. C'est pour cette raison que nous nous sommes tournés vers une mesure de tomographie utilisant un rayonnement synchrotron. Des créneaux au Synchrotron SOLEIL ont été accordés suite à l'acceptation du projet numéro 20210363 pour effectuer des mesures de tomographie avec la ligne de faisceau Anatomix [15].

Les échantillons testés ont été coupés en forme de barreaux (section environ égale à 1,5 mm x 1,5 mm) en utilisant une scie à fil diamantée de chez Escil. Ils ont ensuite été collés sur un porte-échantillon dédié aux mesures de tomographie à SOLEIL (Figure II-12.a). Un faisceau monochromatique à rayons X avec une énergie incidente de 10 keV a été utilisé. Le détecteur avait 2048 x 2048 pixels, et la taille du voxel effectif était un cube de côté 0,65 μm . Les objets submicroniques ne peuvent être détectés. Pour chaque scan, 2000 projections ont été réalisées sur une plage angulaire de 180°. Le volume ainsi reconstruit est un cylindre de

diamètre et hauteur égaux à 1,3 mm. Les scans ont été reconstruits en utilisant le programme développé à Anatomix ainsi que le logiciel de reconstruction PyHST2.

Les scans de tomographie ont été réalisés sur des nappes et des composites PEKK/FC consolidés avec la méthode OOA développée au PIMM (II.3) en faisant varier des paramètres {procédé et matériau}. Parmi les principaux paramètres « matériau » variés, nous retrouvons l'orientation des préformes (UD, QI ou croisées), l'état de cristallinité de départ de la préforme, le niveau de pré-consolidation de celle-ci (HLU ou AFP, voir Chapitre V), la teneur en eau de cette dernière avec les essais de déconsolidation (voir Chapitre V). Pour ce qui est des paramètres « procédé », peuvent être cités la température / temps de consolidation, la rampe de chauffe, l'inclusion ou non d'une étape de séchage, le vide (niveau de vide et quand l'appliquer). On retrouve ces éléments dans Figure II-12.b.

Quelques échantillons annexes, consolidés in-situ en AFP ou sous autoclave / presse ont pu être également passés. Enfin, des manipulations modèles de consolidation sous rhéomètre ont été scannées par tomographie (voir Chapitre IV pour plus de détails).

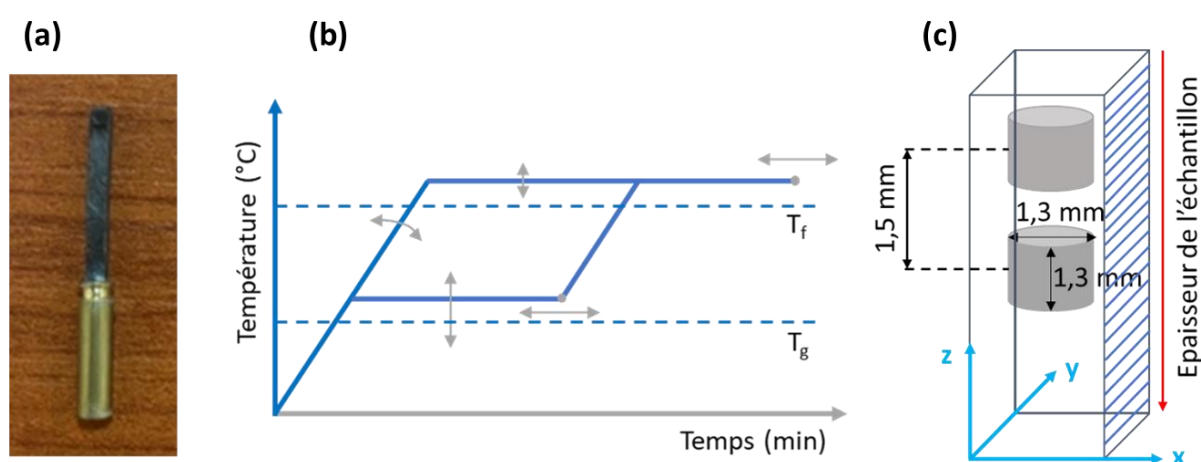


Figure II-12 : (a) Photo d'un composite PEKK/FC collé sur un porte-échantillon pour la tomographie, (b) Schéma récapitulatif des paramètres « procédé » variés lors de la consolidation OOA des composites PEKK/FC en vue de scans tomographiques sur la ligne Anatomix, au Synchrotron SOLEIL et (c) schéma des zones scannées sur les composites

Pour chaque nappe, deux échantillons ont été utilisés. Et selon les cas, un à deux scans (le deuxième séparé de 3 mm du premier) ont été réalisés. Pour les composites, les scans ont été fait à cœur et, dans certains cas, également à 1,5 mm en haut (Figure II-12.c)

III.1.4. Développement de méthodes de caractérisation architecturale de nappes et de composites

III.1.4.1. Analyse par profilométrie

Importance de la rugosité

La rugosité des nappes joue un double rôle lors de la consolidation. Une rugosité faible faciliterait le contact intime et l'interdiffusion de chaînes dans la préforme, améliorant alors l'interface entre plis. Néanmoins, cela boucherait alors trop rapidement les canaux d'évacuation entre les plis (porosités ouvertes). Les volatiles ainsi piégés auront alors un effet déconsolidant, *i.e.* favoriseront l'apparition de porosités ou augmenteront celles qui sont existantes. Une étude de la rugosité des nappes utilisées est donc importante pour interpréter certaines qualités de consolidation de plaques obtenues.

Principe et paramètres machine

Les mesures de rugosité ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre Dektak 150 de chez Veeco qui mesure mécaniquement à l'aide d'un stylet (pointe diamant de 2 μm de diamètre) la topographie d'un échantillon. Pour appliquer une force constante (correspondant à une masse appliquée de 0,5 mg dans notre cas), le stylet suivra la topographie de l'échantillon. Les paramètres de mesure sont donnés dans la Table II-4.

Table II-4 : Récapitulatif des paramètres de mesure de profilométrie

Masse fixée	Vitesse de déplacement	Pas de mesure	Longueur de scan	Temps de mesure
0,5 mg	30 $\mu\text{m/s}$	0,1 $\mu\text{m/point}$	3000 μm	100 s

Conditions expérimentales

Les nappes sont coupées avec des ciseaux en titane et fixées sur une lame mince à l'aide de scotch carbone double face (Figure II-13). Il est nécessaire de bien plaquer l'échantillon afin d'avoir un profil de relief non parabolique. L'ensemble est alors positionné sur la platine amovible du profilomètre de sorte à ce que la mesure se fasse dans la direction

perpendiculaire des fibres. Trois mesures successives de 3 mm de long et espacées de 3 mm (représentées par les lignes en pointillés bleus de la Figure II-13) sont réalisées sur trois échantillons pour chaque lot de nappes (donc 9 scans par lot de nappes).

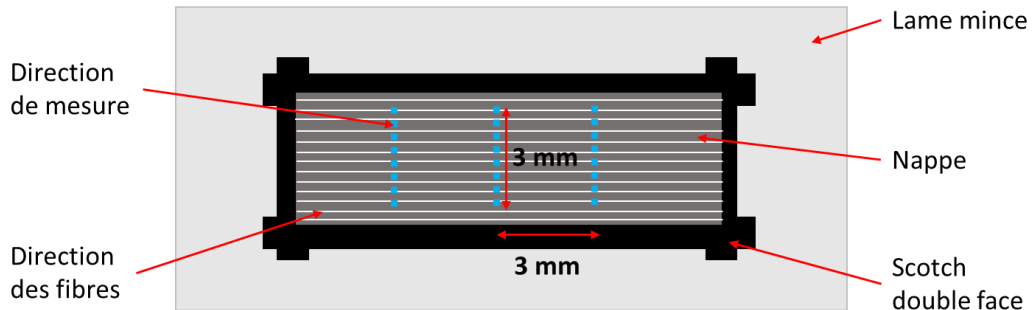


Figure II-13 : Schéma de la mesure de la rugosité des nappes par profilométrie. En pointillés bleus, les lignes de mesures

Le profil d'altitude obtenu permet ensuite de récupérer trois paramètres qui nous intéressent :

- La rugosité arithmétique moyenne R_a qui correspond à la moyenne des valeurs absolues de l'altitude A_k , avec N le nombre total de pics.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |A_k| \quad (1)$$

- La rugosité quadratique moyenne R_q qui correspond à la moyenne quadratique des valeurs de l'altitude A_k .

$$R_q = \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N A_k^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

- La déviation maximale D_v correspondant à l'écart entre l'altitude maximale et minimale.

Une étude préliminaire a permis de montrer qu'il n'y avait pas de différence de rugosité entre les deux faces des nappes.

Les valeurs de R_q sont regroupées dans la Table II-3. L'Annexe 2 regroupe les paramètres R_a , R_q et D_v calculés pour les trois nappes étudiées dans la thèse.

III.1.4.2. Analyse quantitative de la microstructure

Cette partie se concentre sur les méthodes d'analyse développées au cours d'un projet d'étudiants du Cnam, pour traiter de façon automatisée les images obtenues par microscopie optique en vue de caractériser la microstructure des nappes et, *a fortiori*, déterminer la qualité de consolidation des composites PEKK/FC. En effet, cette caractérisation de composites passe notamment par la validation des méthodes développées sur des échantillons dont les paramètres microstructuraux recherchés sont connus, ici des nappes. Ces méthodes ont pour but de pouvoir comparer différents échantillons entre eux et non pas constituer des techniques robustes d'analyses d'images.

Les méthodes développées permettent de caractériser :

- Le taux volumique de fibres / de porosité. Les mesures se faisant sur des images 2D (microscopie optique), on fait l'hypothèse que les ratios surfaciques et volumiques sont égaux.
- La dispersion de fibres. Dans un système composé d'une phase A (matrice ici) et d'une phase B (fibres ici), la dispersion fait référence à la capacité de la phase B à ne pas être agglomérée i.e. les fibres ne sont pas collées les unes avec les autres.
- La distribution de fibres. La distribution de particules rend compte de leur capacité à bien occuper ou non l'espace disponible.

La Figure II-14 (gauche) montre des amas de fibres collées occupant tout l'espace : la dispersion est mauvaise mais la distribution bonne. La Figure II-14 (droite) montre des fibres séparées occupant qu'une partie de l'espace : il y a mauvaise distribution mais bonne dispersion.

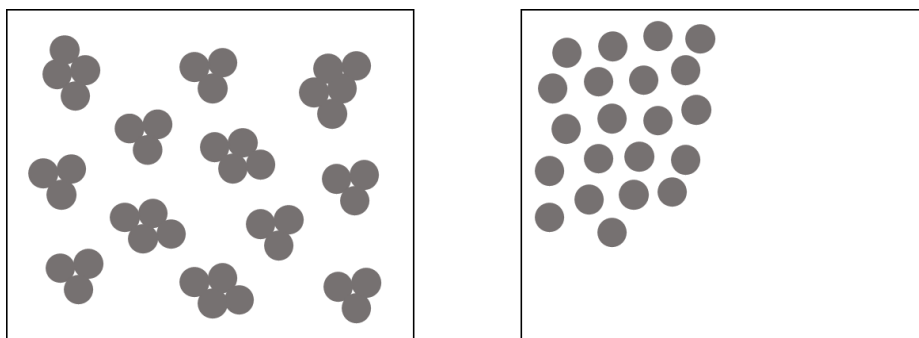


Figure II-14 : (à gauche) Schéma montrant une bonne distribution mais une mauvaise dispersion et (à droite) une bonne dispersion mais une mauvaise distribution

Les résultats de l'analyse microstructurale des trois nappes étudiées au cours de la thèse (Table II-3) sont regroupés dans l'Annexe 2.

Taux de fibres / de porosité

Sur le logiciel de traitements d'images ImageJ, on sélectionne la zone d'étude (Figure II-15.a). Une optimisation de la brillance, contraste et netteté des contours est appliquée (Figure II-15.b).

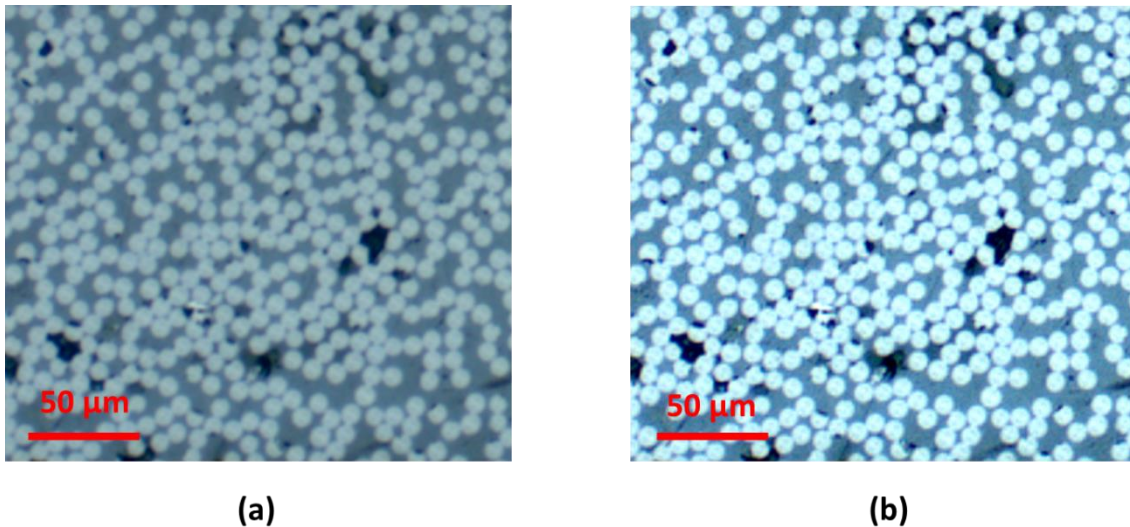


Figure II-15 : Image rognée d'une section transverse d'une nappe PEKK/FC, (a) prise en l'état et (b) après optimisation du contraste, de la brillance et netteté ; obtenue par microscopie optique (x20)

On choisit alors un seuil de niveau de gris afin d'isoler les fibres ou les porosités. La valeur du seuil est déterminée automatiquement pour les fibres et manuellement pour les porosités. On obtient ainsi une image binarisée (noir et blanc). Une analyse de particules consistant à effectuer le rapport entre le nombre de pixels de la surface des objets sélectionnés (fibres ou porosités dans ce cas-ci) et le nombre de pixels total de la surface d'analyse permet d'obtenir le taux de fibres ou de porosité.

Pour le calcul des taux de fibres, on calcule la surface des fibres par la surface totale d'analyse qui contient la surface des fibres, celle de la matrice et celle des porosités. Or cette dernière est comblée par la résine uniquement. Ainsi les taux de fibres « réels » présentés dans la Table II-3 sont recalculés en enlevant la contribution des porosités.

Pour chaque lot de matière *i.e.* nappe, six images sur quatre enrobages sont prises par microscopie optique à un grossissement x200. La caractérisation des taux de porosité et du

taux volumique de fibres est donc réalisée sur 24 images. Les valeurs obtenues ainsi que leur IC 95 % sont données dans la Table II-3. La nappe 3 obtenue avec le procédé B présente quasiment deux fois moins de porosités que celles obtenues avec le procédé A (nappes 1 et 2), pour un taux volumique de fibres sensiblement proche entre les trois lots de matière.

Dispersion de fibres

On se propose de caractériser la dispersion des fibres en calculant la distance centre à centre moyenne entre fibres (ainsi que l'écart type associé) et le taux d'agglomérats représentant le pourcentage de fibres agglomérées.

Pour calculer la distance centre à centre, il faut avoir les coordonnées des centres des fibres. Avec le procédé de pré-imprégnation, certaines fibres sont collées. ImageJ les considère comme une seule particule. Ainsi, suite à l'obtention d'une image nette (Figure II-15.b), la fonction *watershed* est utilisée avant binarisation pour séparer toutes les fibres collées d'un pixel (Figure II-16.a). Les fibres sont ensuite sélectionnées comme précédemment à l'aide de l'analyse de particules. On récupère alors un taux de fibres ainsi qu'un fichier .csv regroupant entre autres les coordonnées (x,y) de chaque particule analysée. Le taux obtenu ainsi est sous-estimé puisque les fibres agglomérées sont séparées d'un pixel. Néanmoins, cette méthode permet d'avoir les coordonnées de chaque fibre (la fonction *watershed* ne perturbe pas statistiquement les centres des fibres) et sera utilisée au travers d'un code Matlab pour les calculs de distribution et dispersion de fibres.

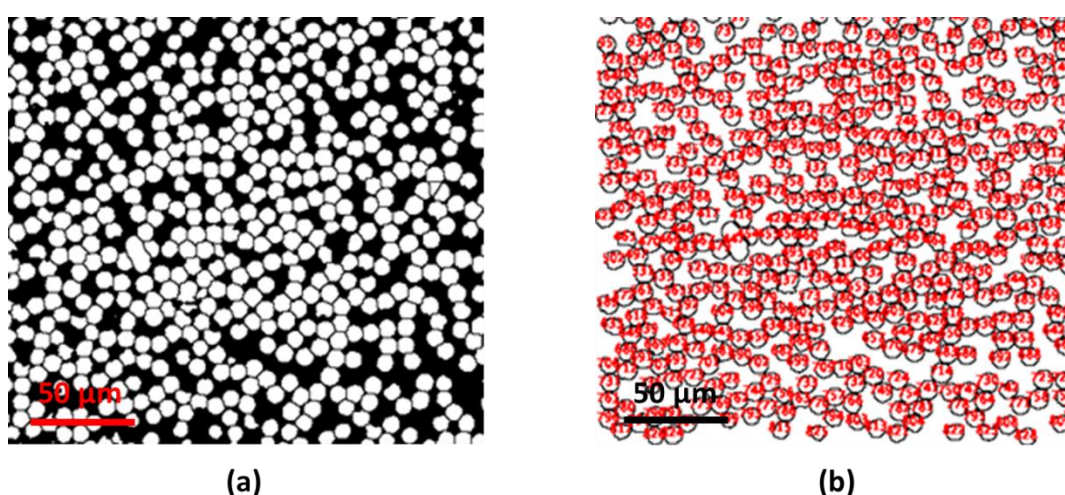


Figure II-16 : Images obtenues d'une nappe PEKK/FC après la fonction watershed d'ImageJ (a) et après la sélection des particules (b)

Le script Matlab crée, à partir du fichier .csv, une triangulation de Delaunay (Figure II-17) qui permet d'avoir un réseau de triangles qui ont pour sommet les centres des fibres et de sorte qu'aucun de ces sommets n'appartiennent aux cercles circonscrits aux triangles. Cette triangulation maximise les plus petits angles ce qui permet de ne pas avoir de triangles « allongés ».

Le script récupère la liste de connectivité de tous les triangles à un sommet particulier (ici fibre) permettant d'accéder à tous les triangles qui y sont rattachés. En enlevant les doublons, pour chaque sommet i , on obtient une liste unique des sommets connectés au sommet i . On calcule alors la distance entre sommets connectés en enlevant les doublons $\text{distance}(i,j) = \text{distance}(j,i)$. Pour pouvoir avoir un réseau fermé de triangles dans la triangulation de Delaunay, ceux aux bords sont très allongés. Pour ne pas perturber la représentation statistique de la distance fibre-fibre, les distances calculées de plus de $30\ \mu\text{m}$ ne sont pas prises en compte. La distance moyenne et sa variance sont alors facilement obtenues. Le code renvoie également, sans avoir besoin des étapes décrites dans ce paragraphe, la surface moyenne des fibres. La distance centre à centre dépend du taux volumique de fibres de l'échantillon : elle augmente quand la fraction volumique de fibres diminue. On prendra alors l'écart relatif (écart type divisé par la moyenne) de la distance fibres-fibres pour comparer la dispersion entre deux échantillons.

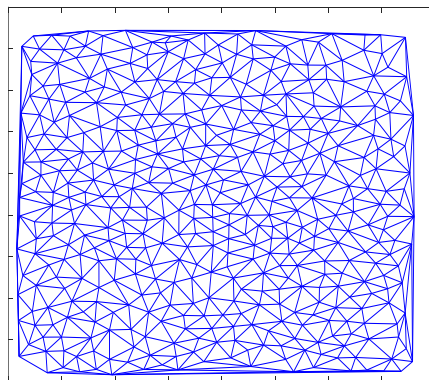


Figure II-17 : Triangulation de Delaunay associée à l'image de nappe PEKK/FC de la Figure II-15

Un calcul de taux d'agglomérats, à savoir la proportion de fibres qui se touchent, est également effectué. Le paragraphe précédent a expliqué que le script renvoyait la distance entre chaque sommet du triangle de Delaunay représentant le centre des fibres. Deux fibres sont alors considérées agglomérées (collées) si leur distance est inférieure ou égale à deux fois

le rayon moyen (donc le diamètre) d'une fibre, accessible à partir de la surface moyenne des fibres. Le script récupère alors les coordonnées et la surface de chaque fibre considérée comme agglomérée. En calculant le rapport entre l'aire totale des fibres agglomérées et la surface totale de fibres identifiées, le taux d'agglomérats est obtenu.

Distribution de fibres

On se propose de quantifier la distribution des fibres au sein de notre échantillon en évaluant une taille caractéristique d'un carré représentatif qui correspondrait à la surface d'analyse minimale permettant d'avoir un taux de fibres égal à celui de l'échantillon massif. Ainsi, plus le carré représentatif est petit, moins il faut de fibres pour être représentatif de la totalité de l'échantillon donc plus la distribution des fibres est homogène.

Comme pour la dispersion de fibres, une triangulation de Delaunay à partir du fichier .csv obtenu par ImageJ regroupant les coordonnées des centres de chaque fibre est effectuée. On procède alors par dichotomie. On génère aléatoirement, à 100 emplacements différents (Figure II-18), un carré de taille initiale a_i égale à :

$$a_i = \frac{d_{min} + \frac{d_{min}}{10}}{2} \quad (\text{II} - 1)$$

Ici d_{min} correspond à la dimension minimale des dimensions de l'image d'analyse selon si la largeur est plus grande ou petite que la longueur de l'image. Pour chaque carré généré de cette façon, on calcule le nombre de fibres qui s'y trouvent. Si le centre de la fibre dans le triangle de Delaunay appartient à l'intérieur du secteur, alors il est comptabilisé dans sa totalité. Sinon, il ne l'est pas. On obtient alors une moyenne ainsi qu'un écart type associé à cette moyenne du nombre de fibres dans un secteur de cette taille.

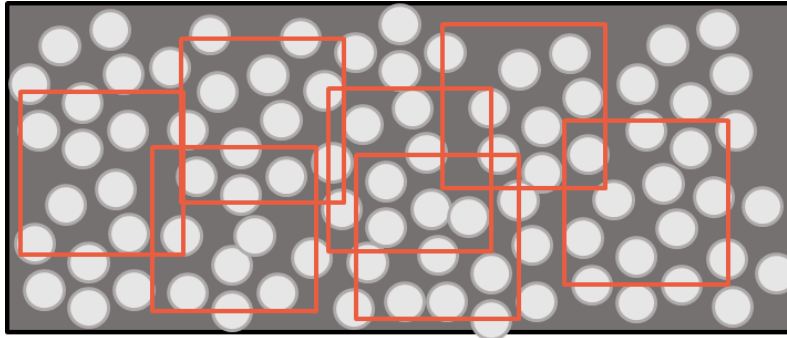


Figure II-18 : Schéma représentant la démarche dichotomique de génération aléatoire de carrés afin de déterminer un secteur représentatif de la distribution des fibres

Si l'écart relatif (écart type divisé par la moyenne) est supérieur à 10 %, on augmente la taille du carré. Sinon, on diminue la taille du carré. On procède ainsi pendant 20 itérations (on peut également mettre une condition d'erreur) jusqu'à obtenir un carré représentatif de la distribution des fibres.

III.2. Caractérisation des propriétés mécaniques

L'état de consolidation d'une plaque peut également être évalué au travers de ses propriétés mécaniques. Il existe de nombreux tests mécaniques utilisés pour les composites qui sollicitent l'interface entre les plis (donnant ainsi une information sur la qualité de consolidation de la plaque). Bien qu'il ne soit pas dimensionnant, le plus connu, et celui choisi pour évaluer la qualité de l'interface entre plis dans la thèse, est l'ILSS (InterLaminar Shear Strength) qui caractérise la résistance de la plaque à un cisaillement inter-plis. L'ILSS est un essai de flexion 3 points rapprochés, c'est-à-dire pour lequel les supports inférieurs sont proches l'un de l'autre. Cette géométrie induit un cisaillement pur au centre de la plaque.

Pour des raisons de charge maximale du dispositif existant au laboratoire, la norme choisie est l'ASTM D 2344 [16]. Un schéma détaillant les dimensions des échantillons et des supports inférieurs et supérieurs est donné dans la Figure II-19.a. L'échantillon doit avoir une largeur l deux fois plus élevée que l'épaisseur e et une longueur L égale à six fois e . Le poinçon supérieur a un diamètre de 6 mm. Les deux supports inférieurs ont un diamètre de 3 mm et sont séparés d'une distance égale à $4e$.

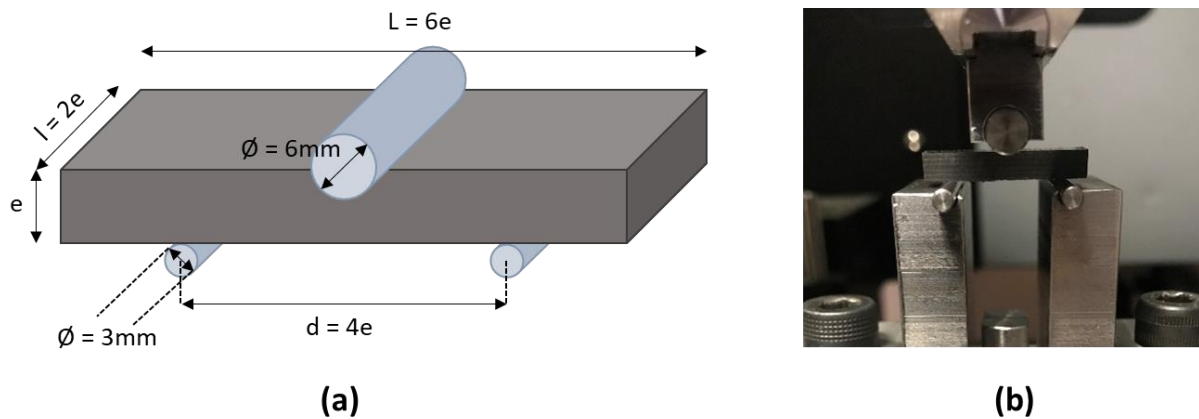


Figure II-19 : (a) Schéma de la configuration d'un essai d'ILSS selon la norme ASTM D 2344 et (b) Image du montage réalisé au PIMM

Le montage du PIMM, pouvant supporter 10 kN de charge maximale, a été adapté pour être conforme à la norme ASTM D 2344. Ce montage est installé à des cellules de 50 kN dans une machine INSTRON 5581. Le dispositif final obtenu, avec un échantillon positionné, est donné Figure II-19.b. La vitesse de charge appliquée est 1 mm/min et on relève, à chaque instant, la force appliquée en fonction du déplacement vertical des poinçons inférieurs. Connaissant les dimensions initiales de la section de l'échantillon et relevant la force avant rupture F_R (équivalente à la charge maximale appliquée à l'échantillon avant rupture), on peut calculer l'ILSS (Eq.II-2). Les valeurs données dans la suite du manuscrit ont été moyennées sur 5 essais.

$$ILSS = \frac{3F_R}{4le} \quad (\text{II} - 2)$$

Ce montage a été validé auprès d'Hexcel en réalisant 5 mesures ILSS sur une plaque PEKK/FC UD 28 plis $[0]_{28}$ et QI 24 plis $[45/0/-45/90]_{3s}$, dont les valeurs étaient connues auprès de notre partenaire industriel. La Table II-5 donne les résultats d'ILSS obtenus pour ces deux plaques ainsi que l'IC 95 % associé aux mesures. Ces valeurs concordent avec les valeurs obtenues par les partenaires industriels. Par ailleurs, la très faible valeur de l'IC montre une très bonne reproductibilité des mesures, ce qui valide la fiabilité du montage.

Table II-5 : Valeurs d'ILSS ainsi que leur intervalle de confiance à 95% pour un 24 plis [45/0/-45/90]_{3s} et un UD 28 plis [0]₂₈, selon la norme ASTM D 2344

24 plis [45/0/-45/90] _{3s}		28 plis [0] ₂₈	
ILSS (MPa)	IC 95 % (MPa)	ILSS (MPa)	IC 95 % (MPa)
81,7	1,9	102,4	1,2

IV. Caractérisation physico-chimique

IV.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

IV.1.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de rendre compte d'une éventuelle dégradation d'un matériau au cours de sa mise en forme qui mettrait en jeu des températures élevées par exemple. Elle se base sur la mesure de variation de la masse d'un échantillon au cours de l'essai.

Il existe deux types de mesures en ATG.

- Soit on réalise l'essai à une température choisie et on mesure la variation de la masse en fonction du temps de la mesure. Ainsi, on peut voir au bout de combien de temps, le matériau (ou un des composants du matériau) se dégrade / volatilise.
- Soit on impose une rampe de température et on trace la variation de la masse en fonction de la température. On peut alors déterminer à partir de quelle(s) température(s), le(s) composant(s) se dégrade(nt) / volatilise(nt).

IV.1.2. Conditions expérimentales

Les essais ont été réalisés dans un appareil Q 500 de TA instruments. Après avoir taré la balance, on place une dizaine de mg de composite dans une nacelle reliée à une balance qui mesure la masse initiale de l'échantillon. Au cours de l'essai, une mesure de la masse à chaque

instant permet de connaître la variation de la masse de l'échantillon au cours du temps ou de la température. Les essais sont effectués sous azote N_2 .

Comme le montre la Figure II-20, deux types d'essais ont été réalisés. Une rampe de chauffe de 7 °C/min est appliquée jusqu'à 380 °C . On mesure alors la variation de masse lors de l'isotherme à cette température pendant 180 min (courbe verte). Le deuxième essai consiste à mesurer la variation de masse de l'échantillon pendant une chauffe jusqu'à 600 °C à 7 °C/min .

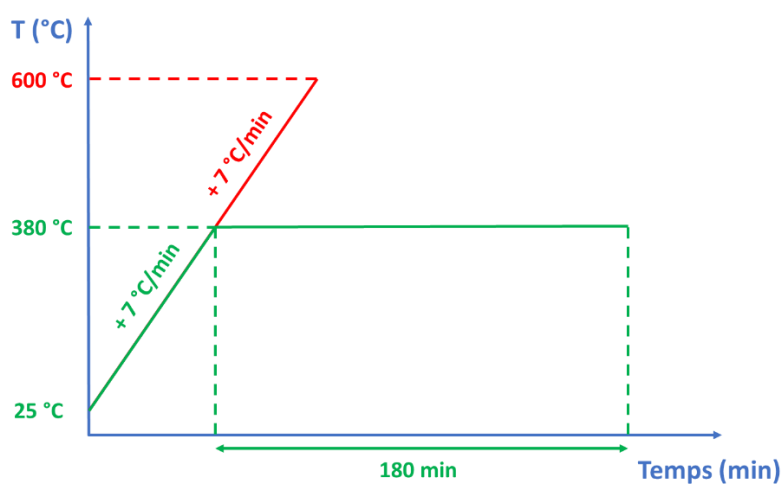


Figure II-20 : Cycles thermiques utilisés lors des essais en ATG sur des composites PEKK/FC. En vert, un maintien isotherme pendant 180 min et en rouge, une rampe de chauffe jusqu'à 600 °C

IV.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

IV.2.1. Principe général

La calorimétrie différentielle à balayage, DSC pour Differential Scanning Calorimetry en anglais, est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer les températures de transition (T_g et T_f) d'un échantillon ainsi que son éventuel taux de cristallinité, χ_c .

La DSC fonctionne selon le principe suivant. Un échantillon est placé dans une cellule reliée à un thermocouple. Parallèlement, une autre cellule, vide, nommée référence, est aussi reliée à un thermocouple. On applique alors un cycle thermique et la DSC ajuste la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer la capsule contenant l'échantillon par rapport à la référence,

les deux capsules devant être constamment à la même température. Tant qu'il n'y a pas de transition thermique, l'appareil chauffe de façon constante l'échantillon par rapport à la référence. A la T_g ou à la T_f , l'échantillon absorbe de la chaleur, l'appareil est alors forcé de fournir davantage d'énergie pour maintenir une température constante entre l'échantillon et la référence. Cela se traduit par un pic endothermique dans les courbes (thermogrammes) de DSC. A l'inverse, la cristallisation est un processus exothermique (l'échantillon libère de l'énergie), la DSC doit alors fournir moins de chaleur à l'échantillon par rapport à la référence.

IV.2.2. Conditions expérimentales

Les essais ont été effectués dans un appareil DSC à flux de chaleur Q1000 de TA instrument. Les capsules de référence et d'échantillon sont dans un même four. Pour éviter toutes réactions entre l'environnement et l'échantillon, l'essai se fait en présence de gaz inerte N_2 . Le cycle thermique utilisé pour les mesures de DSC est celui donné en Figure II-21. Une rampe de chauffe de $+5\text{ °C/min}$ est appliquée de 20 °C à 400 °C (afin d'être bien au-delà de la T_f du PEKK). Cette première phase permet de connaître l'état de cristallinité de départ des nappes ou composites (grâce au pic de cristallisation froide) ainsi que relever leurs T_g et T_f . Après un isotherme de 5 min à 380 °C , un refroidissement à -5 °C/min est appliqué jusqu'à l'ambiante. Cette dernière étape donne l'enthalpie de cristallisation chaude.

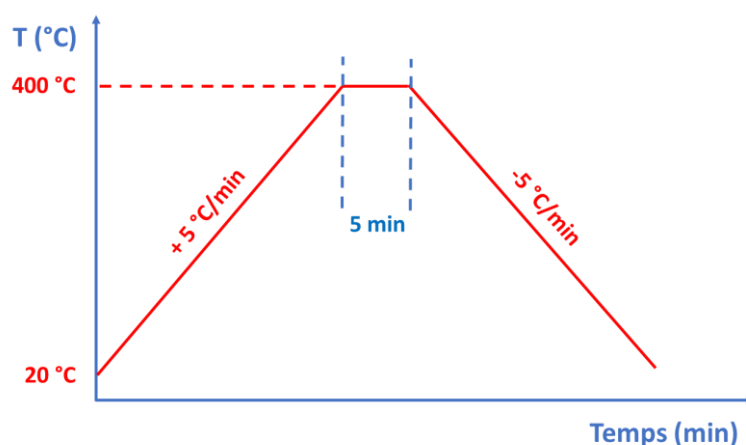


Figure II-21 : Cycle thermique utilisé pour les mesures de DSC

IV.3. Rhéologie

IV.3.1. Principe général

L'écoulement de la résine seule ou du composite est étudié au travers de mesures rhéologiques réalisées sur un rhéomètre en géométrie plan-plan, en oscillation (dynamique) et en écoulement. Le principe d'un rhéomètre consiste à imposer, à une température supérieure à la T_f du polymère en général, une certaine déformation (sinusoïdale dans les mesures en oscillation) à l'échantillon et d'en mesurer la contrainte correspondante grâce au couple nécessaire pour assurer ladite déformation imposée. Trois cas se présentent alors, comme montré dans la Figure II-22.

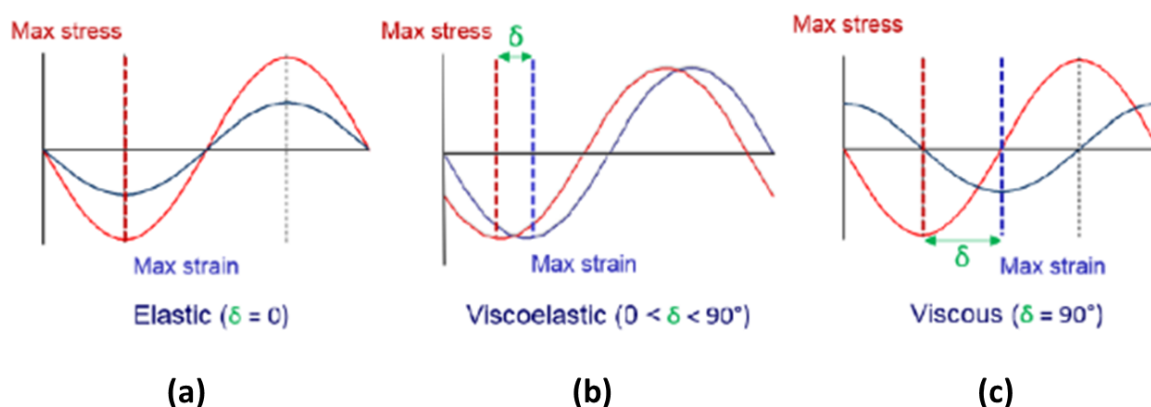


Figure II-22 : Courbe de déformation imposée et contrainte associée pour un matériau (a) purement élastique, (b) purement visqueux et (c) viscoélastique [17]

Pour un matériau parfaitement élastique, il n'y a aucun déphasage entre la déformation imposée et la contrainte correspondante (Figure II-22.a). Ce déphasage est représenté par δ (définie dans l'Eq.II-3, où $\tan(\delta)$ est le facteur de perte) et vaut 0° pour ce cas-ci. Pour un matériau parfaitement visqueux (Figure II-22.c), les courbes de déformation et contrainte sont en opposition de phase ($\delta = 90^\circ$). Enfin, pour les matériaux dits viscoélastiques comme la plupart des polymères, il y a à la fois une contribution élastique et visqueuse. L'angle de perte δ est compris alors entre 0° et 90° .

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (\text{II} - 3)$$

Les essais rhéologiques en oscillation mettent en jeu des déformations sinusoïdales à une certaine vitesse angulaire ω . Ces mesures donnent accès au module complexe G^* défini ci-après :

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{II} - 4)$$

De là il est possible de remonter à la viscosité complexe η^* du matériau :

$$\eta^* = \frac{|G^*|}{\omega} \quad (\text{II} - 5)$$

IV.3.2. Conditions expérimentales

La mesure de rhéologie ont été effectuées sur deux rhéomètres. Tous les résultats sur la résine seule ainsi que ceux donnés dans le Chapitre IV sur les essais interrompus de squeeze flow sont obtenus avec un rhéomètre Anton Paar MCR 502. La modélisation du squeeze flow détaillée dans le Chapitre III, en géométrie carrée et circulaire, quant à elle a été réalisée avec le rhéomètre DHR 20 de TA Instrument. Comme nous verrons dans le Chapitre III, l'Anton Paar a la capacité de contrôler la rampe de force appliquée et le TA permet de faire des essais sur des géométries carrées.

Pour le rhéomètre MCR 502, une heure de chauffe électronique est nécessaire avant toutes mesures expérimentales. Le moteur est ensuite calibré sous le flux de gaz qui va être utilisé afin de soustraire la contribution de ce gaz sur le couple mesuré. Dans la même idée, le rhéomètre DHR 20 doit être calibré afin d'enlever les contributions frictionnelles et inertielles du couple mesuré.

L'étape de calibration est suivie du « Zéro gap » à température ambiante, consistant à mettre en contact les deux plateaux afin d'initialiser le « zéro » de l'entrefer (distance séparant les deux géométries). La température dans le rhéomètre peut alors monter jusqu'à celle de l'étude, et on procède alors à nouveau au zéro gap.

Nous procédons ensuite comme suit :

- On remonte le plateau supérieur et on introduit l'échantillon (PEKK seul ou composite) dans le rhéomètre, entre les deux géométries.

- Après avoir réatteint la température d'essai, le plateau supérieur vient en contact de l'échantillon. Si besoin, une certaine force peut être appliquée pour être certain d'être en contact entre les plateaux et l'échantillon. Pour le cas de la résine seule, après fusion, il y a un excès de polymère en périphérie des deux plateaux. On ébavure alors la résine, consistant à enlever cette couche de polymère excédante.
- On attend à nouveau que la température se stabilise à la température souhaitée et on peut alors lancer l'essai.

Ces deux rhéomètres sont utilisés sous azote N₂ et les essais se font à 380 °C (soit environ 50 °C au-dessus de la température de fusion du PEKK). Les caractéristiques générales des essais sont récapitulées dans la Table II-6.

Table II-6 : Récapitulatif des paramètres des essais sous rhéomètre

Gaz	Température	Plateaux	Diamètre géométries	Type de géométrie
N ₂	380 °C	Acier inoxydable	25 mm	Plan-plan

V. Références

- [1] Choupin T. Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters. PhD Thesis, Ecole Nationale des Supérieure des Arts et Métiers, Paris, 2017.
- [2] Choupin T, Fayolle B, Régnier G, Paris C, Cinquin J, Brulé B. Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer. *Polymer (Guildf)* 2017;111:73–82. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.033>.
- [3] Arquier R, Iliopoulos I, Régnier G, Miquelard-Garnier G. Consolidation of continuous-carbon-fiber-reinforced PAEK composites: a review. *Mater Today Commun* 2022;32. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104036>.
- [4] Arkema. Kepstan PEKK[®]. Tech Data Sheet 2022.
- [5] Arkema. Kepstan[®] PEKK 6002. Tech Data Sheet 2022.
- [6] Arkema. Kepstan[®] PEKK 7002. Tech Data Sheet 2022.
- [7] Arkema. Kepstan[®] PEKK 7003. Tech Data Sheet 2022.
- [8] Arkema. Kepstan[®] PEKK 8002. Tech Data Sheet 2022.
- [9] Hexcel Corporations. HexTow[®] AS7 Carbon Fiber. Tech Data Sheet 2020.
- [10] Slange TK, Groupe WJB, Warnet LL, Wijskamp S, Akkerman R. Towards the combination of automated lay-up and stamp forming for consolidation of tailored composite components. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;119:165–75. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.01.016>.
- [11] Mantell SC, Qiuling W, Springer GS. Processing Thermoplastic Composites in a Press and by Tape Laying—Experimental Results. *J Compos Mater* 1992;26:2378–401. <https://doi.org/10.1177/002199839202601603>.
- [12] Maire E, Buffière J-Y, Salvo L, Blandin JJ, Ludwig W, Michel LJ. On the Application of X-ray Microtomography in the Field of Materials Science. *Adv Eng Mater* 2001;3:539–46.
- [13] Feldkamp LA, Davis LC, Kress JW. Practical cone-beam algorithm. vol. 1, In: *Journal of the Optical Society of America A*; 1984, p. 612–9. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.1.000612>.
- [14] Elmoutaouakkil A, Salvo L, Maire E, Peix G. 2D and 3D Characterization of Metal Foams Using X-ray Tomography. *Adv Eng Mater* 2002;4:803–7. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(20021014\)4:10<803::AID-ADEM803>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1527-2648(20021014)4:10<803::AID-ADEM803>3.0.CO;2-D).
- [15] Weitkamp T, Scheel M, Giorgetta J, Joyet V, Le Roux V, Cauchon G, et al. The tomography beamline ANATOMIX at Synchrotron SOLEIL. *J Phys Conf Ser* 2017;849:012037. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/849/1/012037>.
- [16] Standard D 2344. Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States: 2000.
- [17] Worldwide MI. A Basic Introduction to Rheology. 2016.

Chapitre III : Etude de l'écoulement

Table des matières

I.	Écoulement de la résine PEKK seule.....	95
I.1.	Mesure de viscosité en oscillation	95
I.1.1.	Mise en place expérimentale	95
I.1.2.	Balayage en amplitude de déformation.....	96
I.1.3.	Balayage en fréquence	97
I.2.	Mesure de viscosité en continue.....	98
I.3.	Squeeze flow de la résine	99
I.3.1.	Conditions expérimentales.....	100
I.3.2.	Profils expérimentaux	101
I.3.3.	Modélisation du squeeze flow	101
II.	Écoulement du composite PEKK/FC.....	104
II.1.	Mesures en oscillation.....	104
II.2.	Squeeze flow sur un empilement de nappes	106
II.2.1.	Mise en place expérimentale	106
II.2.2.	Généralités du mode d'écoulement du composite.....	107
II.2.3.	Description des courbes expérimentales	108
II.2.4.	Rôle de l'interface pli-pli dans le squeeze flow	109
II.2.5.	Bilan et discussion	111
II.3.	Squeeze flow du composite consolidé	111
II.3.1.	Mise en place expérimentale	111
II.3.2.	Développement analytique	113
II.3.3.	Modélisation sur un composite UD et [0/90].....	116
II.3.4.	Effet de la pression sur la modélisation	119
II.3.5.	Effet de la taille des plateaux sur la modélisation en squeeze flow	123
II.3.6.	Comparaison avec des méthodes en oscillation	124
III.	Conclusion	127
IV.	Références.....	129

Chapitre III : Etude de l'écoulement

La consolidation est une étape cruciale visant à obtenir une pièce composite dépourvue de porosités et possédant les propriétés mécaniques visées par le cahier des charges. Comme énoncé dans le Chapitre I, la viscosité des thermoplastiques hautes performances est bien plus élevée que celle des thermodurcissables habituellement utilisés dans l'industrie aéronautique ($\approx 1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ par rapport à $\approx 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [1]). Or, la consolidation sous VBO se fait sous faible pression ($< 1 \text{ bar}$). Ainsi, l'écoulement du composite est limité et la résorption des porosités est dès lors difficile. Une bonne maîtrise de celui-ci devient dès lors primordiale pour optimiser la qualité des composites, ce qui fait l'objet de ce chapitre.

I. Ecoulement de la résine PEKK seule

Avant d'étudier le comportement rhéologique complexe du composite, il faut pleinement comprendre celui de la résine seule.

I.1. Mesure de viscosité en oscillation

I.1.1. Mise en place expérimentale

Nous avons à disposition de la résine PEKK sous la forme de flakes (produit en sortie de synthèse) ou de plaques de $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ (Figure III-1), issues de flakes qui ont été d'abord granulés puis injectés.

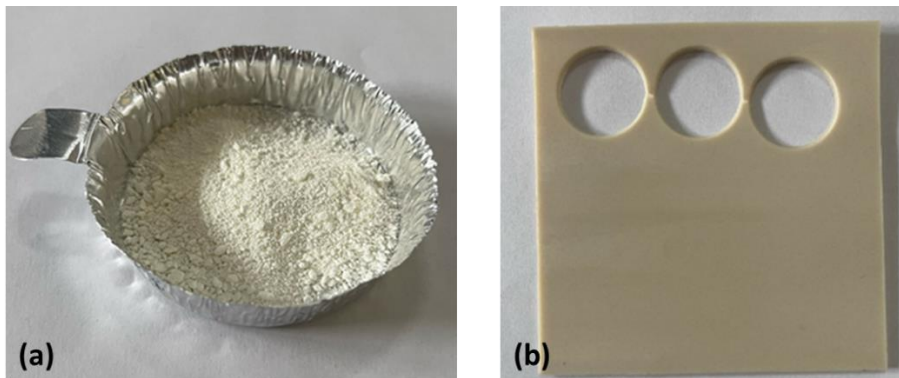


Figure III-1 : Résine PEKK sous forme de (a) flakes et (b) plaques

A partir des plaques, des pastilles de 25 mm de diamètre (et 2 mm d'épaisseur) sont obtenues à l'aide d'un emporte-pièce (Figure III-1.b). Ces pastilles sont mises dans une cloche à vide à 150 °C pendant 24 h. Ces pastilles seront comparées à des pastilles faites à partir de flakes, séchées sous les mêmes conditions. Pour cela, environ 50 mg de PEKK sont introduits à l'aide d'une spatule dans un dispositif pensé au PIMM (Figure III-2.a) permettant de compresser (à l'aide d'une colonne) et d'obtenir une pastille compacte d'environ 1 mm d'épaisseur (Figure III-2.b).

Les mesures rhéologiques sur la résine seule ont été réalisées à l'aide de l'Anton Paar MCR 502. Les différentes calibrations et protocoles expérimentaux ont été présentés dans le Chapitre II.

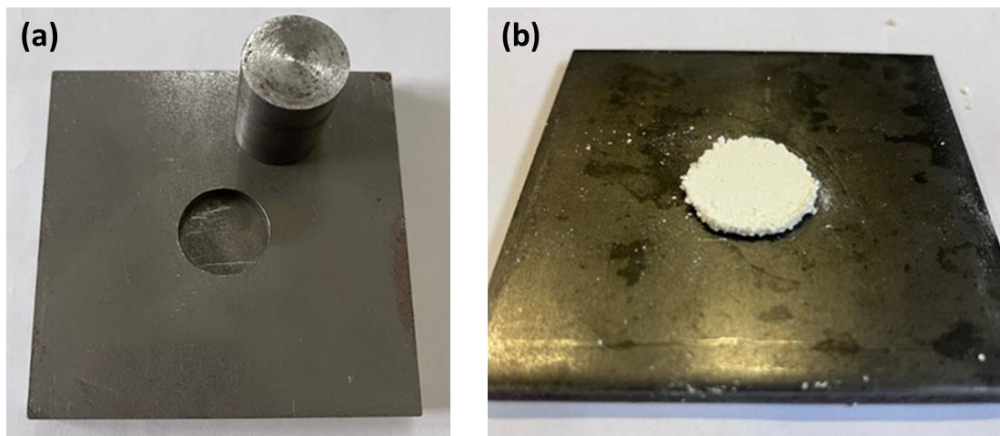


Figure III-2 : (a) Dispositif pour l'obtention de pastilles de 25 mm de diamètre à partir de flakes et (b) exemple de pastille de PEKK obtenu

1.1.2. Balayage en amplitude de déformation

Les mesures en oscillation commencent toujours par des essais de balayage en amplitude de déformation (γ_0). Cela permet d'obtenir le régime de viscoélasticité linéaire (LVER, *Linear ViscoElastic Regime*) du polymère, fixant le domaine de validité des équations linéaires classiques en rhéologie prises en compte par le rhéomètre. Pour cela, il faut déterminer la plage d'amplitude de déformation dans laquelle le module de stockage G' est indépendant de γ_0 , *i.e.* G' est constant. Autrement dit, il suffit de déterminer l'amplitude de déformation maximale pour laquelle G' est encore constant et se placer, par la suite, à un γ_0 inférieur.

Les essais de balayage en amplitude de déformation ont été réalisés avec une fréquence angulaire égale à 100 rad/s, car cette valeur est la borne maximale du balayage en fréquence utilisée dans la section suivante. Les résultats sont présentés en Figure III-3. Les traits rouges et bleus verticaux fixent le LVER. On se placera par la suite à 5 % d'amplitude de déformation, valeur bien inférieure à celle de la limite du domaine linéaire, mais permettant d'avoir suffisamment de couple pour obtenir une bonne précision des résultats dans la suite.

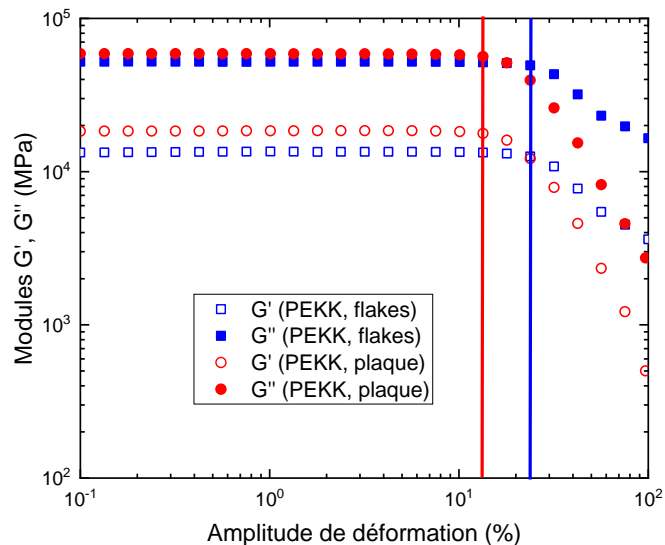


Figure III-3 : Balayage en amplitude de déformation de pastilles de PEKK, à partir de flakes ou plaques, à 100 rad/s, 380 °C et sous N₂

I.1.3. Balayage en fréquence

Les essais de balayage en amplitude de déformation sont en général suivis d'essais de balayage en fréquence afin de déterminer la viscosité d'un fluide. Les résultats pour les flakes ou plaques de PEKK, séchés, sont donnés Figure III-4 sur une plage allant de 1 rad/s à 100 rad/s, pour une amplitude de déformation de 5 %, à 380 °C et sous N₂. Les essais se font dans le sens décroissant des vitesses angulaires *i.e.* de 100 rad/s à 1 rad/s. En effet, les points proches de 100 rad/s sont beaucoup plus rapidement obtenus que ceux à basses fréquences angulaires. Ainsi, dans le cas où le polymère évoluerait suite à une longue exposition à haute température, par précaution, les essais sont systématiquement effectués des plus hautes aux plus basses fréquences angulaires.

La Figure III-4 montre des courbes de viscosités complexes sensiblement les mêmes entre flakes et plaques de PEKK : aux hautes fréquences angulaires, le polymère est légèrement rhéofluidifiant. A mesure que la vitesse angulaire baisse, le plateau Newtonien est obtenu pour les deux échantillons. Néanmoins, aux plus basses fréquences angulaires, la viscosité a l'air de ré-augmenter (au lieu de se stabiliser) : une éventuelle évolution du polymère au cours de l'essai, par exemple de nature thermo-oxydative due aux traces d'O₂ présentes dans le flux de N₂, n'est pas à négliger. Cependant, une valeur moyenne de la viscosité newtonienne peut être obtenue à 670 Pa.s pour la résine.

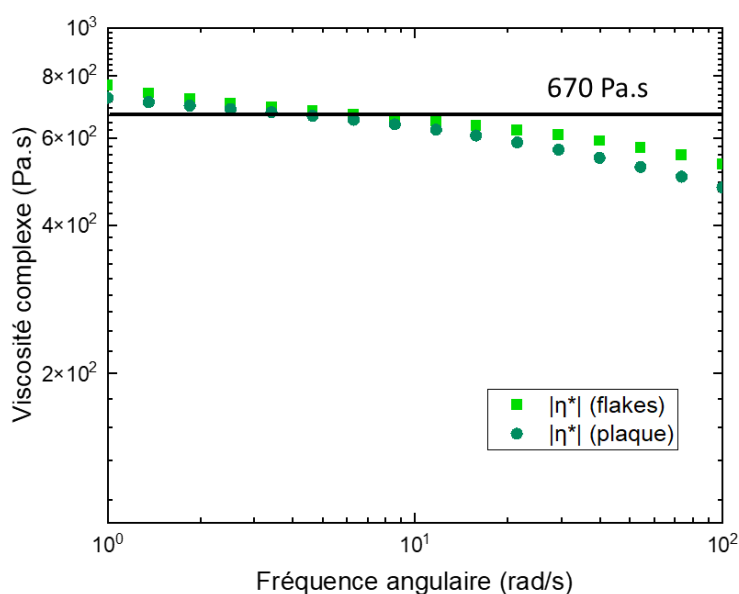


Figure III-4 : Balayage en fréquence de pastilles de PEKK, à partir de flakes ou plaques, à 5 % d'amplitude de déformation, 380 °C et sous N₂

1.2. Mesure de viscosité en continue

Des essais en cisaillement continu, de 0,01 s⁻¹ à 1 s⁻¹ (en 180 s) ont également été réalisés sur du PEKK seul sous forme de flakes afin d'obtenir la viscosité du composite via une deuxième méthode. On obtient alors la Figure III-5. Comme vu dans le Chapitre I, en appliquant le principe de Cox-Merz reliant le module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire à la viscosité en fonction du taux de cisaillement [2], on peut superposer les courbes

de viscosité obtenues en oscillation et en continu. Cette loi est communément valide dans le cas de systèmes de polymères non chargés [3,4].

La courbe obtenue montre un profil de viscosité assez constant dans la gamme des taux de cisaillement mesurés. La viscosité, en écoulement, obtenue est de l'ordre de 650 – 700 Pa.s, en accord avec les résultats de la section précédente.

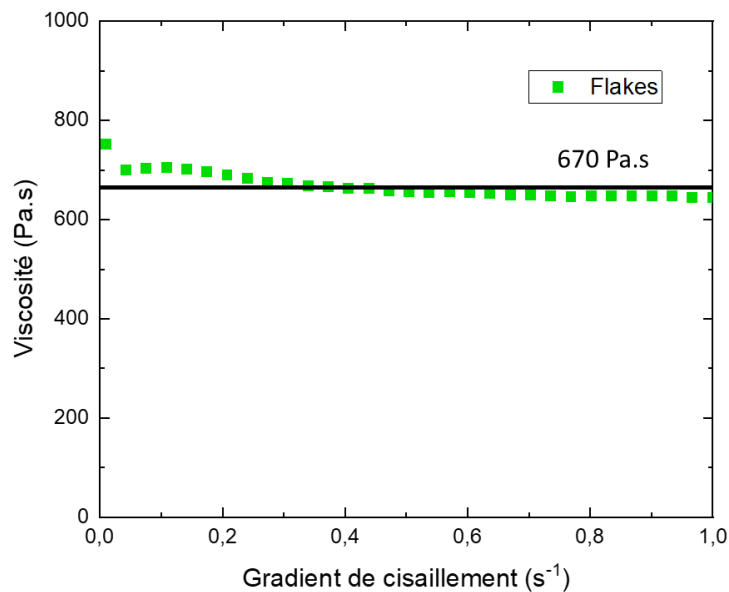


Figure III-5 : Viscosité du PEKK sous forme de flakes obtenue via un essai en continu (380 °C sous N₂)

1.3. Squeeze flow de la résine

Comme énoncé dans le Chapitre I, le squeeze flow est l'un des modes d'écoulement majeurs lors de la consolidation [5]. Des mesures de squeeze flow permettent aussi indirectement de retrouver les paramètres de viscosité d'un polymère [6] mais surtout d'un composite [7,8]. On se propose donc d'étudier d'abord le comportement en squeeze flow de la résine seule avant de s'intéresser à celui du composite. Cette section a deux buts principaux : en modélisant le squeeze flow de la résine à partir des valeurs de viscosités obtenues dans les parties I.1 et I.2, on pourra alors prédire le comportement du polymère en cas de changements de force appliquée ou de taille d'échantillons (épaisseur, diamètre). Par ailleurs, si la modélisation est correcte, alors le protocole expérimental de squeeze flow et sa modélisation seront validés.

I.3.1. Conditions expérimentales

Le squeeze flow est l'écoulement radial d'un fluide lorsque celui-ci est soumis à une pression. Dans le cadre de cette étude, on applique une force qui reste constante lors de l'essai et on enregistre la variation de l'entrefer (distance entre les deux plateaux du rhéomètre, donc correspondant à l'épaisseur de l'échantillon compressé) en fonction du temps.

Les essais de squeeze flow sur résine sont également effectués dans le rhéomètre Anton Paar MCR 502, avec des géométries circulaires de 25 mm de diamètre, comme précisé dans le Chapitre II. La réalité de l'expérimentation fait qu'il est impossible d'atteindre la force F_0 demandée instantanément. Ainsi, le cycle utilisé pour ces essais inclut une rampe de force, tel que présenté à la Figure III-6. On procède comme suit :

- Après avoir mis l'échantillon dans le rhéomètre, ébavuré et atteint le palier de température à 380 °C (voir Chapitre II), les plateaux viennent en contact de l'échantillon.
- On applique ensuite une rampe de force de 0 à F_0 (variant de 1 N à 3 N, soit entre 0,02 et 0,06 bar).
- On maintient cette force F_0 pendant une heure.
- On peut alors tracer la variation de l'entrefer en fonction du temps.

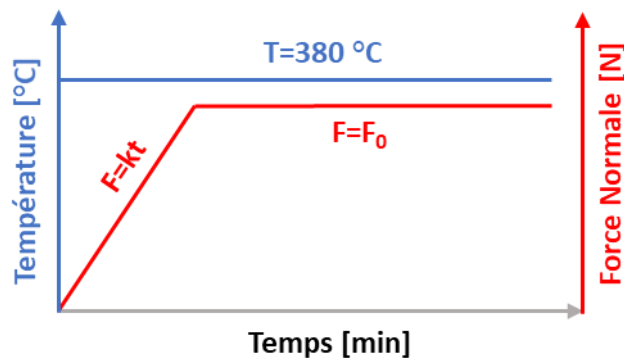


Figure III-6 : Profils de force normale et température lors des essais de squeeze flow du PEKK seul

I.3.2. Profils expérimentaux

Les profils de squeeze flow sur la résine PEKK seule (sous forme de plaques) sont donnés dans la Figure III-7, à 380 °C et sous N₂, à une force constante F_0 égale à 1 N et 3 N.

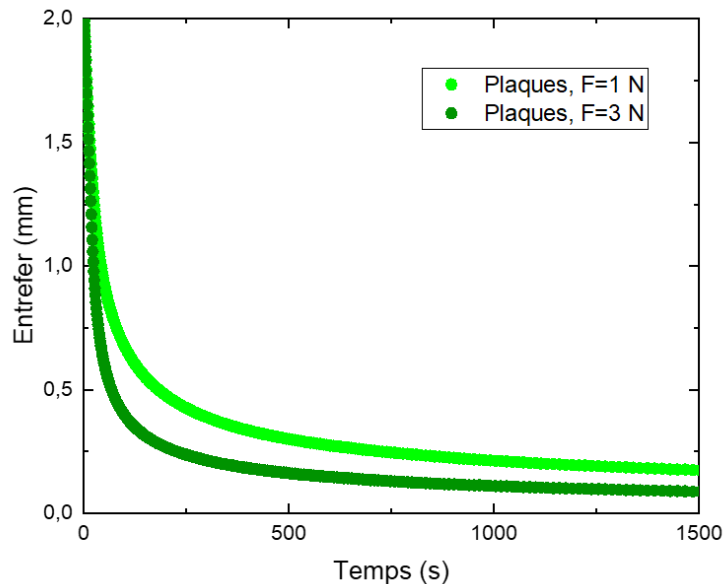


Figure III-7 : Squeeze flow de plaques de PEKK séchées, à $F_0 = 1 \text{ N}$ (0,02 bar) et $F_0 = 3 \text{ N}$ (0,06 bar), à 380 °C sous N₂

Les deux courbes présentent une tendance similaire : une diminution très rapide de l'entrefer suivie d'un palier. Trivialement, l'échantillon le plus pressé ($F_0 = 3 \text{ N}$, points vert foncé) est celui qui présente une diminution de l'entrefer la plus importante : la résine s'écoule hors de la zone délimitée par les plateaux.

I.3.3. Modélisation du squeeze flow

Pour modéliser les courbes de squeeze flow sur de la résine PEKK seule comme celles obtenues en Figure III-7, on utilise la loi de Stefan [9], relativement adaptée pour les fluides Newtoniens. La loi ainsi que ses hypothèses ont été présentées dans le Chapitre I.

En reprenant les deux phases (rampe de force puis force constante) de la Figure III-6 et en intégrant la loi de Stefan, nous obtenons la relation liant la demi-épaisseur de l'échantillon

(voir Figure III-8) $h(t)$ dans le cas d'une rampe de force (Eq.III-1) et d'une force constante (Eq.III-2).

$$\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} = \frac{8kt^2}{3\pi\eta R^4} \quad \text{si } F = kt \quad (\text{III} - 1)$$

$$\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} = \frac{16F_0 t}{3\pi\eta R^4} \quad \text{si } F = F_0 \quad (\text{III} - 2)$$

Ici, h_0 est la demi-épaisseur initiale de l'échantillon, k est la pente de la rampe de force, η est la viscosité Newtonienne et R est le rayon des plateaux du rhéomètre (ici 12,5 mm).

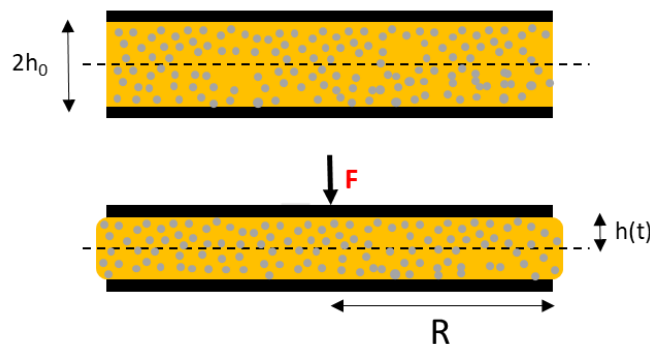


Figure III-8 : Schéma d'un échantillon soumis à un essai de squeeze flow (extrait du Chapitre I)

Les résultats expérimentaux de squeeze flow d'une plaque de PEKK compressée à 2 N ($p = 0,04$ bar) ainsi que la modélisation associée en considérant une force constante uniquement et une viscosité de 650 Pa.s, sont présentés dans la Figure III-9.

La courbe noire est obtenue en considérant une force $F_0 = 2$ N immédiatement. On voit alors la courbe théorique qui décroît beaucoup plus rapidement que la courbe expérimentale (points verts). En effet, au début de l'essai, la force (représentée par les carrés violets) n'a pas atteint sa valeur finale, limitant alors la compression du polymère fondu. Néanmoins, les courbes noires et vertes se rejoignent après 150 s. Considérer uniquement une force constante permet donc tout de même de bien rendre compte du comportement en squeeze flow d'un fluide aux temps longs. Comme le montre la Figure III-10, pour bien modéliser aux temps courts, il faut d'abord considérer une force égale à kt (zone rouge) puis une force constante (ici 2 N, zone bleue). La combinaison des deux modèles (courbe rouge puis courbe bleue) permet de bien ajuster la courbe expérimentale.

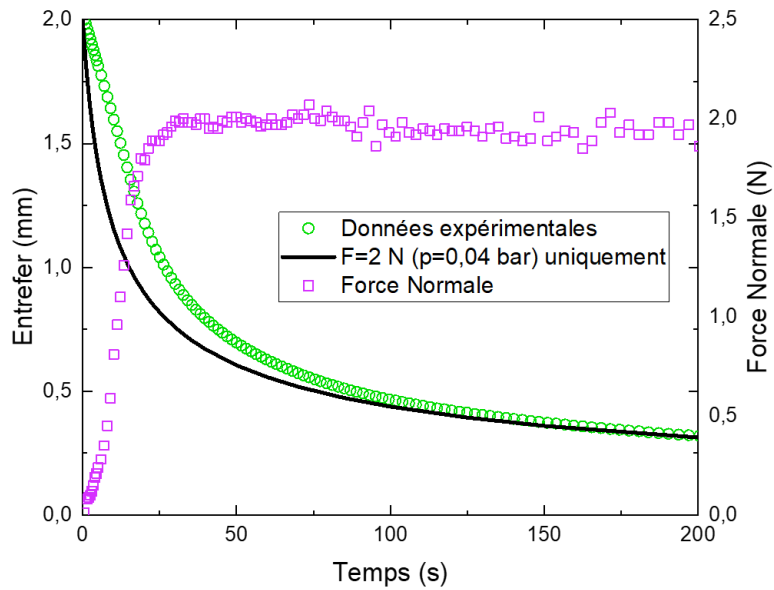


Figure III-9 : Profil de la force appliquée et courbe expérimentale de squeeze flow dans le cas d'une plaque séchée de PEKK soumise à une force de 2 N ($p = 0,04$ bar), à 380 °C sous N_2 , ainsi que sa modélisation considérant directement une force constante (courbe noire)

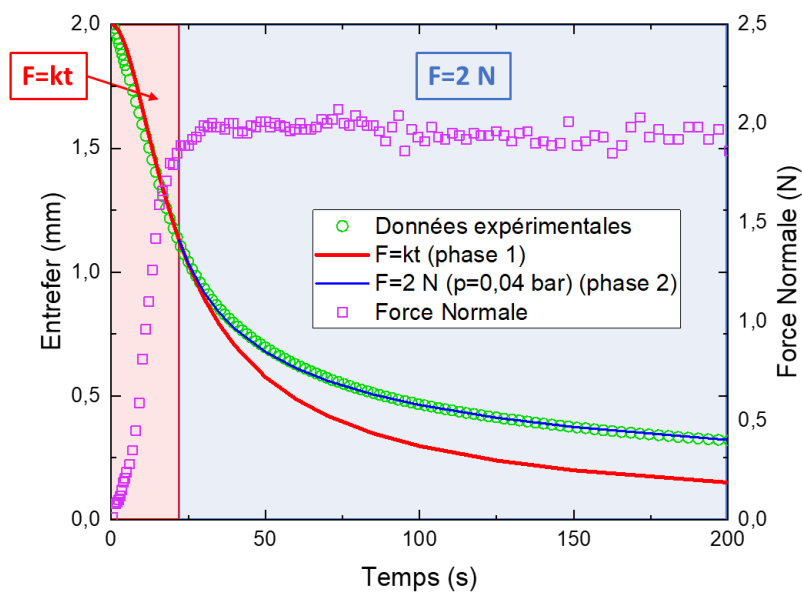


Figure III-10 : Profil de la force appliquée et courbe expérimentale de squeeze flow dans le cas d'une plaque séchée de PEKK soumise à une force de 2 N ($p = 0,04$ bar), à 380 °C sous N_2 , ainsi que sa modélisation considérant les deux phases : une rampe de force (courbe rouge) et une force constante (courbe bleue)

Cette même méthodologie de modélisation a été réalisée avec d'autres forces et également sur des flakes, avec un très bon accord avec l'expérience à chaque fois (voir Annexe 3). Cela valide le modèle choisi mais aussi le protocole expérimental de façon plus générale.

II. Ecoulement du composite PEKK/FC

II.1. Mesures en oscillation

Tout comme les essais en oscillation sur la résine seule, ceux sur les composites commencent par un balayage en amplitude de déformation. Pour une fréquence angulaire de 10 rad/s, sur une amplitude de déformation allant de 0,01 % à 10 % ainsi qu'une force constante de 5 N, soit une pression de 0,1 bar, pour assurer un contact entre les plateaux et la nappe, les résultats sur une seule nappe (nappe 1, voir Table II-3 du Chapitre II) d'épaisseur 200 μm sont donnés dans la Figure III-11. Les nappes étant très fines, il était inutile de les sécher avant l'essai car le temps que l'empilement se fasse et entre dans le rhéomètre, les nappes auraient partiellement repris en eau. On observe alors que le LVER est valide jusqu'à environ 0,1 % d'amplitude de déformation. Dans la suite, nous utiliserons cette valeur comme amplitude de déformation fixe.

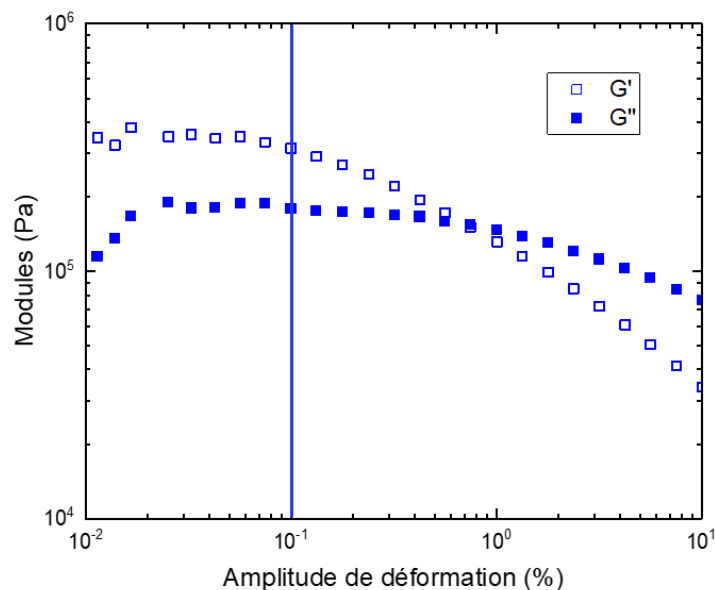


Figure III-11 : Balayage en amplitude de déformation d'un pli de composite (nappe 1) à 10 rad/s et sous 45 N ($p = 0,1$ bar), 380 °C et sous N_2

Pour les essais de balayage en fréquence, après avoir découpé des disques à l'aide d'un emporte-pièce de section circulaire de 25 mm, on empile au préalable manuellement 4 nappes UD [0]₄ et QI [0/45/90/-45]. Les résultats pour une amplitude de déformation de 0,1 % (en faisant l'hypothèse que le composite reste dans le LVER) avec un appui constant de 0,1 bar, à 380 °C et sous N₂ sont donnés dans la Figure III-12.

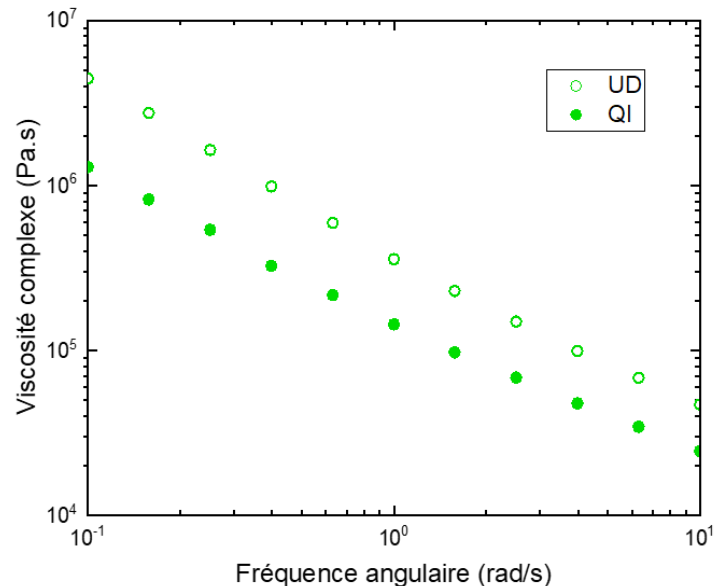


Figure III-12 : Balayage en fréquence d'un empilement UD et QI de nappes 1 à 0,1 % d'amplitude de déformation, 5 N ($p = 0,1$ bar), 380 °C et sous N₂

Les nappes, que ce soit pour un empilement UD ou QI, présentent un comportement rhéofluidifiant à toutes les fréquences angulaires. Les viscosités complexes obtenues sont, contre-intuitivement, nettement plus élevées pour l'empilement UD que pour le QI. Cette différence peut s'expliquer par la présence de glissement interpli (voir Chapitre I) qui est d'autant plus important que la différence d'orientation de fibres entre deux plis consécutifs est grande [10]. Le couple requis pour assurer la fréquence angulaire et l'amplitude de déformation demandées s'en verrait réduit et la viscosité sous-estimée pour l'empilement QI. Ainsi cette viscosité engloberait la contribution du cisaillement intrapli et glissement interpli.

Ces essais posent néanmoins quelques problèmes :

- D'après l'étude de l'art, l'écoulement n'étant pas homogène (uniquement dans la direction transverse des fibres) pour les composites renforcés en fibres continues [11], la valeur de viscosité, pour l'UD ou le QI, serait erronée.

- Deignan *et al.* [12] évoque l'existence de shear banding (voir Chapitre I). La pression de 0,1 bar appliquée ne serait probablement pas suffisante pour déformer toute la matière dans l'épaisseur.
- Enfin, la règle de Cox-Merz n'est en général pas valide pour les systèmes fortement chargés comme les composites PEKK/FC utilisés dans la thèse [13,14].

Pour ces raisons, nous avons cherché à caractériser la viscosité des composites PEKK/FC via la modélisation d'essais de squeeze flow.

II.2. Squeeze flow sur un empilement de nappes

Pour rappel, les expérimentations de squeeze flow consistent à appliquer une pression sur un échantillon (ici composite) et d'étudier la variation de l'entrefer en fonction du temps.

II.2.1. Mise en place expérimentale

Comme pour les essais en oscillation sur les nappes de composites, on découpe des disques de 25 mm à l'aide d'un emporte pièces et on effectue (manuellement) l'empilement de 12 plis. Les empilements utilisés dans la partie II.2 sont soit UD $[0]_{12}$, soit croisés $[0/90]_6$ ou soit « isotropes » $[0/45/90/-45/15/60/-15/-60/30/75/-30/-75]$.

Le cycle de squeeze flow utilisé pour l'empilement de nappes (Figure III-13) est légèrement différent de celui de la résine (Figure III-6) afin de mieux contrôler la diminution de l'épaisseur de l'échantillon avec la température. L'empilement est en effet placé à 250 °C dans le rhéomètre. On applique alors une rampe de température jusqu'à 380 °C avec une force de maintien de 1 N afin d'assurer un contact entre les plateaux et l'échantillon. Ici, la mesure précise de l'entrefer est nécessaire. Les plateaux se dilatant au cours de la chauffe, il est indispensable d'effectuer une calibration thermique (consistant à mesurer le « Zéro gap » sur toute la gamme de température) afin de mesurer le coefficient d'expansion thermique des plateaux. Cette étape, de 250 °C à 380 °C sous 1 N, sert à sécher et ainsi enlever l'eau présente dans les nappes. Puis un maintien à 380 °C et 1 N pendant 5 min est effectué pour homogénéiser l'empilement en température. On applique alors une rampe de force de 1 N à 45 N en 300 s suivi d'un maintien à 45 N et 380 °C pendant une heure. Pour des plateaux

circulaires de 25 mm de diamètre, cela fait une pression de 0,92 bar, du même ordre de grandeur de ce que l'on retrouve lors des consolidations sous VBO.

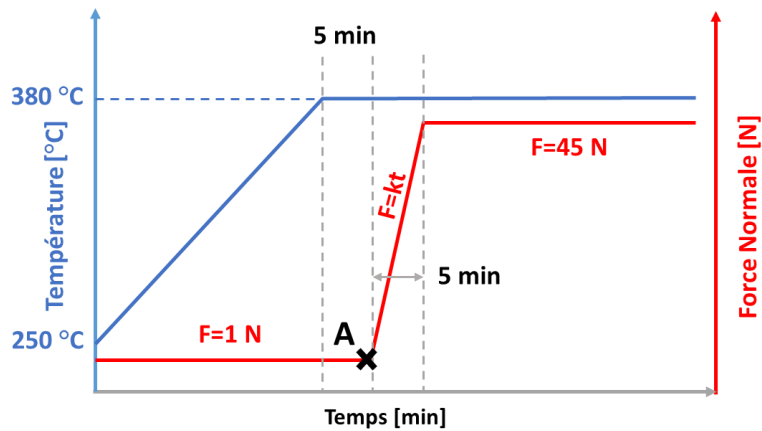


Figure III-13 : Profils de force normale et température lors des essais de squeeze flow d'un empilement de nappes

II.2.2. Généralités du mode d'écoulement du composite

En mettant deux films de polyimide PI de part et d'autre de l'empilement, il a été possible de récupérer l'empilement après un essai de squeeze flow à 380 °C pendant une heure sous N_2 . La forme elliptique finale, comparée à celle initialement circulaire, du composite UD PEKK/FC de la Figure III-14.a montre que l'écoulement a bien lieu dans le sens transverse des fibres. L'écoulement est donc anisotrope, et cela doit être pris en compte dans la modélisation du squeeze flow comme nous le verrons par la suite. Par ailleurs, en observant au microscope optique une section au bord de cette ellipse (rectangle rouge de la Figure III-14.a), on identifie la présence de fibres. Ce n'est donc pas la matrice seule mais bien l'ensemble {fibres + matrice} qui s'écoule.

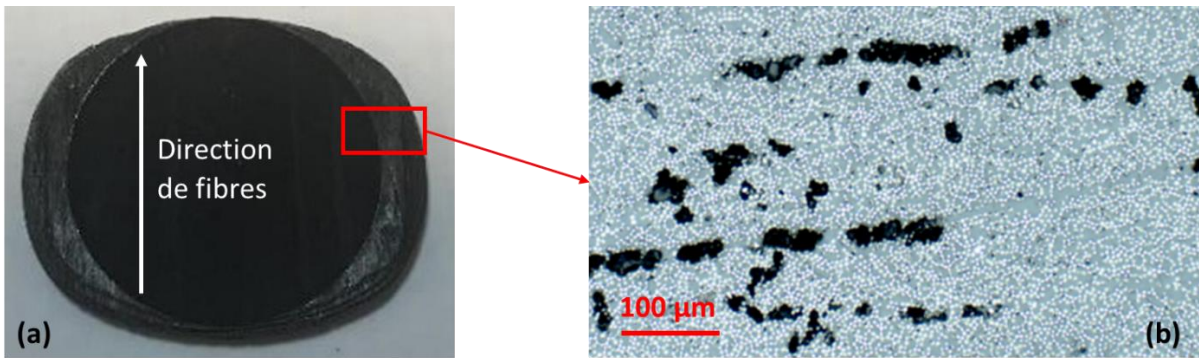


Figure III-14 : (a) Image d'un composite UD PEKK/FC après un squeeze flow d'une heure à 380 °C et sous N_2 et (b) microstructure de la section carrée montrée à la Figure III-14.a, obtenue par microscopie optique (x100). La zone noire en (b) représente les porosités

II.2.3. Description des courbes expérimentales

Les premiers résultats de squeeze flow sur un empilement UD et « isotrope » (voir II.2.1), répétées trois fois pour chaque condition, de 12 nappes (nappes 1) sont donnés Figure III-15 où le temps $t = 0$ s correspond au moment où la rampe de force s'applique (point A de la Figure III-13).

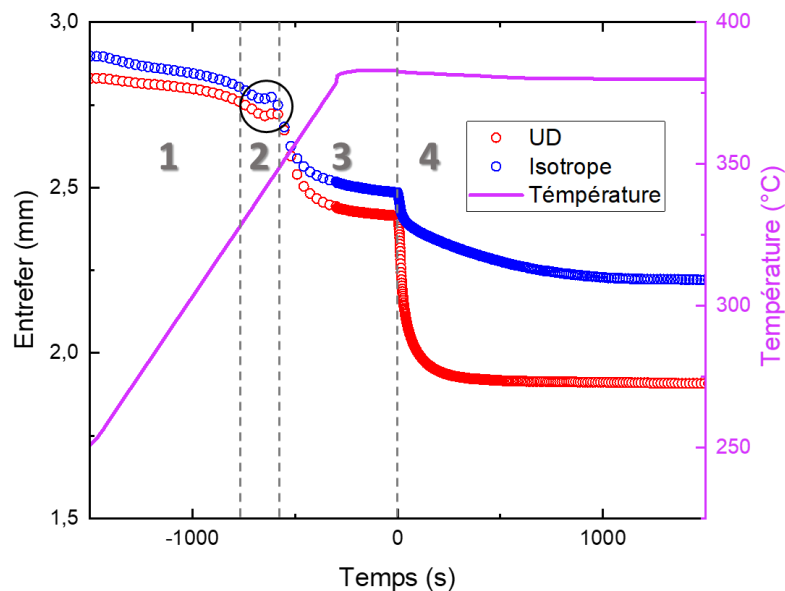


Figure III-15 : Courbes expérimentales de squeeze flow sur un empilement UD et « isotrope » de 12 plis, à 380 °C, sous 45 N ($p \approx 0,9$ bar) et N_2

Les courbes UD et « isotrope » présentent une évolution assez similaire que l'on peut diviser en 4 phases. D'abord une légère diminution de l'entrefer est observée, probablement due à

la mise en contact des plis durant la compression ($F = 1 \text{ N}$). Puis l'augmentation de l'entrefer juste avant la T_f du PEKK suggère une dilatation thermique du polymère. Ensuite, de - 600 s à 0 s, on suppose un début de contact intime, une interdiffusion de chaînes de polymères et peut-être un squeeze flow léger à 1 N. A partir de 0 s, l'entrefer chute plus fortement. En effet, il s'agit de la phase où on applique la rampe de force jusqu'à 45 N ($p \approx 0,9 \text{ bar}$). La matière est alors squeezée.

En comparant les deux courbes de squeeze flow, UD et « isotrope », on constate que la première est beaucoup plus fortement squeezée que la seconde. Ceci s'explique par le fait que pour un empilement « isotrope », deux plis successifs n'ont pas de fibres alignées dans la même direction. Puisque pendant le squeeze flow, il ne peut y avoir de réarrangement / réorientation de fibres, l'effet de « blocage » (voir Chapitre I) des fibres apparaît et empêche l'écoulement ; d'où l'aplatissement brutal de la courbe « isotrope ». Pour le cas UD, l'effet de « blocage » est moins prépondérant. En outre, les fibres peuvent sur les temps longs se réarranger d'un pli à l'autre. L'asymptote de l'entrefer est alors plus basse.

II.2.4. Rôle de l'interface pli-pli dans le squeeze flow

Des essais proches de ceux de la section II.2.3. ont ensuite été réalisés pour déterminer le rôle de l'interface entre plis sur l'écoulement. Autrement dit, on fait varier l'empilement ainsi que la pression appliquée et on compare leur comportement en squeeze flow. Pour cette partie, 4 plis (nappes 1), UD $[0]_4$ et croisés $[0/90]_2$, ont été empilés puis squeezés selon le cycle présenté dans la Figure III-13, avec une force de maintien F_0 , à 380 °C, de 10 N ($p \approx 0,2 \text{ bar}$) et 45 N ($p \approx 0,9 \text{ bar}$). Les résultats sont donnés dans la Figure III-16 en normalisant l'entrefer par rapport à sa valeur au début de la zone 3 (voir Figure III-15) afin de faciliter la comparaison entre les courbes.

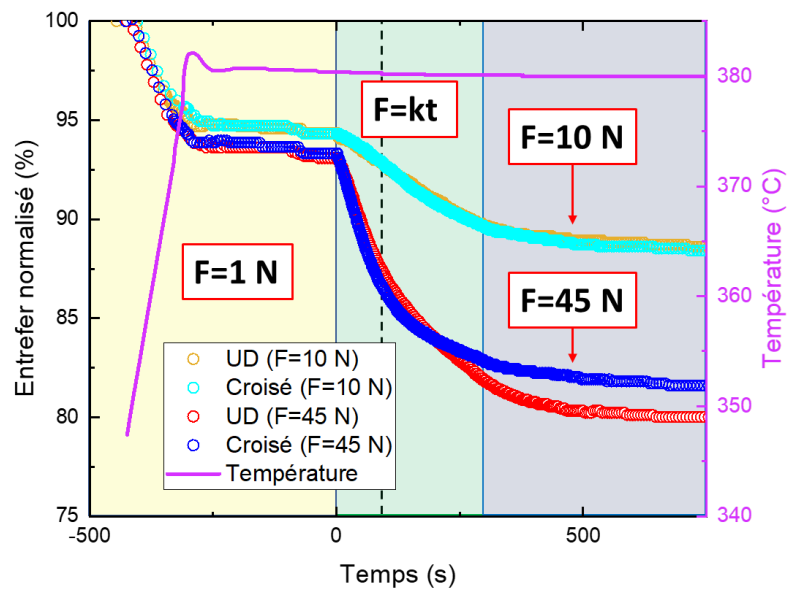


Figure III-16 : Comparaison de squeeze flow sur 4 plis $[0]_4$ et $[0/90]_2$ (nappes 1) avec un maintien de 10 N ($p \approx 0,2$ bar) et 45 N ($p \approx 0,9$ bar), à 380 °C et sous N_2

D'emblée, on voit, trivialement, que les échantillons sous 10 N (0,2 bar) se squeezent beaucoup moins que ceux pressés à 45 N (0,9 bar). En regardant les courbes pour $F = 10$ N, on voit que les courbes de squeeze flow des échantillons UD et croisés se superposent quasiment, que l'on soit dans la zone où $F = 1$ N, $F = kt$ ou $F = 10$ N. Pour ces faibles pressions, le comportement en squeeze flow entre un empilement UD ou croisé est similaire, *i.e.* l'interface entre plis ne semble pas jouer de rôle prépondérant dans l'écoulement en squeeze flow de la matière pour ces forces appliquées.

En comparant les échantillons soumis à 45 N (0,9 bar), les courbes se superposent quasiment lorsque $F = 1$ N mais aussi lors des 100 premières secondes (délimitées par les pointillés noirs de la Figure III-16) de la rampe de force $F = kt$. Pour rappel, la rampe de force dure 300 s pour aller de 1 N à 45 N (Figure III-13). Des différences entre les deux empilements commencent à apparaître à partir de ces 100 s, dues à l'effet de « blocage » des fibres qui affecte de plus en plus l'écoulement du système {fibres + matrice}. Cet effet était *a priori* inexistant lorsque la force appliquée était de 10 N.

On peut alors conclure que lorsque les contraintes appliquées ne sont pas suffisamment élevées, le comportement en squeeze flow entre un empilement UD ou croisé reste très

proche. L'interface entre les plis avec la présence de fibres d'orientations différentes ne joue qu'un rôle minime dans l'écoulement de la matière dans ce cas-ci.

II.2.5. Bilan et discussion

Les essais de squeeze flow sur des empilements de nappes ont permis d'avoir une première compréhension du mode d'écoulement du composite : le système {fibres + matrice} s'écoule dans la direction transverse des fibres. Les différents phénomènes physiques en jeu pendant le squeeze flow ont pu également être définis. Enfin, on a pu montrer que l'écoulement en squeeze flow était indépendant de l'orientation pour les pressions suffisamment faibles. En revanche, dans le cas d'une force appliquée de 45 N ($p \approx 0,9$ bar) correspondant aux pressions que l'on retrouve lors des consolidations en VBO, l'effet de « blocage » des fibres rend le squeeze flow des empilements croisés plus difficile que pour les UD.

Néanmoins, ces essais de squeeze flow étaient avant tout mis en place pour pouvoir caractériser les paramètres de viscosité du composite PEKK/FC. Or, la modélisation de ces courbes de squeeze flow via des modèles simples dérivés de la loi de Stefan s'est avérée impossible. En effet, la diminution observable de l'entrefer n'est ici pas seulement due au squeeze flow de l'échantillon. Des phénomènes, comme la diminution des aspérités de surface des plis (contact intime et interdiffusion de chaînes) ou encore la réduction des porosités initialement présentes dans les nappes, participent également à la baisse de l'entrefer lors de ces essais. Pour ces raisons, la modélisation s'est faite sur des échantillons consolidés.

II.3. Squeeze flow du composite consolidé

II.3.1. Mise en place expérimentale

Des préformes 150 mm x 150 mm de PEKK/FC (nappes 2) 8 plis UD $[0]_8$ et croisées $[0/90]_4$ sont consolidées en VBO. Comme illustré dans la Figure III-17 pour le cas UD, les composites consolidés ne présentent quasiment pas de porosités ($< 0,1\%$ calculé sur des clichés obtenus par microscopie optique). Il n'y aurait donc pas de diminution additionnelle de l'entrefer due à la réduction des porosités existantes. Les aspérités entre les nappes ont pu également être

réduites durant la consolidation. Ainsi, l'écoulement dû au squeeze flow ne devrait pas faire intervenir de phénomènes parasites. De ces composites sont coupés par jet d'eau des cylindres de diamètre 25 mm et des carrés de côté 21 mm ou 15 mm. Ces échantillons sont séchés pendant 7 jours dans une étuve à vide à 130 °C.

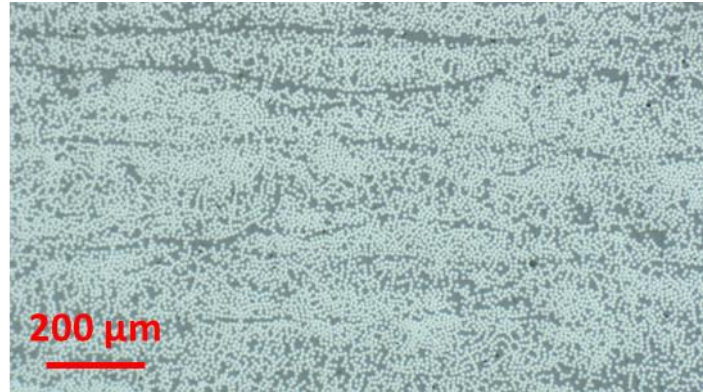


Figure III-17 : Microstructure de la section d'un composite UD [0]₈ PEKK/FC consolidé sous VBO, obtenue par microscopie optique (x 50)

Les essais de squeeze flow sur composites consolidés (Figure III-18) sont réalisés sur le rhéomètre DHR 20 de TA instruments (voir Chapitre II) qui permet l'utilisation de géométries carrées ainsi que la possibilité d'atteindre, en moins d'une seconde, de façon contrôlée, la force cible demandée. On utilisera des plateaux carrés (côté de 15 ou 21 mm) et circulaires (diamètre de 25 mm), en acier inoxydable (Figure III-18.b).

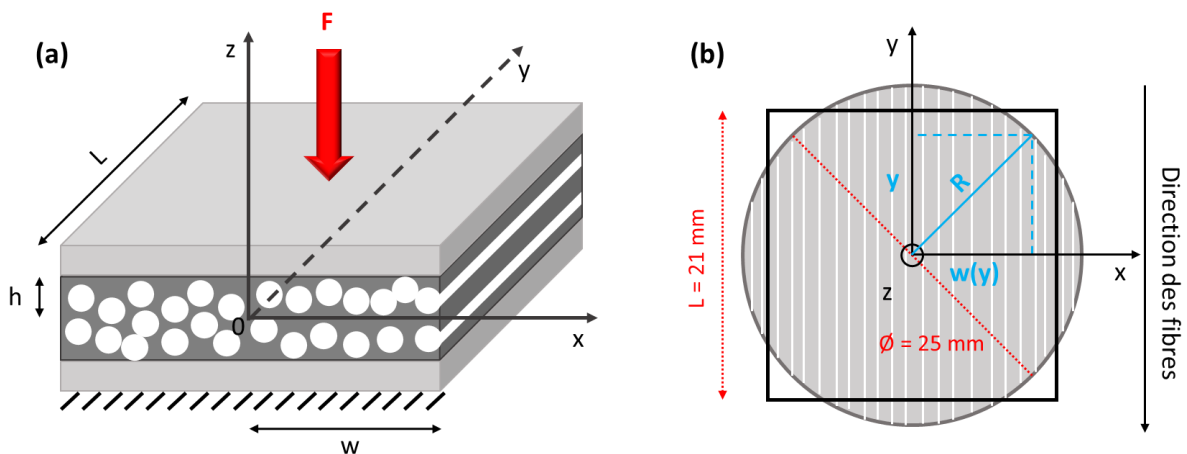


Figure III-18 : (a) Mise en place expérimentale du squeeze flow à géométrie rectangulaire (vue 3D) et (b) correspondance entre géométrie carrée et circulaire (vue d'en haut)

Le cycle utilisé pour le squeeze flow des composites et donné dans la Figure III-19 est très proche de celui utilisé pour l'empilement de nappes (Figure III-13). Comme précédemment, la variation de l'entrefer est enregistrée tout au long de l'essai. Le tracé des courbes (et donc la modélisation) se fera à partir du point A (voir Figure III-19), qui sera aussi choisi pour définir la valeur de la demi-épaisseur initiale h_0 de l'échantillon. La rampe de force étant d'une seconde, bien inférieure au temps expérimental, elle est négligée dans l'analyse. Pour une condition donnée (forme de la géométrie, dimensions, force appliquée et empilement), les essais sont réalisés trois fois pour gagner en représentativité.

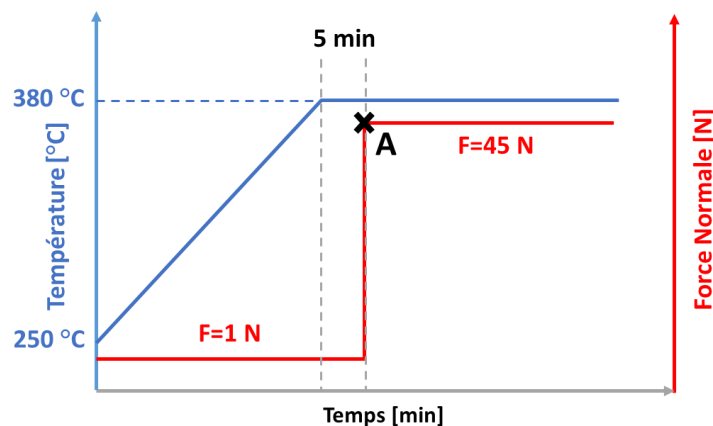


Figure III-19 : Profils de force normale et température lors des essais de squeeze flow du composite PEKK/FC

II.3.2. Développement analytique

Pour les géométries rectangulaires, les expressions analytiques, basées sur la configuration donnée Figure III-18.a, ont été développées par Advani *et al.* [15] afin de modéliser le comportement en squeeze flow des composites à matrice polymère renforcés en fibres continues. Comme suggéré dans [15–18], pour les composites continus fortement chargés, une loi de puissance pour la viscosité (loi d'Ostwald, Eq.III-3) devrait être utilisée. Ici, K et n sont les paramètres de la viscosité et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement. Ce modèle considère un écoulement en squeeze flow lent, anisotrope (Annexe 4) ainsi que l'incompressibilité de la matière, néglige les termes inertiels et de gravité et admet que les dimensions des échantillons sont bien supérieures à leur épaisseur (*i.e.* $w, L \gg h$, voir Figure III-18.a), induisant des vitesses d'écoulement selon x bien supérieures à celles selon z .

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{III} - 3)$$

En se basant sur les équations de continuité et de mouvement, ainsi qu'en considérant une condition de non-glissement entre le composite et les plateaux, l'expression de la pression p selon x peut être obtenue (Eq.III-4), et en intégrant celle-ci sur la surface $2Lw$ (Figure III-18.a), la force F est déterminée (Eq.III-5).

$$p(x) = \frac{(-\dot{h})^n}{h^{1+2n}} \frac{K}{n+1} \left(\frac{2n+1}{n}\right)^n w^{n+1} \left(1 - \left(\frac{x}{w}\right)^{n+1}\right) \quad (\text{III} - 4)$$

$$F = \frac{(-\dot{h})^n}{h^{2n+1}} \left(\frac{2n+1}{n}\right)^n \frac{2K}{n+2} L w^{n+2} \quad (\text{III} - 5)$$

Ici \dot{h} est la vitesse de descente du plateau supérieur, et L et w sont respectivement les longueurs et demi-largeurs de l'échantillon. L'expression reliant la demi-épaisseur de l'échantillon au temps est obtenue en intégrant l'Eq.III-5 sur une surface carrée de côté $L = 2w$ (Eq.III-6) :

$$\frac{1}{h^{1+\frac{1}{n}}} - \frac{1}{h_0^{1+\frac{1}{n}}} = \frac{n+1}{2n+1} \left(\frac{(n+2)F_0}{4Kw^{n+3}}\right)^{\frac{1}{n}} t \quad (\text{III} - 6)$$

Ces expressions ont été développées par Advani *et al.* [15] pour des géométries carrées et nous ne faisons ici que les rappeler. Néanmoins, les relations similaires pour une géométrie circulaire semblent pertinentes pour notre étude et de façon plus générale, puisque la plupart des rhéomètres sont le plus souvent équipés de plateaux circulaires. De plus, réussir à parfaitement aligner les géométries et l'échantillon est complexe pour des configurations carrées (ou rectangulaires).

Pour pouvoir passer de la configuration carrée à celle circulaire, on se propose de considérer le changement de géométrie proposé dans la Figure III-18.b. Puisque l'écoulement n'a lieu que dans le sens transverse des fibres (direction x), la forme initiale circulaire de l'échantillon devient progressivement ellipsoïdale. En considérant ce changement de géométrie ainsi que les mêmes hypothèses et conditions limites que pour la configuration carrée, on obtient l'expression de la différentielle de la force dF selon y (Eq.III-7) :

$$dF(y) = \left[\frac{2K}{n+2} \left(\frac{2n+1}{n}\right)^n \frac{(-\dot{h})^n}{h^{1+2n}} \right] w(y)^{n+2} dy \quad (\text{III} - 7)$$

Ici, $w(y)$ est la projection selon x du bord de la géométrie circulaire, qui dépend de la position en y (voir schéma en Figure III-18.b). En exprimant $w(y)$ en fonction du rayon R et de y , et en utilisant la symétrie de la configuration, on peut obtenir l'expression de la force F (Eq.III-8) :

$$F = 2 \left[\frac{2K}{n+2} \left(\frac{2n+1}{n} \right)^n \frac{(-\dot{h})^n}{h^{1+2n}} \right] \int_0^R (\sqrt{R^2 - y^2})^{n+2} dy \quad (\text{III} - 8)$$

Pour le cas d'une force constante $F = F_0$, l'expression de la demi-épaisseur de l'échantillon en fonction du temps, pour une géométrie circulaire, est obtenue en intégrant l'Eq.III-8 :

$$\frac{1}{h^{1+\frac{1}{n}}} - \frac{1}{h_0^{1+\frac{1}{n}}} = \frac{n+1}{2n+1} \left(\frac{(n+2)F_0}{4KR^{n+3} \int_0^1 (1-u^2)^{\frac{n}{2}+1} du} \right)^{\frac{1}{n}} t \quad (\text{III} - 9)$$

Appelons I , l'intégrale $\int_0^1 (1-u^2)^{\frac{n}{2}+1} du$. On peut suivre son évolution en fonction des valeurs de n (Figure III-20). On voit que I varie entre 0,59 et 0,67 pour n variant entre 0 et 1. Sa valeur est donc choisie constante dans la suite, avec une valeur de 0,66 puisque n est très petit pour les cas étudiés (composites fortement renforcés en fibres continues, loi de puissance pour la viscosité avec un exposant proche de -1 [12,19]).

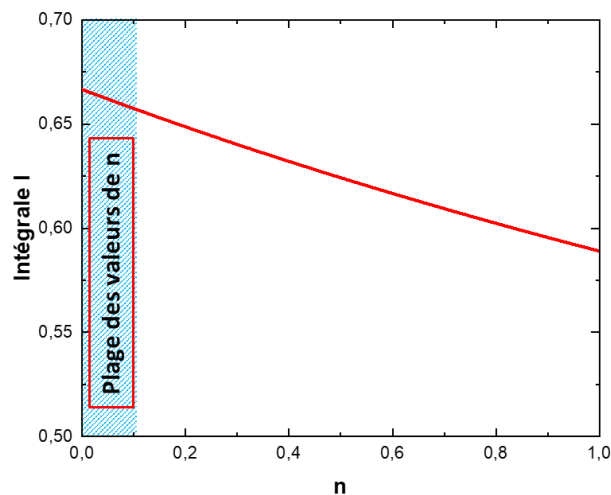


Figure III-20 : Variation de l'intégrale I en fonction de n

La Figure III-21 montre les données expérimentales de squeeze flow, en UD et croisés, sur 30 min ainsi que les modélisations associées. L'ajustement de la courbe des croisés semble dévier de données expérimentales bien plus tôt (environ 50 s) que celui des UD (400 s). Ceci s'explique par le fait que l'effet de « blocage » des fibres, entravant la compression du

composite due au contact fibres-fibres à l'interface pli-pli [20,21], est bien plus important et rapide pour les composites croisés que les UD. Cet effet n'étant pas pris en compte dans le modèle, des écarts entre le modèle et l'expérience (le modèle théorique convergeant vers 0 aux temps longs) ont lieu. Ainsi, pour la suite, l'ajustement des courbes est choisi sur les 400 premières secondes, pour toutes les expérimentations UD et les premières 50 s pour les croisés.

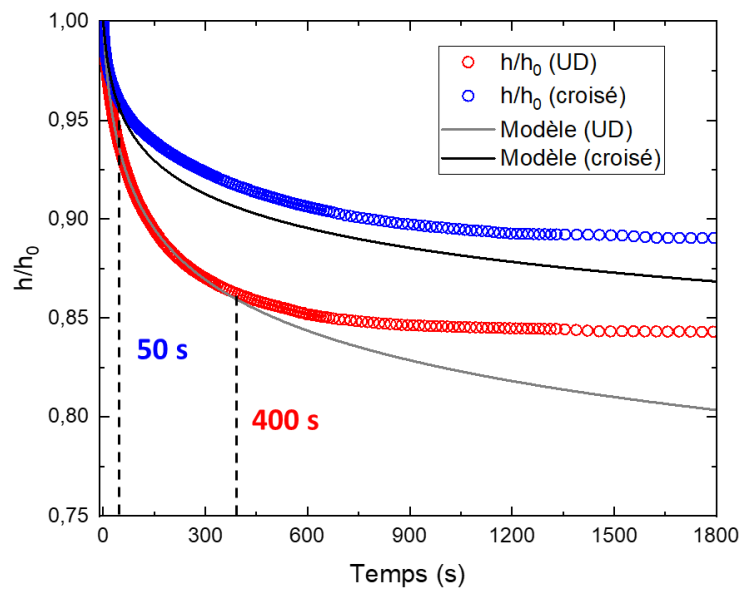


Figure III-21 : Données expérimentales de squeeze flow de CF/PEKK en empilements UD (points rouges) et croisés (points bleus) pendant 30 min, à 380 °C et sous 45 N for des géométries carrées ($p \approx 1$ bar)

II.3.3. Modélisation sur un composite UD et [0/90]

II.3.3.1. Composite unidirectionnel

Cette section s'intéresse uniquement aux composites UD PEKK/FC consolidés sous VBO. L'Eq.III-6 est utilisée pour ajuster les courbes expérimentales de squeeze flow pour les géométries carrées (résultats en Figure III-22.a) et l'Eq.III-9 pour les géométries circulaires (résultats en Figure III-22.b). La modélisation, comme dit plus haut, se fait à partir du moment où l'échantillon est soumis à l'application de la force de 45 N à 380 °C (Figure III-19). Pour que

les comparaisons entre échantillons soient plus faciles, la variation de la demi-épaisseur h est normalisée avec h_0 .

La Figure III-22.a montre comme précédemment une décroissance rapide de h/h_0 suivie d'un aplanissement progressif de la courbe (points rouges). La modélisation (courbe noire) aux temps courts ajuste bien les données expérimentales, confirmant que les développements analytiques (Eq.III-4) sont adaptés aux composites PEKK/FC en géométrie carrée. Un écart entre l'expérimental et le modèle commence à s'observer vers 400 s, dû à un « blocage », certes faible pour les UD, des fibres. Néanmoins, la modélisation du squeeze flow aux temps courts permet de remonter aux paramètres de viscosité du composite, $K = 15300 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ et $n = 0,04$ ici. La très faible valeur de n suggère que le composite a un comportement pseudo-plastique aux faibles taux de cisaillement, en accord avec le comportement d'un fluide à seuil d'écoulement observé par Deignan *et al.* [12] sur les composites PEEK/FC.

La Figure III-22.b donne des informations similaires à la Figure III-22.a : un matériau qui se squeeze vite au début et s'aplanit progressivement ainsi qu'un bon accord entre le modèle et la courbe expérimentale jusqu'à 400 s, temps à partir duquel l'écart se creuse. On obtient ici les paramètres K et n égaux à $14400 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ et $0,02$ respectivement. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour la géométrie carrée. Notons que l'échantillon circulaire se squeeze moins que la géométrie carrée, probablement dû à une pression plus importante appliquée sur le composite carré ($\approx 1 \text{ bar}$ contre $\approx 0,9 \text{ bar}$ pour les échantillons circulaires).

Les paramètres de viscosité proches obtenus pour les deux géométries suggèrent que l'Eq.III-6 permet de correctement représenter la variation de l'entrefer d'un composite PEKK/FC continu soumis à un squeeze flow, et que le développement analytique développé pour les géométries circulaires est pertinent.

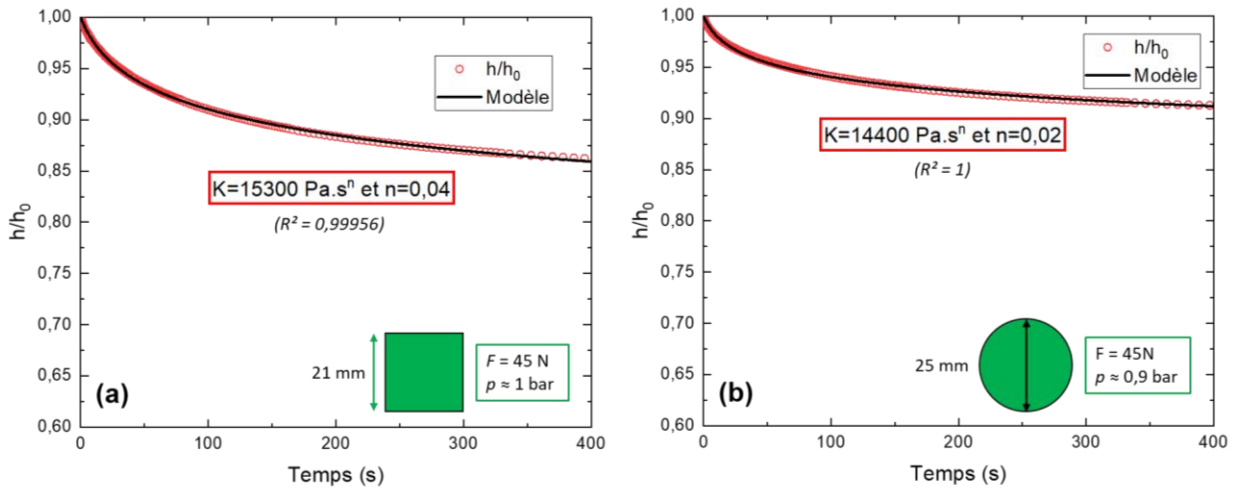


Figure III-22 : Courbes expérimentales de squeeze flow de composites UD PEKK/FC, sur des géométries (a) carrés ($p \approx 1$ bar) et circulaires ($p \approx 0,9$ bar), à $380\text{ }^\circ\text{C}$ et 45N , sous N_2

II.3.3.2. Composite croisé

Les Eq.III-6 et Eq.III-9 ont également été utilisées pour modéliser le comportement en squeeze flow des composites PEKK/FC croisés $[0/90]_4$, sur 50 s. Les résultats sont donnés dans la Figure III-23.a pour les géométries carrées et en Figure III-23.b pour les géométries circulaires.

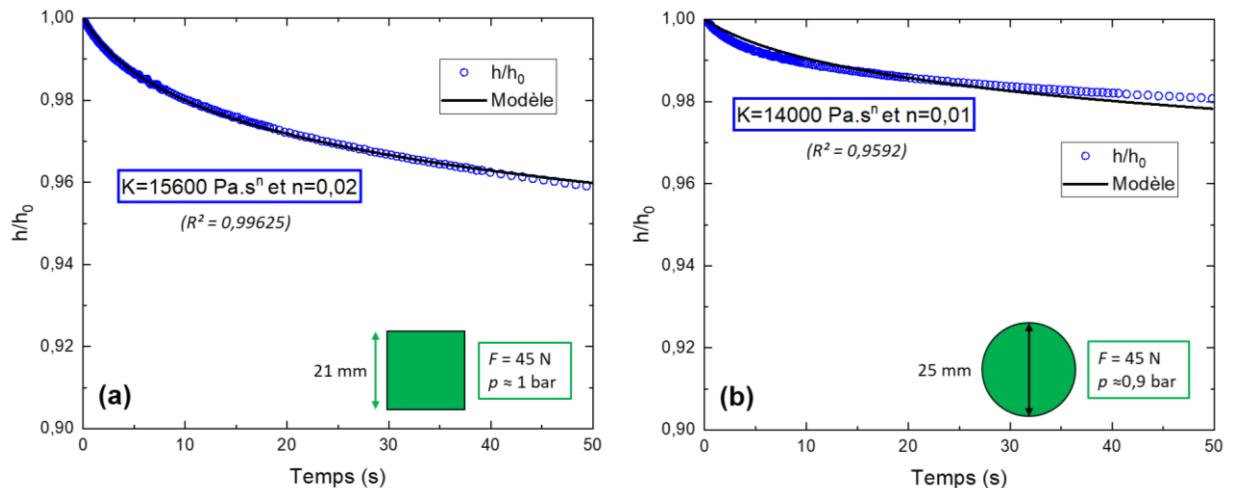


Figure III-23 : Courbes expérimentales de squeeze flow de composites croisés $[0/90]_4$ PEKK/FC, sur des géométries (a) carrées ($p \approx 1$ bar) et circulaires ($p \approx 0,9$ bar), à $380\text{ }^\circ\text{C}$ et 45N , sous N_2

Les valeurs de K et n trouvées pour les deux géométries ($K = 15800\text{ Pa.s}^n$ et $n = 0,02$ pour le composite carré et $K = 14000\text{ Pa.s}^n$ et $n = 0,01$ pour le composite circulaire) sont proches, et très similaires à celles trouvées précédemment pour l'UD. Cela montre que les composites UD

et croisés ont un écoulement similaire aux temps courts, avant que le blocage des fibres ne commence à jouer un rôle de plus en plus important sur la réponse en squeeze flow. L'ajustement des courbes expérimentales pour obtenir les paramètres K et n est réalisé avec le logiciel OriginPro® 2021. Les équations Eq.III-6 et III-9 faisant intervenir des éléments à la puissance $1/n$, le logiciel ne peut trouver des valeurs inférieures à 0,01 (sinon l'exposant dépasserait 100).

Les valeurs moyennes de K et n , ainsi que les incertitudes de mesures (IC 95 %) sont données dans la Table III-1 pour ces mesures, ainsi que pour celles décrites dans les deux sections précédentes.

Table III-1 : Paramètres de viscosité (K et n) pour chaque configuration, moyennés sur 3 essais. Les incertitudes de mesures sont données par l'intervalle de confiance à 95 %

Drapage	Géométrie	Force (N)	Taille (mm)	p (bar)	K (Pa.s^{n})	n
[0] ₈	Circulaire	45	25	0,9	13700 ± 1400	0,030 ± 0,014
[0] ₈	Carrée	45	21	1	14500 ± 1000	0,047 ± 0,012
[0] ₈	Carrée	45	15	2	34700 ± 1800	0,088 ± 0,047
[0] ₈	Carrée	22,5	15	1	20800 ± 1100	0,055 ± 0,005
[0] ₈	Carrée	11,25	15	0,5	10900 ± 400	0,031 ± 0,002
[0/90] ₄	Circulaire	45	25	0,9	14100 ± 200	< 0,01
[0/90] ₄	Carrée	45	21	1	15600 ± 200	0,022 ± 0,003

II.3.4. Effet de la pression sur la modélisation

Dans cette section, la force appliquée (donc la pression) en squeeze flow est variée pour des géométries carrées de côté 15 mm (modélisées via l'Eq.III-6). La Figure III-24.a donne les résultats pour un échantillon squeezé à 45 N ($p \approx 2$ bar), la Figure III-24.b à 22,5 N ($p \approx 1$ bar) et la Figure III-24.c à 11,25 N ($p \approx 0,5$ bar).

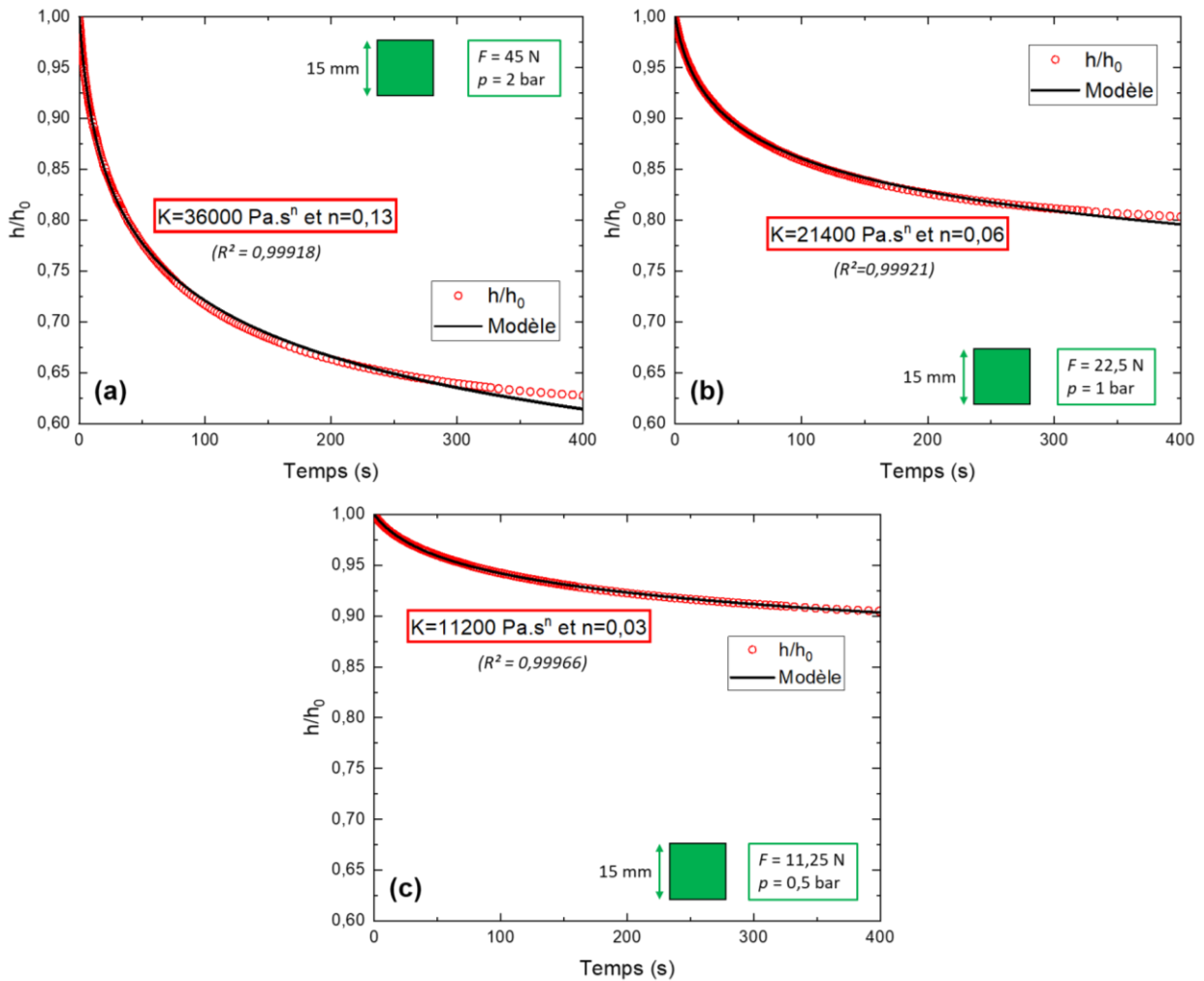


Figure III-24 : Courbes expérimentales de squeeze flow de PEKK/FC UD sur des géométries carrées à 15 mm de côté, à (a) $p = 2$ bar, (b) $p = 1$ bar et (c) $p = 0,5$ bar

Les formes de courbes obtenues restent proches de celles observées dans la Figure III-22. Pour les échantillons soumis à de fortes pressions (Figure III-24.a-b), l'écart entre la courbe expérimentale et le modèle se creuse plus rapidement que pour celui squeezé à 0,5 bar (Figure III-24.c). Le rapport h/h_0 décroît nettement plus vite *i.e.* l'écoulement est plus important dans les Figure III-24.a-b que dans la Figure III-24.c. L'effet de blocage des fibres mentionné précédemment a lieu plus tôt.

En se concentrant sur la variation de la pression appliquée pour une taille de géométrie constante (comparaison entre Figure III-24.a-b-c), il apparaît, comme attendu, que plus la pression est élevée, plus l'échantillon est squeezé (visible avec une plus forte décroissance de h/h_0). Les paramètres de viscosité sont également dépendants de la pression : K et n augmentent avec la pression, une augmentation de n signifiant un aplanissement de la

viscosité en loi de puissance. La Figure III-25.a montre les courbes de lois de puissance identifiées à partir des essais expérimentaux de squeeze sur les UD. La viscosité semble avoir une pente très proche de 0 aux faibles taux de cisaillement (courbe rouge, $p = 0,5$ bar) due au comportement pseudo-plastique du composite à ces faibles $\dot{\gamma}$, synonyme plutôt d'un régime de compression solide. Petit à petit, quand le taux de cisaillement augmente, K et n augmentent. Cette augmentation, pour une taille de géométrie fixée (points pour $L = 15$ mm), semble d'ailleurs augmenter quasi-linéairement avec la pression (Figure III-25.b-c).

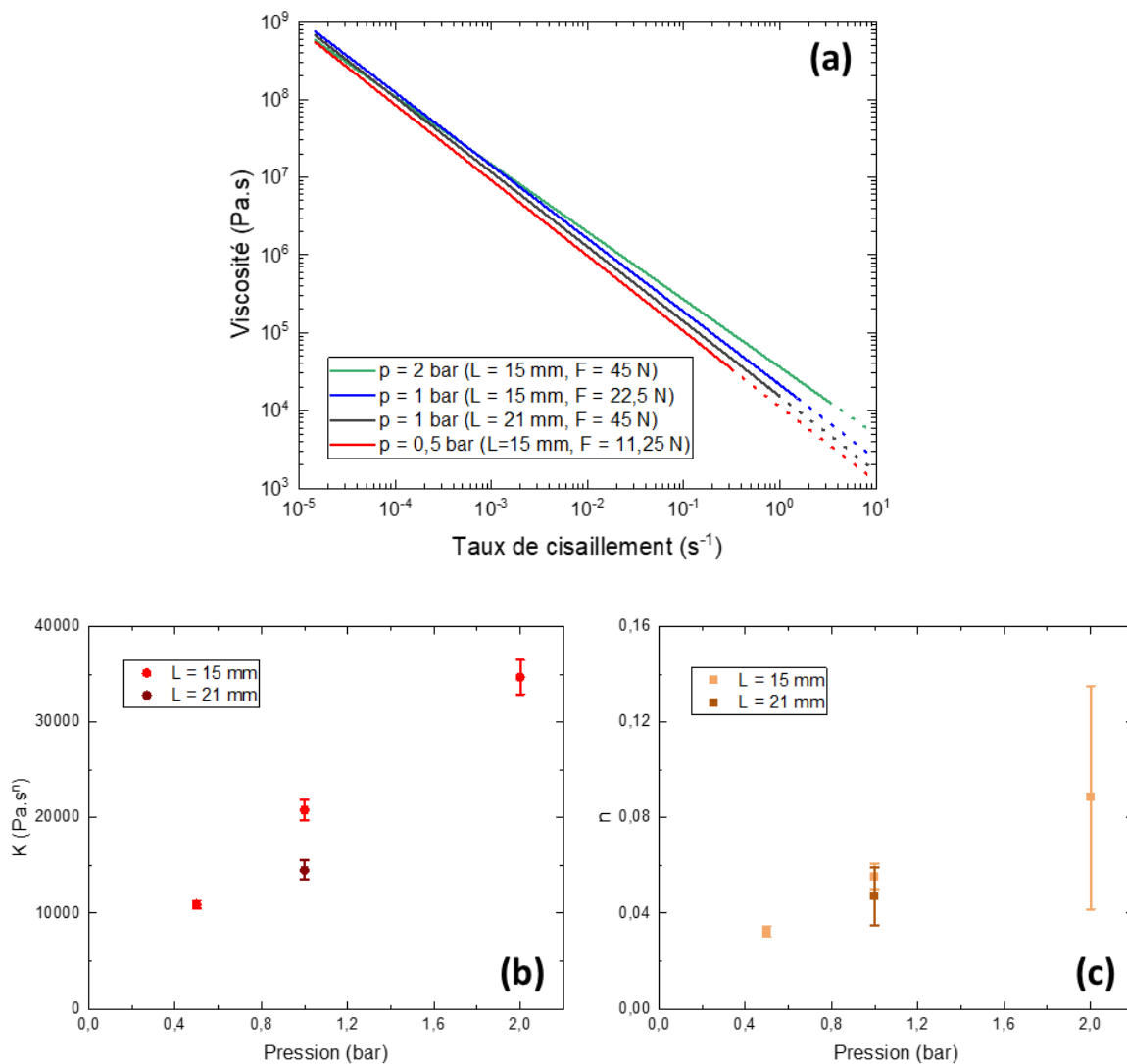


Figure III-25 : (a) Profils de viscosité obtenus par les lois de puissance des échantillons UD squeezés (Figure III-22.a et Figure III-24) et (b) dépendance de K et de (c) n selon la pression appliquée, pour deux géométries carrées ($L = 15$ mm et $L = 21$ mm)

Considérant qu'une loi de puissance décrit le comportement de la viscosité des composites, on aurait pu s'attendre à des K et n indépendants de la pression appliquée. Pour tenter

d'expliquer ces variations de viscosité entre échantillons, nous allons nous intéresser au profil du taux de cisaillement $\dot{\gamma}(x,z)$ (Eq.III-10) dans la matière, égal à $\left| \frac{\partial v_x}{\partial z} \right|$, la valeur absolue de la dérivée partielle par rapport à z , de la composante selon x de la vitesse. Par symétrie et par souci de clarté, on ne s'intéresse qu'au quart supérieur droit (pour x et z positifs) du taux de cisaillement (Figure III-26.a).

$$\dot{\gamma}(x,z) = x \left(\frac{2^{n+1}(n+2)F}{KL^{n+3}} z \right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III} - 10)$$

Pour faciliter la compréhension, le profil du taux de cisaillement en 3D est donné pour une condition : $F = 45$ N et $L = 21$ mm (Figure III-26.b). Cependant pour toutes les autres configurations, la tendance est équivalente : le taux de cisaillement est quasiment nul dans tout l'échantillon mais augmente très soudainement aux extrémités, avec un maximum pour $x = L$ et $z = h$ (coin de l'échantillon). Pour une position dans l'épaisseur, le taux de cisaillement augmente linéairement avec x . Cependant, la forme de $\dot{\gamma}$ en fonction de z , pour x constant, dépend très fortement de n . Ainsi, la Figure III-26.c représente $\dot{\gamma}(x = L, z)$, le taux de cisaillement en fonction de z , normalisé par h_0 , pour $x = L$. Pour mieux voir la différence de cisaillement entre le composite pressé à $p = 0,5$ bar et $p = 2$ bar, le graphe a été tourné de 90° . L'augmentation de $\dot{\gamma}$ (Figure III-26.c) devient moins brutale à mesure que n augmente (courbe verte par rapport à la courbe rouge).

Le comportement rhéologique du composite pendant un essai de squeeze flow doit être considéré comme la superposition globale d'écoulement locaux à différents comportements du fait de la distribution très hétérogène du taux de cisaillement dans l'épaisseur du composite. Ainsi, on peut faire l'hypothèse que le composite a un comportement de fluide à seuil d'écoulement. En effet, une plus grande pression induit des taux de cisaillement plus élevés mais surtout un écoulement significatif sur une plus large épaisseur. Ce phénomène a déjà été observé et expliqué comme l'effet du « shear banding » par Deignan *et al.* [12] (voir Chapitre I). Nous verrons cela plus en détail dans la partie III.3.6.

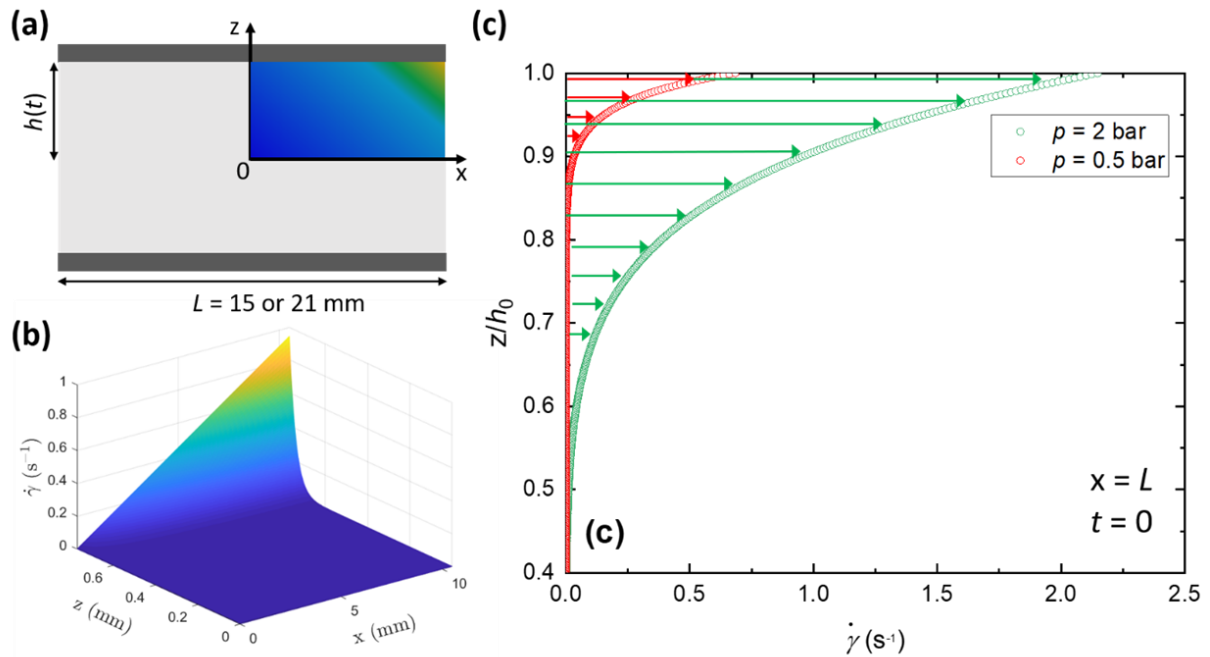


Figure III-26 : (a) Représentation schématique de la région d'intérêt de l'échantillon squeezé, (b) profil du taux de cisaillement durant les essais de squeeze flow à 1 bar ($L = 21$ mm) et pour toute position de y et (c) taux de cisaillement en fonction de la hauteur z (pour $x = L$), normalisée par rapport à h_0 , pour les géométries carrées de côté 15 mm, à 0,5 bar et 2 bar

II.3.5. Effet de la taille des plateaux sur la modélisation en squeeze flow

En analysant l'effet de la variation de la taille à pression constante à $p = 1$ bar pour des plateaux de 21 mm et 15 mm de côté (Figure III-22.a et Figure III-24.b), on observe une diminution similaire de l'entrefer *i.e.* un écoulement similaire (environ 17 % de l'épaisseur initiale squeezée en 400 s). Cependant, K et n sont différents (voir Table III-1), ou plutôt les couples de valeurs (K, n) sont différents. Par exemple, s'ils étaient identiques, le taux de cisaillement maximal (voir Eq.III-10 pour $x = L$ et $z = h_0$) pour le cas « $F = 22,5$ N et $L = 15$ mm » aurait été supérieur de deux ordres de grandeur à celui « $F = 45$ N et $L = 21$ mm » (maximum environ 1 s^{-1} pour les deux configurations, voir Annexe 5). Dit autrement, via l'Eq.III-5, pour avoir une réduction de h/h_0 et des paramètres de viscosité similaires, il aurait fallu appliquer une force $2(\sqrt{2})^{n+1}$ ($n > 0$) fois supérieure à l'échantillon de 21 mm de côté par rapport à celui à 15 mm. Il est intéressant d'insister tout de même que pour des pressions équivalentes, l'écoulement

tout comme $\dot{\gamma}$ sont similaires, indépendamment de la taille du composite, et que si les paramètres de viscosité étaient identiques, la diminution de l'entrefer n'aurait jamais été la même.

Des paragraphes précédents nous pouvons conclure que la courbe de viscosité a une pente très proche de -1 (n très proche de 0), due au comportement pseudo-plastique du composite aux faibles taux de cisaillement, avec un écoulement très localisé aux coins de l'échantillon (voir Figure III-26.b et c). Petit à petit, en augmentant $\dot{\gamma}$, la courbe de η commence à s'aplanir (n augmente progressivement). Le composite se comporte de plus en plus comme un fluide visqueux régi par la matrice. L'augmentation des paramètres K et n avec la pression ou la taille reflètent ce comportement. Les essais de squeeze flow permettent d'obtenir des valeurs de ces paramètres de viscosité, directement reliées à la pression et à la taille du composite.

II.3.6. Comparaison avec des méthodes en oscillation

Les sections précédentes ont expliqué comment retrouver les paramètres de viscosités de composites PEKK/FC à partir d'essais de squeeze flow. Ce paragraphe est dédié, dans un objectif de comparaison, à une mesure de viscosité en oscillation de ce composite en utilisant la méthode proposée par Deignan *et al.* dans un article récent [12] et discuté en détails dans le chapitre bibliographique. Deux échantillons excentrés (voir Figure I-8 du Chapitre I) UD 8 plis $[0]_8$ de PEKK/FC consolidés en VBO comme dans le cas des essais de squeeze flow, de longueur 7,5 mm, de largeur 2,5 mm et placés, alignés, à 5 mm du centre du plateau circulaire, sont utilisés. Les géométries ont un diamètre de 25 mm. Tout comme dans [12], le moment de second ordre dans la direction transverse I_T est très supérieur à celui dans la direction longitudinale I_L . Ainsi, les modules de stockage et de perte dans la direction transverse des fibres, respectivement G'_T et G''_T , peuvent être exprimés comme suit :

$$G'_T = \left(\frac{2h \cdot M}{I_T \cdot \theta} \right) \cdot \cos(\delta) \quad G''_T = \left(\frac{2h \cdot M}{I_T \cdot \theta} \right) \cdot \sin(\delta) \quad (\text{III} - 11)$$

M est l'amplitude du couple, θ est l'amplitude de l'angle de torsion et δ est l'angle de perte.

Comme précédemment, la détermination de la viscosité en oscillation passe par un essai de balayage en fréquence à une amplitude de déformation fixée, de sorte à ce que le composite reste dans le LVER. Pour cela, au préalable, un balayage en amplitude de déformation est

réalisé à 100 rad/s de 0,001 % à 10 % d'amplitude de déformation, 380 °C, sous N₂ avec une pression appliquée de 3,1 bar (qui est la pression utilisée dans [12] sur des échantillons PEEK/FC). Les résultats sont donnés dans la Figure III-27. On se placera par la suite à une amplitude de déformation de 0,1 % pour s'assurer d'être dans le LVER du composite.

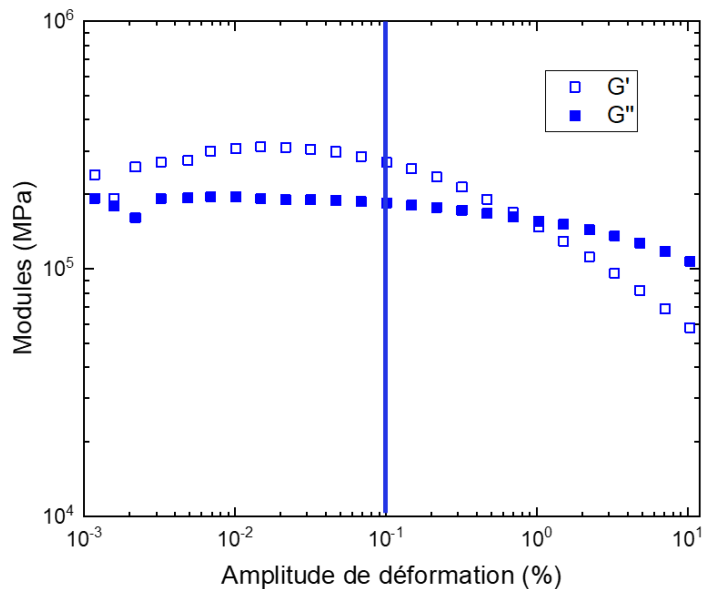


Figure III-27 : Balayage en amplitude de déformation de composites PEKK/FC selon la méthode de Deignan *et al.* [12], à 100 rad/s, 3,1 bar, 380 °C et sous N₂

Les viscosités complexes obtenues par des essais de balayage en fréquence, à 3,1 bar et 0,5 bar sur des composites UD PEKK/FC selon la méthode de Deignan *et al.* [12] sont données dans la Figure III-28. Pour faciliter la comparaison, les profils de viscosité obtenus dans les Figure III-24.a-c pour des géométries carrées de 15 mm, à 2 bar et 0,5 bar, sont aussi présentés dans le même graphe de la Figure III-28.

Dans la section précédente, nous avons vu que pour les pressions plus importantes, *i.e.* pour les taux de cisaillement plus élevés, K et n augmentaient. On devine aussi l'aplatissement des courbes pour les mesures dynamiques aux taux de cisaillement élevés.

Comme dans [12] pour les composites PEEK/FC, la viscosité complexe des PEKK/FC obtenue via la même méthode est très dépendante de la pression appliquée : un saut de la valeur de la viscosité apparaît lorsque la pression est suffisamment élevée. Ceci est dû à l'effet du « shear banding » correspondant au mécanisme où une portion de l'échantillon se déforme, le reste demeurant intact [22]. Une pression suffisamment élevée est donc nécessaire pour

déformer l'ensemble du composite. Le couple induit devient alors plus élevé tout comme la viscosité complexe calculée. Pour les essais de squeeze flow, un phénomène proche semble avoir lieu. La Figure III-26.b montre les profils des taux de cisaillement lorsque des pressions de 0,5 bar (courbe rouge) et 2 bar (courbe verte) sont appliquées sur le composite. Les traits hachurés dans la Figure III-26.c montrent qu'une plus grande épaisseur de composite est cisailée, donc déformée, pour l'échantillon sous 2 bar par rapport à celui à 0,5 bar. Une plus grande quantité de composite s'écoule alors, d'où les valeurs de K et n importantes observées (Figure III-24.a).

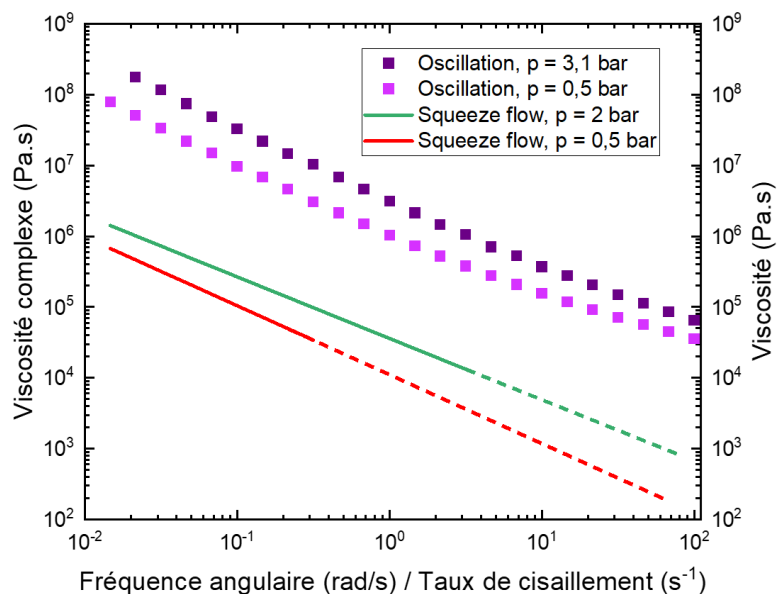


Figure III-28 : Comparaison entre les profils de viscosité de PEKK/FC UD (380 °C et sous N₂) obtenus via la méthode en oscillation de Deignan *et al.* [12], à 3,1 bar et 0,5 bar (0,1 % d'amplitude de déformation) et celui obtenu par la modélisation du squeeze flow à 2 bar et 0,5 bar

Cependant, les valeurs de viscosité obtenues selon la méthode de Deignan *et al.* [12] pour les PEKK/FC sont supérieures de deux ordres de grandeur par rapport à celles obtenus via les essais de squeeze flow (Figure III-28). Pour ces types de matériaux très chargés en fibres continues, les mesures dynamiques ne sont pas équivalentes à celles en continue. Le principe de Cox-Merz ne semble donc pas valide.

D'autres travaux ont également caractérisé la viscosité en cisaillement des composites PEEK/FC dans la direction transverse des fibres. On peut citer par exemple Stanley *et al.* [18] (voir Chapitre I), considérant une viscosité du composite en loi de puissance (Eq. III-3), qui ont

trouvé $K = 6700 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ et $n = 0,22$. Les forces et vitesse induites dans leurs essais étaient faibles, conduisant à des taux de cisaillement très faibles dans le composite. Ainsi, une valeur faible de K est en accord avec les résultats obtenus via les essais de squeeze flow (Figure III-24.c). Néanmoins, $n = 0,22$ est bien plus élevé que les valeurs proches de 0 obtenues pour les faibles pressions appliquées en squeeze flow. Cette valeur élevée est en contradiction avec l'hypothèse du comportement en fluide à seuil du composite aux faibles taux de cisaillement, régi par la friction fibres-fibres, émise par Deignan *et al.* [12].

Saffar [19] a également calculé les paramètres de viscosité des composites PEKK/FC à partir d'essais de squeeze flow en considérant le composite se comportant comme un fluide suivant la loi de Carreau. Il a été obtenu des viscosités à cisaillement nul de l'ordre de $10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et n inférieurs à 0,01 pour les essais à 380 °C et 1 bar de pression. Cette très faible valeur de n est en accord avec nos valeurs obtenues et commentées précédemment. La viscosité à cisaillement nul est discutable puisque les composites à l'état fondu sont généralement considérés comme des fluides à seuil d'écoulement. Néanmoins, on peut estimer la viscosité à 1 s^{-1} correspondant à K , valant environ $3000 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$. Cette faible valeur est en accord avec la tendance que l'on a dans la Figure III-24: quand n décroît, K décroît également.

III. Conclusion

L'étude rhéologique de composites PEKK/FC est essentielle pour pouvoir optimiser le procédé et par conséquent la qualité de consolidation finale. Mesurer sa viscosité donne une information sur la facilité d'écoulement du système {fibres + matrice} *i.e.* sur la capacité de la matière à réduire les porosités initialement présentes dans les nappes.

On s'est alors concentré dans un premier temps sur l'étude de l'écoulement de la résine PEKK seule. Une viscosité Newtonienne de 650 - 700 Pa.s a pu être caractérisée, à la fois en oscillation et en continu. Des essais de squeeze flow ont ensuite été réalisés puis modélisés en incorporant dans la loi de Stefan la viscosité précédemment trouvée. Le très bon accord entre l'expérimental et la théorie a permis de valider à la fois la démarche expérimentale des essais de squeeze flow et le modèle théorique utilisé.

Ensuite, nous sommes passés aux composites PEKK/FC. La caractérisation de la viscosité de ces composites via des méthodes classiques en oscillation sur rhéomètre reste délicate puisque l'écoulement s'avère n'avoir lieu que dans le sens transverse des fibres et que la règle de Cox-Merz n'est *a priori* pas valide pour les composites fortement chargés en fibres continues. On s'est alors proposé de réaliser des essais de squeeze flow et de développer des lois analytiques permettant de caractériser les courbes obtenues, et en extraire les paramètres de viscosité du composite.

Les squeeze flow sur un empilement mettant en jeu d'autres phénomènes en plus du squeeze flow, complexes à découpler, nous avons poursuivi l'étude sur des composites consolidés séchés (pas de porosités, pas d'aspérités, pas d'expansion thermique de l'humidité dissoute dans la matrice). La modélisation s'est faite en considérant une viscosité en loi de puissance (Eq.III-3) ainsi qu'un écoulement anisotrope.

L'ajustement des courbes expérimentales a été réalisé sur des échantillons carrés et circulaires. La reproductibilité des essais, les valeurs proches de K et n ainsi que la bonne correspondance entre l'expérimental et la théorie aux temps courts, valident les expressions analytiques développées, spécifiquement les nouvelles sur les disques. Le comportement visqueux de ces composites peut ainsi être déterminé en estimant les paramètres K et n , en accord avec la littérature.

La pression et la taille sur des échantillons carrés ont été variées afin de discuter de la robustesse des modèles. K et n semblent augmenter quasiment linéairement avec la pression et décroître avec la taille des plateaux. Ceci est expliqué par une augmentation du taux de cisaillement aux coins mais surtout par un écoulement significatif sur une plus grande épaisseur pour les échantillons soumis à de plus fortes pressions, puisque le composite fondu peut être considéré comme un fluide à seuil. Cette hypothèse est en concordance avec l'effet de shear banding décrit par Deignan *et al.* [12] induisant une déformation plus importante si la pression appliquée est plus élevée. Malgré des paramètres de viscosité différant de deux ordres de grandeur (invalidant la règle de Cox-Merz), la même influence de la pression est observée entre les méthodes dynamiques et en continu (squeeze flow).

L'effet de shear banding peut tout de même avoir quelques conséquences sur la consolidation de composites. La pression de 1 bar utilisée en VBO induit donc une déformation limitée de la

matière et un écoulement limité en squeeze flow. Un temps suffisamment long de consolidation est nécessaire pour permettre à d'autres mécanismes d'écoulement plus lents comme la percolation de la résine (voir Chapitre I) d'aider à la résorption de porosités, en particulier celles au cœur du composite. Aussi, le taux de cisaillement (voir Eq.III-10) augmente avec z . Ainsi, lors de la consolidation de préformes de composites épaisses, le taux de cisaillement serait très élevé aux coins, induisant une viscosité plus faible donc un fort écoulement de la matière dans ces zones. En plus d'un écart de la thermique dans l'épaisseur, la consolidation de préformes épaisses serait alors perturbée par le « pincement » des bords de la plaque. Les volatiles présents seront alors piégés dans la préforme et pourront potentiellement avoir un rôle néfaste lors de la consolidation [23] (voir Chapitre I). Un ajustement du cycle de consolidation serait à prévoir pour rendre le matériau moins fluide, baisser la température ou appliquer une pression plus faible.

IV. Références

- [1] Vaidya UK, Chawla KK. Processing of fibre reinforced thermoplastic composites. *Int Mater Rev* 2008;53:185–218. <https://doi.org/10.1179/174328008X325223>.
- [2] Cox WP, Merz EH. Correlation of dynamic and steady viscosities. *J Polym Sci* 1958;28:619–22.
- [3] Kaully T, Siegmann A, Shacham D. Rheology of Highly Filled Natural CaCO₃ Composites . II . Effects of Solid Loading and Particle Size Distribution on Rotational Rheometry 2007. <https://doi.org/10.1002/pc>.
- [4] Haanappel SP, Akkerman R. Shear characterisation of uni-directional fibre reinforced thermoplastic melts by means of torsion. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;56:8–26. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.09.007>.
- [5] Shuler S., Advani S. Transverse squeeze flow of concentrated aligned fibers in viscous fluids. *J Non Newton Fluid Mech* 1996;65:47–74. [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(96\)01440-1](https://doi.org/10.1016/0377-0257(96)01440-1).
- [6] Winther G, Almdal K, Kramer O. Determination of polymer melt viscosity by squeezing flow with constant plate velocity. *J Nonnewton Fluid Mech* 1991;39:119–36. [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(91\)80009-9](https://doi.org/10.1016/0377-0257(91)80009-9).
- [7] Balasubramanyam R, Jones RS, Wheeler AB. Modelling transverse flows of reinforced thermoplastic materials. *Composites* 1989;20:33–7. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(89\)90679-4](https://doi.org/10.1016/0010-4361(89)90679-4).
- [8] Thattaiarthasarthi KB, Pillay S, Vaidya UK. Rheological characterization of long fiber thermoplastics - Effect of temperature, fiber length and weight fraction. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:1515–23. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.06.009>.
- [9] Stefan J. Versuche über die scheinbare Adhäsion. *Ann Der Phys Und Chemie* 1875;230:316–8.

- <https://doi.org/10.1002/andp.18752300213>.
- [10] Cogswell FN. The Processing Science of Thermoplastic Structural Composites. *Int Polym Process* 1987;1:157–65. <https://doi.org/10.3139/217.870157>.
- [11] Goshawk JA, Navez VP, Jones RS. Squeezing flow of continuous fibre-reinforced composites. *J Nonnewton Fluid Mech* 1997;73:327–42. [https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(97\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00049-9).
- [12] Deignan A, Stanley WF, McCarthy MA. Insights into wide variations in carbon fibre/polyetheretherketone rheology data under automated tape placement processing conditions. *J Compos Mater* 2018;52:2213–28. <https://doi.org/10.1177/0021998317740733>.
- [13] Yoo D, Yoo B. Rheology of Rice Starch-Sucrose Composites 2005:254–61. <https://doi.org/10.1002/star.200400356>.
- [14] Kitano T, Kataoka T, Nagatsuka Y. Rheologica Acta Dynamic flow properties of vinylon fibre and glass fiber reinforced polyethylene melts 1984;416:408–16.
- [15] Advani SG, Creasy TS, Shuler SF. Chapter 8 Rheology of long fiber-reinforced composites in sheetforming. In: Bhattacharyya D, editor. *Compos. Sheet Form.*, vol. 11, Composite Materials Series, Elsevier; 1997, p. 323–69. [https://doi.org/10.1016/S0927-0108\(97\)80010-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0108(97)80010-0).
- [16] Groves DJ, Bellamy AM, Stocks DM. Anisotropic rheology of continuous fibre thermoplastic composites. *Composites* 1992;23:75–80. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(92\)90107-6](https://doi.org/10.1016/0010-4361(92)90107-6).
- [17] Groves DJ, Stocks DM. Rheology of thermoplastic-carbon fibre composite in the elastic and viscoelastic states. *Compos Manuf* 1991;2:179–84. [https://doi.org/10.1016/0956-7143\(91\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0956-7143(91)90137-6).
- [18] Stanley WF, Mallon PJ. Intraply shear characterisation of a fibre reinforced thermoplastic composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2006;37:939–48. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.03.017>.
- [19] Saffar F. Etude de la consolidation interpli de stratifiés thermoplastiques PEKK / fibres de carbone en conditions de basse pression. PhD Thesis. Ecole Nationale Supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2020.
- [20] Barnes JA, Cogswell FN. Transverse flow processes in continuous fibre-reinforced thermoplastic composites. *Composites* 1989;20:38–42. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(89\)90680-0](https://doi.org/10.1016/0010-4361(89)90680-0).
- [21] McGuinness GB, Ó Brádaigh CM. Characterisation of thermoplastic composite melts in rhombus-shear: The picture-frame experiment. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1998;29:115–32. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00061-4).
- [22] Møller PCF, Rodts S, Michels MAJ, Bonn D. Shear banding and yield stress in soft glassy materials. *Phys Rev E - Stat Nonlinear, Soft Matter Phys* 2008;77:1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.041507>.
- [23] Swamy JN, Wijskamp S, Grouve WJB, Akkerman R. Out of Autoclave Consolidation of Fiber Placed Thermoplastic Composite Structures 2020:13–5. <https://doi.org/10.13140/2.1.2632.5289>.

Chapitre IV : Lien structures et propriétés

Table des matières

I.	Études préliminaires.....	133
I.1.	Etat de référence.....	133
I.1.1.	Étude des porosités.....	133
I.1.2.	Propriétés mécaniques.....	135
I.2.	Influence de la microstructure des nappes.....	135
I.2.1.	Comparaison de la microstructure de deux nappes PEKK/FC.....	135
I.2.2.	Consolidation.....	136
I.2.3.	Discussion.....	137
II.	Consolidation sous VBO.....	141
II.1.	Vitesse de chauffe.....	141
II.2.	Variation temps / température.....	142
II.3.	Etude de dégradation thermique.....	144
III.	Essais modèles de consolidation sous rhéomètre.....	146
III.1.	Mise en place expérimentale.....	146
III.2.	Résultats des essais mécaniques (ILSS).....	149
III.2.1.	Résultats des essais sous rhéomètre.....	149
III.2.2.	Comparaison des ILSS entre VBO et essais modèles sous rhéomètre.....	152
III.3.	Evolution des porosités.....	154
III.3.1.	Caractérisation par microtomographie.....	154
III.3.2.	Évolution de la microstructure pour un empilement UD.....	154
III.3.3.	Évolution de la microstructure pour un empilement croisé.....	156
III.3.4.	Evolution des porosités et de l'entrefer.....	157
III.3.5.	Lien entre l'évolution de taux de porosité et des ILSS.....	158
III.4.	Étude de l'évolution des interplis.....	160
III.4.1.	Méthodes d'analyses de la répartition fibres-matrice à l'interpli.....	160
III.4.2.	Etude des interplis pour les UD.....	163
III.4.3.	Etude des interplis pour les croisés.....	164
III.4.4.	Discussion.....	166
IV.	Conclusion.....	167
V.	Références.....	168

Chapitre IV : Lien structures et propriétés

Le chapitre précédent a permis de mieux comprendre la rhéologie du composite PEKK/FC, qui, en théorie, contribue à la réduction des porosités existantes dans la préforme (intraplis comme interplis) lors de la consolidation. Par ailleurs, les porosités sont *a priori* responsables, du moins en partie, de la tenue mécanique des matériaux. Ce chapitre est dédié à la compréhension de l'évolution des propriétés mécaniques avec le temps de consolidation, en lien avec l'évolution de la microstructure des composites.

I. Etudes préliminaires

I.1. Etat de référence

Pour rappel (voir Chapitre II), un cycle de référence (Figure II-5) a été défini, permettant d'obtenir un état de consolidation intermédiaire (porosités visibles et propriétés mécaniques type ILSS à 60 - 70 % de la cible) de sorte que les effets des variations d'un paramètre par rapport à cette référence puissent être plus facilement quantifiés et comparés entre eux. La plaque de référence est celle obtenue en consolidant en VBO un empilement HLU 24 plis croisé $[0/90]_{6s}$ à partir des nappes 2 mais d'autres empilements seront également consolidés avec ce cycle.

Table IV-1 : Détails du cycle de référence choisi

Rampe de chauffe	Température de palier	Temps de palier	Rampe de refroidissement
+7 °C/min	375 °C	50 min	-7 °C/min

I.1.1. Etude des porosités

Une fois la plaque consolidée, le premier contrôle se fait par C-scan. Comme le montre la Figure IV-1, l'écho de sortie présente une intensité de sortie supérieure à 60 % du signal d'entrée (couleur majoritairement jaune). La plaque est donc bien consolidée. En périphérie de la plaque, le signal de sortie est bleuté ou rouge. Ceci s'explique par le fait que la bêche à

vide crée un arrondi aux extrémités de la plaque. Le signal réfléchi est alors dévié. Il en résulte un signal de sortie fortement atténué (signal bleu) ou très peu atténué (signal rouge).

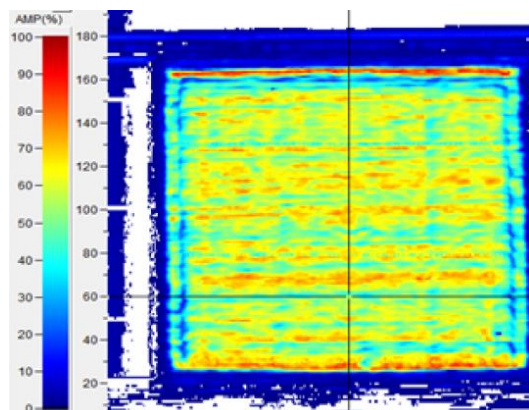


Figure IV-1 : C-scan de la plaque de référence PEKK/FC $[0/90]_{6s}$

Des échantillons de ces plaques, à son bord et à son centre, sont ensuite observés en tomographie à RX, au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix. Les résultats pour une « coupe » tomographique (pour rappel, l'échantillon d'environ $1,7 \text{ mm}^3$ est divisé en 2000 coupes) selon deux plans d'observations sont donnés dans la Figure IV-2. On peut observer avec la Figure IV-2.b que les porosités visibles sont dans le pli (nommées porosités intrapli) et non pas entre les plis (porosités interplis). Les porosités visibles dans le cercle rouge de la Figure IV-2.b sont entourées de zones riches en fibres. Enfin, la Figure IV-2.c montre des porosités sous forme de bandes : les porosités sont donc fortement anisotropes (« tubes »), le long des fibres. Pour cet état de référence, on calcule un taux de porosité inférieur à 0,05 %. On rappelle que la tomographie ne détecte que des porosités supérieures au micromètre.

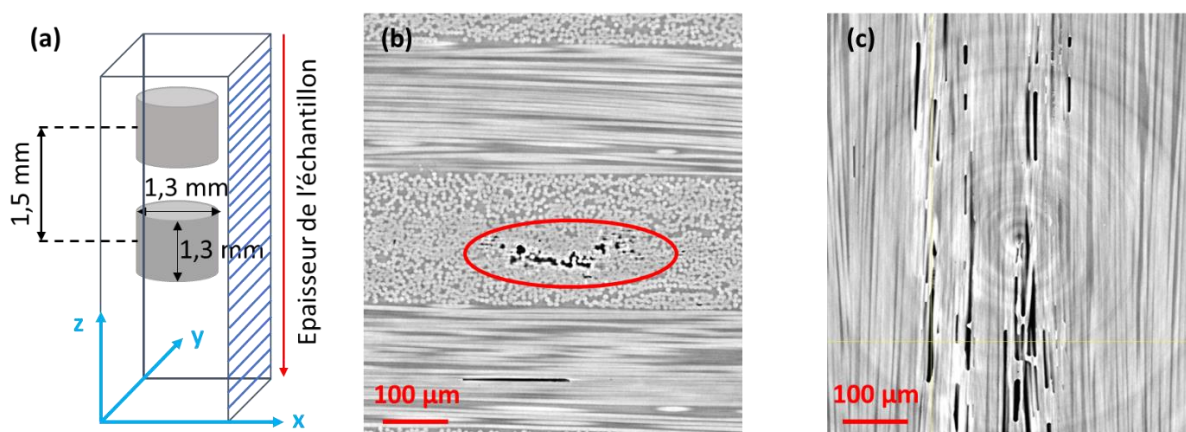


Figure IV-2 : (a) Schéma 3D des scans de tomographie effectués sur les composites. Visualisation de la plaque PEKK/FC de référence $[0/90]_{6s}$ selon le plan (b) xy et (c) xz, obtenue par microtomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix. Le repère est présenté dans la Figure IV-2.a.

I.1.2. Propriétés mécaniques

Cette caractérisation des porosités est ensuite suivie de celle mécanique, via des essais d'ILSS moyennés sur 5 barreaux. On obtient une valeur de 63,5 MPa (pour une valeur cible de 95 MPa pour les composites croisés issues de la nappe 2) avec un intervalle de confiance à 95 % (IC 95 %) de 2 MPa. La faible barre d'erreur (environ 3 %) par rapport à la moyenne montre la bonne reproductibilité des mesures mais également que la plaque a été consolidée de façon homogène. L'état de consolidation « intermédiaire » souhaité est obtenu. Nous pouvons désormais, en variant certains paramètres, estimer leur impact sur les propriétés mécaniques finales du composite.

I.2. Influence de la microstructure des nappes

I.2.1. Comparaison de la microstructure de deux nappes PEKK/FC

Comme énoncé dans le Chapitre I, la microstructure de la nappe a un rôle important sur la qualité de consolidation finale des plaques PEKK/FC. On se propose alors d'étudier la consolidation de deux nappes de PEKK/FC (nappes 2 et 3) qui ont été mises en œuvre selon deux procédés (A et B, voir Chapitre II) différents. La microstructure de la nappe 2 est donnée dans la Figure IV-3.a et celle de la nappe 3 dans la Figure IV-3.b.

Pour un taux de fibres proche (entre 55 % et 60 %v), ces deux nappes ont des caractéristiques microstructurales (Table IV-2) qui diffèrent l'une par rapport à l'autre :

- La nappe 2 a un taux de porosité égal à environ 4,8 %, supérieur à celui de la nappe 3 (2,9 %).
- La rugosité quadratique moyenne (R_q) est plus faible pour la nappe 2 que pour la nappe 3 : $2,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ contre $3,5 \pm 0,9 \mu\text{m}$ (mesures par profilométrie, voir Chapitre II).
- La nappe 3 a quasiment 50 % de plus de fibres agglomérées que la nappe 2.

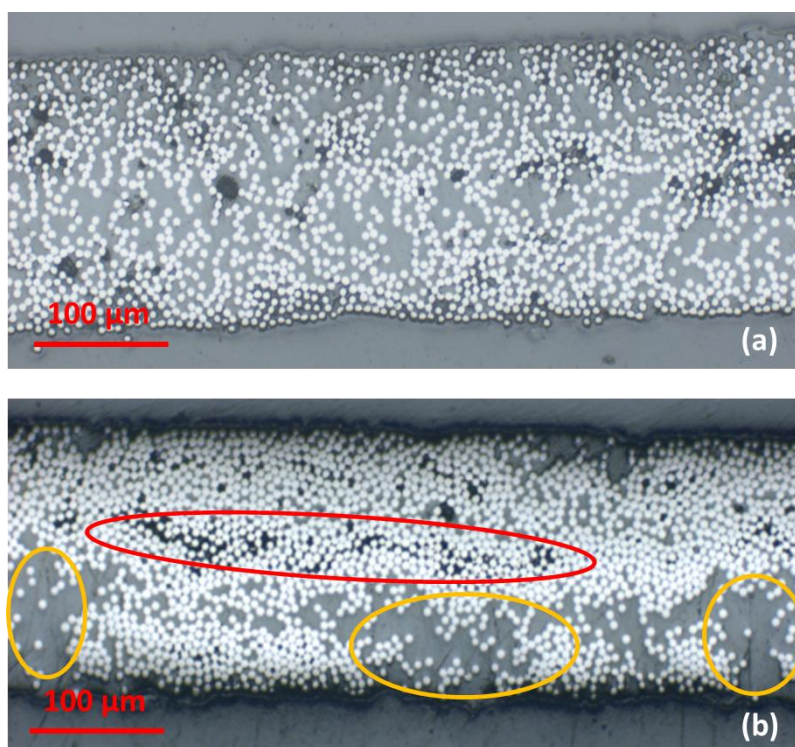


Figure IV-3 : Microstructures représentatives obtenues par microscopie optique de la (a) nappe 2 et (b) de la nappe 3, (grossissement x200)

Table IV-2 : Caractéristiques microstructurales principales des nappes 2 et 3

	Taux de porosité (%)	Taux d'agglomérats (%)	R_q (μm)
Nappe 2 (Procédé A)	$4,8 \pm 0,6$	$8,1 \pm 0,9$	$2,5 \pm 0,3$
Nappe 3 (Procédé B)	$2,9 \pm 0,5$	$11,8 \pm 0,9$	$3,5 \pm 0,9$

1.2.2. Consolidation

Ces nappes ont ensuite été empilées en QI 24 plis $[0/45/90/-45]_{3s}$. La préforme de nappes issues du procédé A a été consolidée selon le cycle suivant (Table IV-3) : chauffe à $7^\circ \text{C}/\text{min}$ jusqu'à 390°C , maintien pendant 90 min à cette température puis refroidissement à $-7^\circ \text{C}/\text{min}$. La préforme de nappes issues du procédé B a été consolidée par Hexcel (Table IV-3) avec une rampe de chauffe identique, un maintien de 120 min à 390°C et un refroidissement à $-5^\circ \text{C}/\text{min}$. Pour les deux cas, un vide $< 50 \text{ mbar}$ a été appliqué tout au long de l'essai. Bien que les paramètres de consolidation ne soient pas totalement identiques, avec un temps de

refroidissement plus lent et un palier de consolidation plus long, la préforme issue des nappes 3 a subi *a priori* un cycle de consolidation plus favorable que celle issue des nappes 2.

Table IV-3 : Détails des cycles utilisés pour la consolidation des composites QI $[0/45/90/-45]_{3s}$ issus des nappes 2 (Procédé A) et nappes 3 (Procédé B)

	Rampe de chauffe	Température de palier	Temps de palier	Rampe de refroidissement
Plaque Nappe 2	+7 °C/min	390 °C	90 min	- 7 °C/min
Plaque Nappe 3	+7 °C/min	390 °C	120 min	- 5 °C/min

Après consolidation, ces plaques ont été passées au C-scan, dont les résultats sont donnés dans la Figure IV-4. On remarque alors que la plaque issue de la nappe 2 (Figure IV-4.a) présente une surface totalement verte, synonyme d'une faible atténuation du signal en sortie par rapport à l'entrée, donc d'un bon niveau de consolidation. A l'inverse, la plaque issue de la nappe 3 (Figure IV-4.b) présente de larges zones bleues : la plaque n'a pas été bien consolidée, contrairement à ce que les cycles appliqués nous faisaient anticiper.

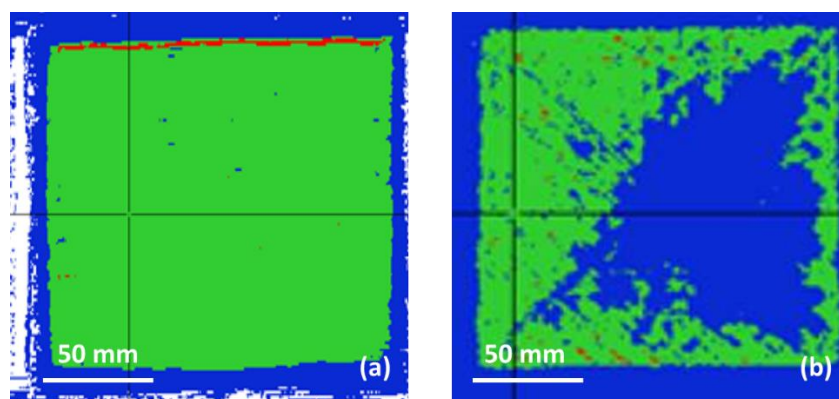


Figure IV-4 : C-scans de plaques QI 24 plis $[0/45/90/-45]_{3s}$ de PEKK/FC à partir de (a) nappes 2 et (b) de nappes 3

1.2.3. Discussion

Pour comprendre l'origine de cette différence de niveau de consolidation, des échantillons de ces plaques ont été découpés puis scannés par microtomographie au Synchrotron SOLEIL. La Figure IV-5 montre une zone caractéristique de la plaque issue des nappes 3 selon deux plans

d'observation. On remarque l'existence de porosités à l'intrapli (dans le pli) en faible nombre mais surtout des porosités aux interplis, comme celle délimitée par les cercles bleus. Par ailleurs, en regardant cette porosité dans les deux plans de l'espace, on remarque qu'elle n'est pas anisotrope comme ce que l'on avait pu voir avec les plaques issues du procédé A telle que la référence (partie I.1.1). Au contraire, elle est presque « circulaire ».

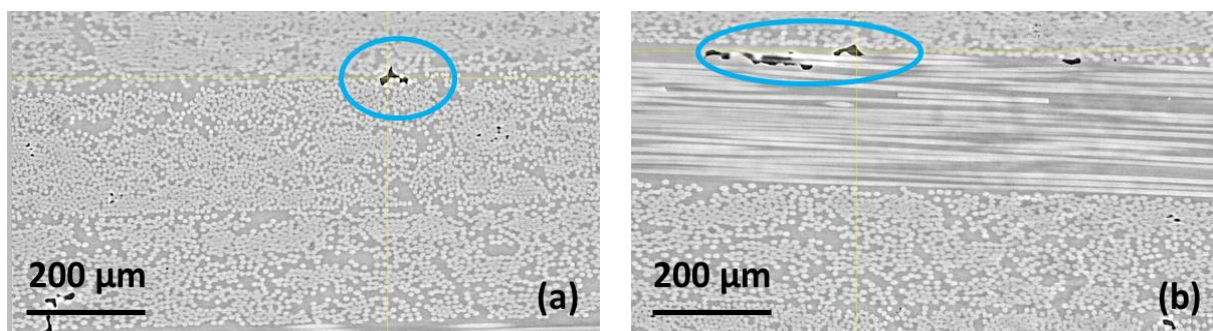


Figure IV-5 : Images de la plaque QI 24 plis $[0/45/90/-45]_{3s}$ PEKK/FC issue du procédé B obtenues par microtomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix, selon (a) le plan (yz) et (b) le plan (xz). Le repère est rappelé dans la Figure IV-2.a

On regarde alors plus en détail la microstructure de la nappe 3. La Figure IV-6 montre cette nappe selon deux plans d'observation. On remarque alors, au niveau des cercles bleus, que des porosités « circulaires » sont présentes en sortie de l'étape de pré-imprégnation, ce qui n'avait jamais été observé sur les nappes 2. Par ailleurs, comme pour la Figure IV-3, il y a des zones (délimitées en rouge) avec des porosités confinées dans une zone concentrée de fibres.

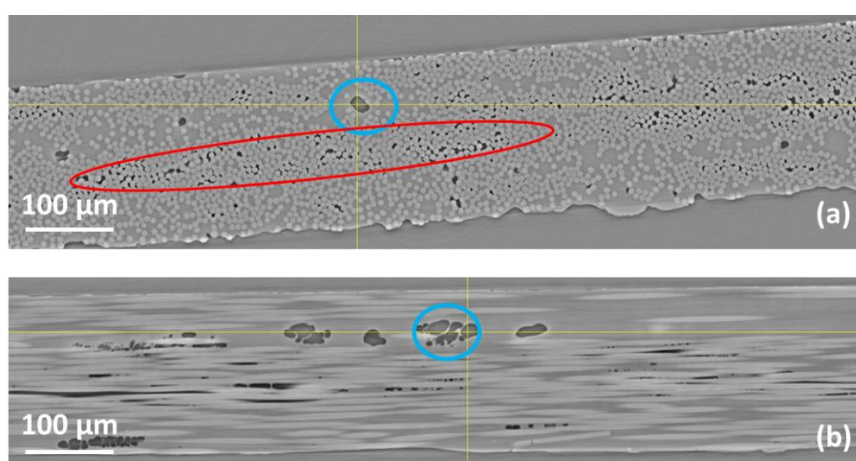


Figure IV-6 : Images de la nappe PEKK/FC issue du procédé B obtenues par microtomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix selon (a) le plan (xy) et (b) le plan (xz)

La Figure IV-3 montre justement aussi cette hétérogénéité de répartition {fibres + matrice} avec des zones très concentrées en fibres (cercles rouges) et des zones très riches en matrice (cercles jaunes).

Enfin, les scans par microtomographie ont également permis d'isoler les porosités (par seuillage) et les quantifier sur l'échelle du volume analysé. Les résultats sont donnés dans la Figure IV-7. Il est important de rappeler que la taille d'un voxel en microtomographie est un carré de côté $0,65 \mu\text{m}$. Plusieurs pixels sont nécessaires pour délimiter une porosité. Donc, les porosités inférieures à $\approx 1 \mu\text{m}^3$ ne pourront pas être mesurées. Cette limitation de mesure prise en compte, la plaque issue des nappes 2 (procédé A) a, après consolidation, un taux de porosité de 0,03 %. Les porosités sont uniquement anisotropes (le long des fibres). La plaque consolidée issue des nappes 3 (procédé B) a un taux de porosité de 0,12 %. Les porosités sont anisotropes (délimitées par les cercles rouges) mais aussi beaucoup moins allongées (cercles bleus de la Figure IV-7.b).

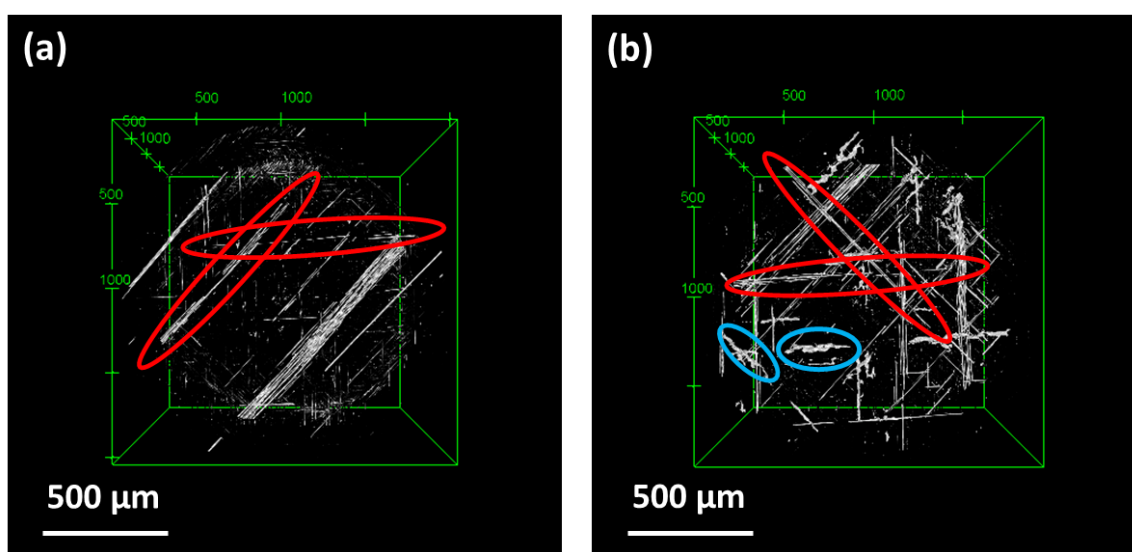


Figure IV-7 : Représentation tridimensionnelle des porosités présentes dans le volume analysé des plaques QI 24 plis $[0/45/90/-45]_{3s}$ issue (a) des nappes 2 et (b) des nappes 3, à partir d'images obtenues par microtomographie (Synchrotron SOLEIL, ligne Anatomix)

Malgré une porosité initiale plus faible, la nappe 3 a du mal à se consolider. Sa rugosité initiale plus élevée ne peut expliquer que très partiellement les observations précédentes puisque les porosités aux interplis sont rares et ont une forme de « bulles » (peu anisotropes). On retrouve cette forme peu allongée des porosités dans les nappes à l'issue de l'étape de pré-

imprégnation (Figure IV-6). Il s'agit probablement de poches d'air qui migrent aux interplis empêchant une bonne adhésion à ce niveau-là.

Les difficultés de consolidation viennent plutôt de la différence d'homogénéité de la répartition {fibres + matrice} entre les deux nappes. Plus précisément, en regardant bien la Figure IV-3.b ou Figure IV-6.a, les nappes 3 ont une mauvaise dispersion et distribution de fibres : on retrouve des zones très riches en fibres et d'autres très riches en résine (cercles jaunes Figure IV-3.b). Pour rappel, la Table IV-2 montre que la nappe 3 a 45 % plus de fibres agglomérées que la nappe 2. Or, les cercles rouges (Figure IV-3.b ou Figure IV-6.a) montrent que des porosités sont confinées dans ces zones très riches en fibres. Lors de la pré-imprégnation, la matrice n'a pu totalement mouiller les fibres. La faible pression appliquée lors de la consolidation en VBO (< 1 bar) ne permet pas suffisamment de mouvement au système {fibres + matrice} pour combler ces vides malgré des temps de paliers raisonnablement longs (1 - 2 h). Pour des procédés utilisant des pressions bien plus importantes (presse ou autoclave) et donc mettant en jeu davantage de mouvement de matière, ces problèmes auraient moins lieu.

Le précédent paragraphe nous amène aux conclusions suivantes. Le taux de porosité initial des nappes n'est pas un critère suffisant pour assurer une bonne consolidation en VBO. Autrement dit, avoir un taux de porosité initial faible ne conduit pas nécessairement à une consolidation facile en VBO. Le paramètre important semble être la dispersion de fibres (ou taux d'agglomérats). Avoir des porosités piégées autour de zones très concentrées en fibres va rendre la résorption de ces cavités, pendant la consolidation, difficile. L'épanouissement des fibres, qui est l'étape au cours de laquelle les fibres sont séparées pour permettre une bonne imprégnation de la résine, est l'étape critique pour assurer une nappe homogène en termes de répartition fibres / matrice et *a fortiori* une bonne consolidation en VBO derrière.

Dans la suite du Chapitre IV, nous nous intéresserons donc uniquement aux nappes 2.

II. Consolidation sous VBO

II.1. Vitesse de chauffe

On se propose de regarder dans un premier temps l'influence de la rampe de chauffe qui est un paramètre ajustable dans le cycle de consolidation des composites. Pour étudier son effet sur la qualité finale du composite, les plaques de PEKK/FC $[0/90]_{6s}$ ont été consolidées avec une rampe de $+4\text{ °C/min}$, $+7\text{ °C/min}$ (cycle de référence) et $+10\text{ °C/min}$.

Les C-scans réalisés sur ces plaques montrent qu'elles ont toutes été bien consolidées. Les taux de porosité calculés via les essais de tomographie sont très proches pour les trois plaques (inférieurs à 0,05 % en volume).

Les valeurs ILSS sur ces plaques, moyennées sur 5 essais, ainsi que leur IC 95% sont données dans la Figure IV-8.

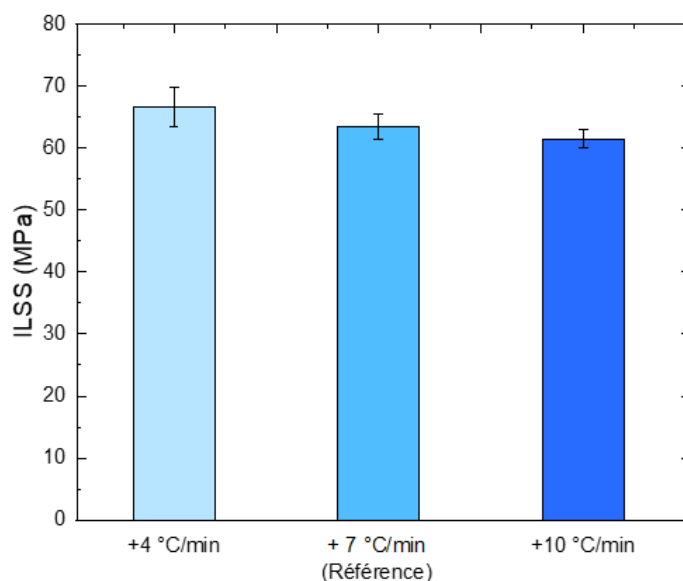


Figure IV-8 : ILSS de plaques de PEKK/FC 24 plis $[0/90]_{6s}$ consolidées avec une rampe de chauffe de $+4\text{ °C/min}$, $+7\text{ °C/min}$ (référence) et $+10\text{ °C/min}$. Les barres d'erreur représentent l'IC à 95 %

On observe une légère diminution des propriétés mécaniques à mesure que la rampe de chauffe augmente (baisse de la valeur d'ILSS d'environ -7,5 % entre la plaque consolidée avec une rampe de chauffe de $+4\text{ °C/min}$ et celle à $+10\text{ °C/min}$). La raison de cet écart est purement thermique. Reprenons la Figure II-7.b du Chapitre II qui montrait l'écart de température entre

la consigne et les différents thermocouples répartis dans l'épaisseur de la plaque lors du cycle de référence (+7 °C/min de rampe de chauffe). Une augmentation de la rampe de chauffe réduit le temps entre l'arrivée de la T_f et le palier de consolidation de 375 °C. A titre d'exemple, il faut moins de 5 min pour passer de la T_f à 375 °C pour une rampe de chauffe de 10 °C/min alors qu'il faudrait près de 11 min pour une rampe de +4 °C/min. Il en résulte alors une différence de temps passé au-dessus de la T_f entre ces différentes plaques, ce qui se ressent directement sur leurs propriétés mécaniques. Dans la suite, afin de garder des cycles proches de ceux utilisés en industrie, on va utiliser une rampe de + 7 °C/min.

II.2. Variation temps / température

Le temps et la température sont des paramètres d'ordre 1 influant sur la qualité de consolidation des plaques. La Figure IV-9 montre les valeurs d'ILSS obtenues pour des plaques de PEKK/FC croisées [0/90]_{6s} (issues des nappes 2) consolidées à 380 °C pendant 50, 90 et 130 min ainsi qu'à 390 °C pendant 90 min. La référence à 375 °C et 50 min de palier de consolidation (ILSS de 63,5 MPa) est également donnée dans le graphe.

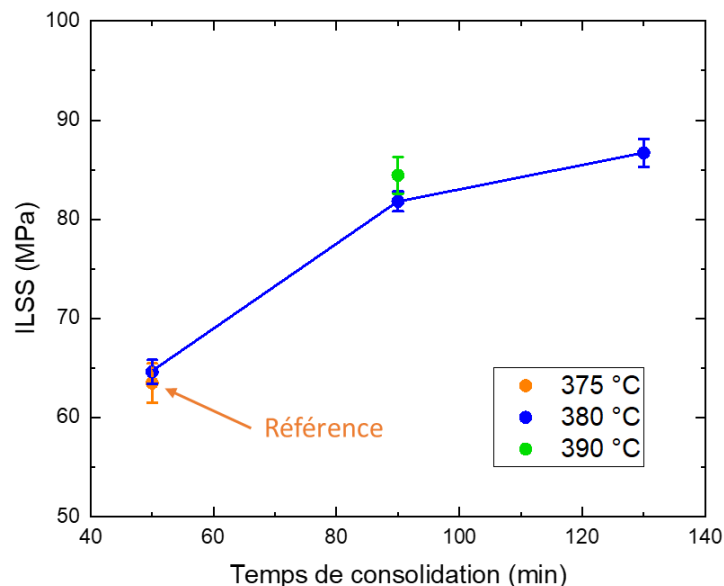


Figure IV-9 : ILSS de plaques de PEKK/FC croisées [0/90]_{6s} (nappes 2) consolidées en variant le temps et la température de maintien

On remarque que pour une température de consolidation fixée (380 °C par exemple), l'ILSS augmente avec le temps de palier. A un temps de consolidation donné, l'ILSS augmente

également légèrement lorsque la température du palier augmente (pour un palier de 90 min, la valeur d'ILSS passe de $81,8 \pm 1$ MPa (380 °C de palier) à $84,4 \pm 1,8$ MPa (390 °C de palier)). Augmenter la température permet de diminuer la viscosité de la matrice et *a fortiori* celle du système {fibres + matrice}. La matière s'écoulerait alors plus facilement. Attention tout de même à ne pas dégrader la matière en chauffant à trop haute température. Dans ce sens, des essais d'ATG (analyse thermogravimétrique) ont été réalisés (voir section II.3). Augmenter le temps de consolidation laisse, trivialement, plus de temps à la matière pour s'écouler et boucher les porosités. Ces deux paramètres participent donc à l'augmentation de la qualité de consolidation du composite et donc de ses propriétés mécaniques.

Pour mieux voir l'influence du temps sur la consolidation, on se propose de tracer les valeurs ILSS en fonction du temps de consigne au-dessus de T_f pour les trois rampes de chauffe étudiées dans la partie II.1 ainsi que pour les différentes températures et temps de paliers mis en jeu dans la Figure IV-9. On voit alors (Figure IV-10) que l'augmentation des propriétés mécaniques suit la tendance (données en pointillés noir pour faciliter la lecture) selon laquelle plus le composite passe de temps au-dessus de la fusion, plus l'ILSS augmente. Le temps semble donc avoir un rôle primordial dans la consolidation des composites.

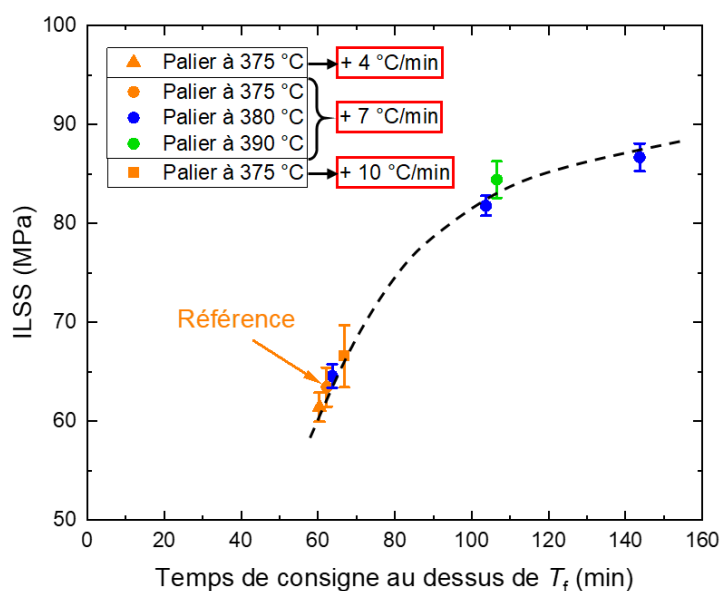


Figure IV-10 : Valeurs d'ILSS de plaques de PEKK/FC croisés $[0/90]_{6s}$ (nappes 2) consolidées en fonction du temps de consigne au-dessus de T_f pour différentes rampes de chauffe (partie II.1) et température (partie II.2). Une tendance (en pointillés noirs) est tracée pour faciliter la lecture du graphe

II.3. Etude de dégradation thermique

Plus le temps de consolidation augmente, plus le composite et tout particulièrement le polymère est exposé à des hautes températures (380 °C ici). Une potentielle dégradation thermique n'est pas à négliger.

Dans ce sens, comme décrit dans le Chapitre II, des essais d'ATG ont été réalisés sur les composites $[0/90]_{6s}$ consolidés à 380 °C pendant 50, 90 et 130 min, à la fois sur une rampe de température (de 50 °C à 600 °C, Figure IV-11) afin de voir à partir de quelle température la matière se dégrade et sur la durée (180 min) à température fixe (380 °C, Figure IV-12) afin de voir au bout de combien de temps le composite se dégrade à sa température de consolidation.

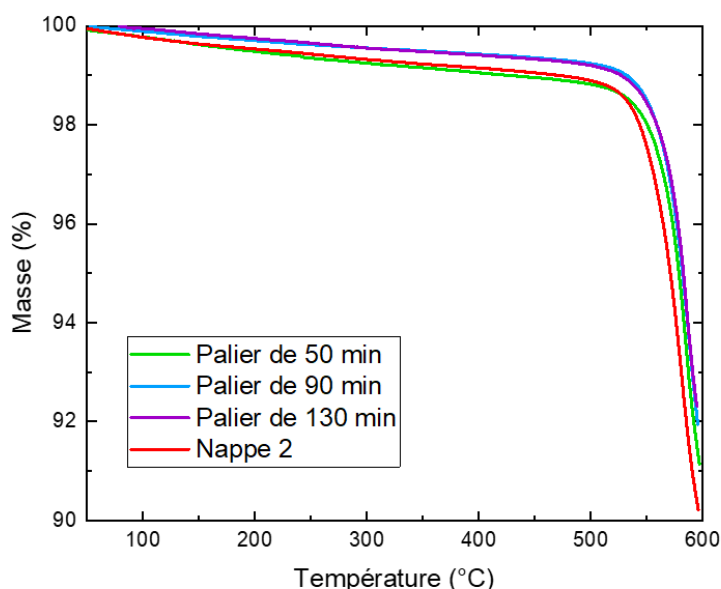


Figure IV-11 : Courbes d'ATG montrant l'écart relatif par rapport à la masse initiale de la nappe 2 et de composites PEKK/FC $[0/90]_{6s}$ (issues de la nappe 2) consolidés à différents temps de palier, selon une rampe de chauffe de 50 °C à 600 °C, sous N_2

La Figure IV-11 montre que jusqu'à 500 °C, que ce soit pour les nappes ou les composites, 1 % en masse seulement de la matière s'est volatilisée (trait en pointillés rouges). A partir de 500 °C (environ 510 °C pour la nappe (trait en pointillés verts) et 530 °C pour les composites (trait en pointillés bleus)), une forte chute de la masse est observée. Il s'agit de la température de dégradation de la matrice PEKK. La très forte ressemblance de toutes les courbes bleues (composites consolidés) montre un comportement similaire des composites face à la

thermique, et ce, peu importe leur temps de consolidation antérieur. Ces temps de consolidation ne dégradent donc pas thermiquement le composite.

Pour s'en assurer, une ATG sur les nappes 2 à 380 °C sur une durée de 180 min est réalisée (Figure IV-12). Environ 1 % de la masse initiale est perdue, essentiellement dans la montée en température en raison de la perte d'humidité.

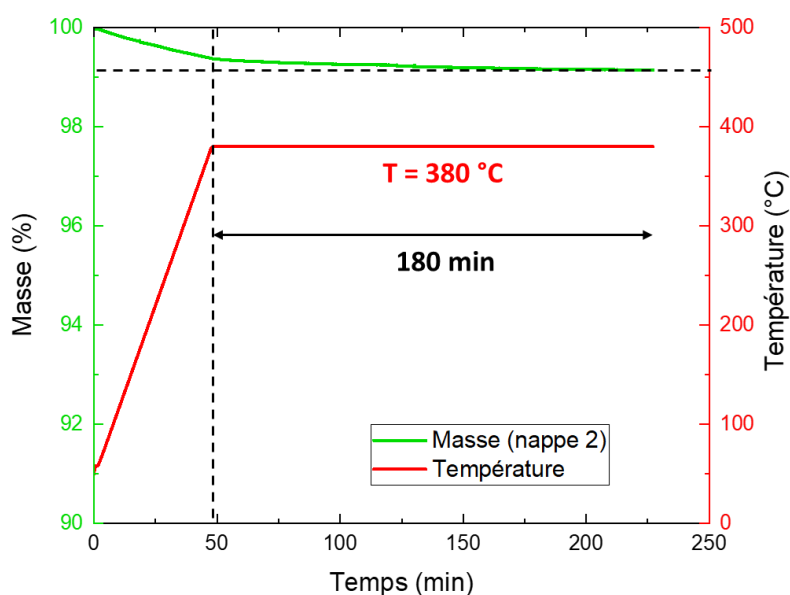


Figure IV-12 : Profil de température et courbe d'ATG montrant l'écart relatif par rapport à la masse initiale de nappes PEKK/FC sur une durée de 180 min à 380 °C, sous N₂

Ces quantités négligeables, après 3 h à la température de consolidation du composite, semblent indiquer qu'aucun des trois composites consolidés avec un temps de palier de 50 min, 90 min et 130 min, n'a subi de dégradation thermique majeure qui pourrait jouer sur l'importante variation des ILSS. Par ailleurs, des essais de suivi de viscosité du polymère PEKK seul en fonction du temps (à 1 % d'amplitude déformation et 1 Hz de fréquence, à 380 °C et sous N₂) ont été réalisés par Arkema. A titre d'exemple, le module de la viscosité complexe ne varie que de 6 % après 30 min à 380 °C. On considère alors que cette très légère évolution de la matrice n'est pas suffisante pour expliquer la variation des propriétés mécaniques (ILSS) observées dans la Figure IV-9 et la Figure IV-10.

Cette partie a montré que les propriétés mécaniques type ILSS augmentent principalement avec le temps de consolidation. Pour bien comprendre l'origine de cette observation, on se propose de suivre l'évolution de l'état de consolidation (évolution des porosités et des ILSS) au cours de son cycle. Il faut alors pouvoir caractériser le composite à différents moments de son cycle de consolidation. Cela nécessite alors de préparer à chaque fois la préforme HLU de PEKK/FC, de lancer une consolidation (avec donc à chaque fois tous les matériaux environnants) et de la stopper à différents moments du cycle. Sachant que, d'après le Chapitre II, le marbre est le frein thermique du dispositif OOA mis en place au PIMM, la thermique à partir de « l'arrêt de l'expérimentation » est très difficile à maîtriser et ne pourra en aucun cas permettre de figer la microstructure. Pour cette raison ainsi que pour des raisons évidentes liées au temps et au coût des matières premières, nous ne pouvons procéder ainsi. Des expérimentations modèles sur rhéomètre ont alors été développées et font l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

III. Essais modèles de consolidation sous rhéomètre

III.1. Mise en place expérimentale

Les essais modèles de consolidation sous rhéomètre sont des essais de squeeze flow réalisés sur 16 plis (nappes 2), en UD $[0]_{16}$ et croisés $[0/90]_{4s}$ au cours desquels l'essai est interrompu à différents moments du cycle (Figure IV-13). Ce nombre de plis est choisi pour pouvoir réaliser les essais mécaniques selon la norme ASTM D 2344 [1]. Les empilements sont séparés des plateaux du rhéomètre à l'aide de films PI afin de pouvoir les récupérer sans les endommager. La Figure IV-13 schématise les profils de température et force appliquées sur les échantillons. Pour chaque empilement, les essais sont interrompus :

- Au point A, correspondant à $F = 1$ N et $T = 380$ °C, juste avant la rampe de force.
- Au point B, correspondant à $F = 23$ N et $T = 380$ °C (milieu de la rampe de force).
- Au point C, correspondant au premier moment où $F = 45$ N et $T = 380$ °C (fin de la rampe de force). Pour rappel, une force de 45 N sur des plateaux de 25 mm de diamètre correspond à appliquer une pression de 0,92 bar environ, soit très proche de

celle utilisée lors des consolidations en VBO ($\approx 0,95$ bar). Le point C correspond donc à $t = 0$ à 380 °C.

- Aux points D, E, F et G correspondant aux échantillons après respectivement 5, 20, 60 et 120 min à $F = 45$ N et $T = 380$ °C.
- Aux points C', D', E', F' et G' correspondant aux échantillons qui ont subi un refroidissement de -7 °C/min une fois qu'ils ont atteint respectivement les points C, D, E, F et G.

Les points A et B n'ont pas leurs homologues refroidis lentement car les taux de porosité importants et la mauvaise consolidation à l'interface à ce stade rendent impossible la découpe de barreaux pour des mesures d'ILSS. Ces échantillons ne servent donc qu'à la caractérisation de l'évolution microstructurale des composites pendant leur « consolidation ». Les échantillons interrompus aux points A, B, C, D, E, F et G ont subi un refroidissement brutal puisqu'ils ont été sortis du rhéomètre et ont été en contact de l'air ambiant ($T \approx 23$ °C). Les essais DSC de l'Annexe 6 ont montré un rapport entre l'enthalpie du pic de cristallisation froide et celle du pic de fusion d'environ $2/3$. En utilisant l'Eq.IV-1, où ΔH_f et ΔH_c sont respectivement les enthalpies de fusion et de cristallisation froide, on calcule un taux de cristallinité relative $\chi_{C,r}$ de 35 % par rapport à la cristallinité maximale, qui elle est évaluée à 20 % environ [2]. Ils seront considérés comme les échantillons « amorphes » dans la suite afin de faciliter le discours. Ces essais ont pour but de figer la microstructure (partie III.3).

$$\chi_{C,r} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f} \quad (\text{IV} - 1)$$

A l'inverse, ceux qui ont subi un refroidissement identique à celui utilisé lors des consolidations sous VBO (-7 °C/min), n'ont pas de pic de cristallisation froide pendant la chauffe (voir Annexe 6), synonyme d'un état cristallin maximal au départ. Ces échantillons seront nommés « cristallisés », et ont subi un cycle qui se rapproche de celui en VBO afin d'en faciliter la comparaison.

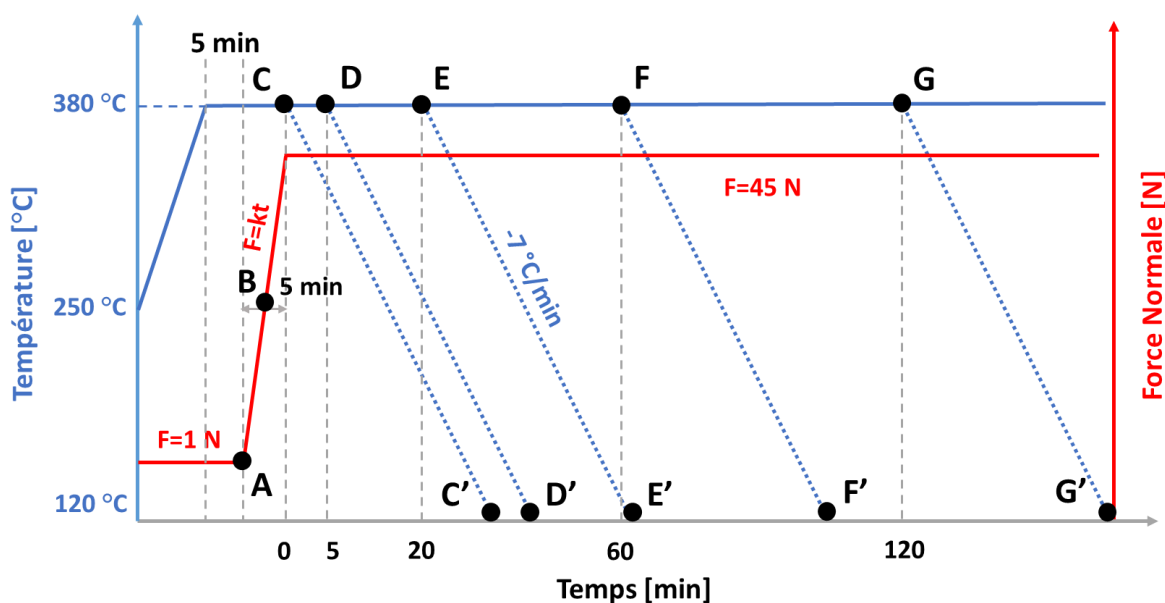


Figure IV-13 : Profils de température et de force des essais de squeeze flow sur des empilements UD $[0]_{16}$ et croisés $[0/90]_{45}$ de PEKK/FC (nappes 2) modélisant la consolidation ainsi que les points A, B, C, D, E, F et G pour les échantillons dits « amorphes » et les points C', D', E', F' et G' pour les échantillons dits « cristallisés », correspondant aux moments où l'essai est interrompu, à 380 °C et sous N_2

Ces pastilles récupérées du rhéomètre vont ensuite servir aux caractérisations microstructurales et mécaniques. Deux barreaux sont prélevés à l'aide de la scie à fil diamanté au centre de la pastille comme montré dans la Figure IV-14 pour les essais d'ILSS. Pour chaque empilement et type de refroidissement, il y a donc 2 valeurs d'ILSS pour chaque temps de palier à 380 °C sous 45 N (0, 5, 20, 60 et 120 min). Pour la caractérisation de l'évolution microstructurale, deux échantillons délimités par les traits rouges sont coupés (avec la scie à fil diamanté) puis enrobés. La surface d'observation est celle marquée par les traits en pointillés (et la flèche) rouges. Cette surface est orientée à 45° par rapport aux fibres, même pour l'empilement UD. Autrement dit, par rapport au plan d'observation, les fibres sont à +/- 45° pour les empilements croisés et à +45° pour les UD.

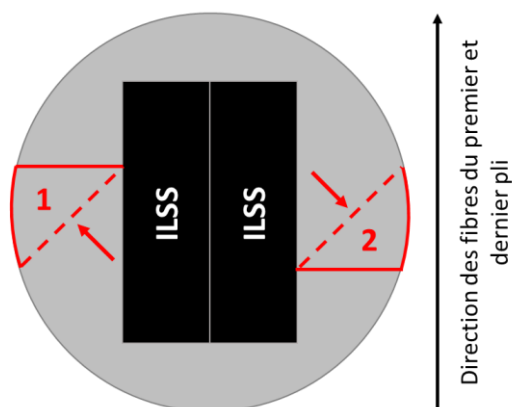


Figure IV-14 : Schéma des coupes effectuées sur les pastilles obtenues via les essais de squeeze flow interrompus. Les barreaux noirs correspondent aux échantillons d'ILSS. Les zones délimitées en rouge désignent les échantillons enrobés pour des observations microscopiques avec les traits en pointillés marquant la surface observée.

III.2. Résultats des essais mécaniques (ILSS)

III.2.1. Résultats des essais sous rhéomètre

Les essais d'ILSS permettent d'obtenir le profil de la force appliquée en fonction du déplacement de la traverse. Les échantillons n'ayant pas tous les mêmes épaisseurs et largeurs, donc sections, la Figure IV-15 trace le graphe de la contrainte en fonction du déplacement pour les échantillons $[0/90]_{4s}$, à la fois « cristallisés » (en nuance de bleus) et « amorphes » (nuances de rouges). Pour faciliter la lecture, seule une courbe par temps de palier est donnée. On observe que les « cristallisés » ont des contraintes à rupture bien plus élevées que les amorphes. On a également une contrainte qui augmente lorsque le temps de palier augmente. Enfin, les composites « amorphes » se déforment bien plus que ceux « cristallisés », avec un début de plastification de la matrice : leur déplacement (qui peut être assimilé à la flèche en flexion) est 50 % plus élevé. Ceci s'explique par le fait qu'ici, la vitesse de déformation (1 mm/min) est très faible, ce qui nous place en régime quasi-statique. Ainsi, le PEKK amorphe, même à des températures très inférieures à sa T_g , est ductile. Ce comportement est associé à sa faible masse molaire entre enchevêtrements [3,4]. L'augmentation de la cristallinité augmente la rigidité du matériau mais crée des hétérogénéités de déformations fragilisant alors le matériau.

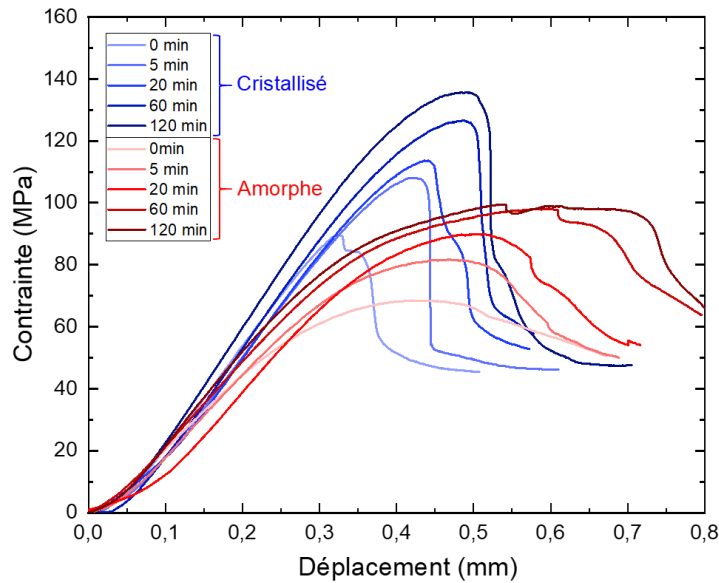


Figure IV-15 : Profils de la contrainte en ILSS en fonction du déplacement pour les composites $[0/90]_{4sr}$ « cristallisés » et « amorphes » pour différents temps de palier à 380 °C et 45 N

Des courbes similaires peuvent être tracées pour les composites UD (voir Annexe 7). Les ruptures sont moins nettes que pour les échantillons croisés (Figure IV-15), et avec une plastification importante. Pour les UD, comme nous avons pu voir dans le Chapitre III, l'écoulement étant uniquement transverse aux fibres, l'échantillon se comprime beaucoup plus que les croisés pour lesquels la friction fibres-fibres empêche une compression trop importante de la matière. En effet, les barreaux ont environ 2 mm d'épaisseur (soit $l = 4$ mm, $L = 12$ mm et la distance entre supports d'environ 8 mm) alors que celle des croisés est de l'ordre de 3 mm. Selon la norme ASTM D 2344 [1], au moins 2 mm doit séparer le centre des supports inférieurs du bord des barreaux. Nous sommes donc à la limite de la validité de la norme pour les essais d'ILSS de ces composites UD. Par ailleurs, compte tenu de la forme finale légèrement ondulée des barreaux UD, « cristallisés » comme « amorphes », les composites ont subi une déformation inélastique et non plus du cisaillement interlaminaire pur [1]. Néanmoins, des valeurs d'ILSS peuvent être calculées en prenant la force maximale atteinte lors de l'essai et comparées entre elles dans le cas des UD.

Dans ce sens, les résultats des essais d'ILSS pour chaque configuration (UD ou croisés et amorphe ou cristallisés) sont donnés dans la Figure IV-16 en fonction du temps de palier à 380 °C sous 45 N. Les cibles pour les UD (105 MPa) et croisés (95 MPa) sont également exposées dans le graphe. On peut observer les points suivants :

- Comme attendu par rapport à la Figure IV-15, l'ILSS augmente lorsque le temps passé à 380 °C (sous 45 N) augmente.
- Globalement, à refroidissement identique, la valeur d'ILSS est plus élevée pour les composites UD que les croisés. Comme nous le verrons dans le Chapitre V, les UD ont deux fois plus de fibres dans la direction de sollicitation de l'essai que les croisés. Les composites UD peuvent donc davantage résister au cisaillement engendré par l'essai mécanique, d'où les valeurs d'ILSS supérieures.
- A orientation identique, la valeur d'ILSS est meilleure pour les échantillons « cristallisés » que pour les échantillons amorphes. En effet, les cristaux sont plus rigides que les chaînes amorphes et participent donc à l'augmentation des ILSS.
- En se concentrant uniquement sur les échantillons amorphes (données en rouge), l'ILSS atteint un plateau, dès 20 min de palier à 380 °C pour les UD et environ 60 min de palier, probablement légèrement avant, pour les croisés.
- En se concentrant uniquement sur les échantillons cristallisés (données en bleu), le plateau n'est pas atteint pour l'ILSS : les propriétés mécaniques ne cessent d'augmenter avec le temps de palier à 380 °C (sous 45 N). Néanmoins, cette augmentation est différente selon l'empilement : on observe une augmentation de 15 % pour les UD (points bleus) entre le point C' (0 min à 380 °C et 45 N puis refroidissement de -7 °C/min) et le point G' (120 min à 380 °C et 45 N puis refroidissement de -7 °C/min) avec une atteinte de la cible après 40 min à 380 °C et 1 bar alors qu'elle l'est d'environ 50 % pour le composite croisé (croix bleues, entre C' et G'). La cible est également atteinte bien plus tardivement (après quasiment 2 h à 380 °C et 45 N).
- Enfin, il y a un saut important de l'ILSS pour les empilements croisés entre 0 et 5 min de palier à 380 °C (sous 45 N) alors que cette augmentation paraît plus progressive pour les UD.

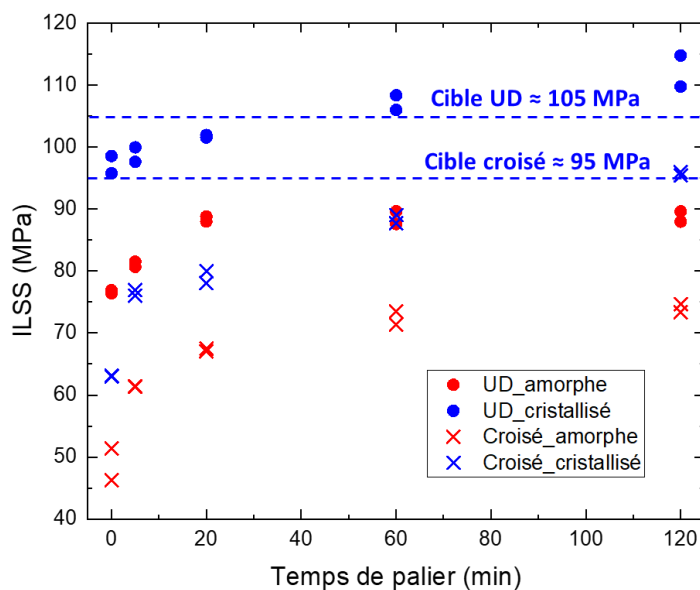


Figure IV-16 : ILSS des échantillons UD $[0]_{16}$ et croisés $[0/90]_{4s}$ (nappes 2) issus des essais de squeeze flow interrompus. La couleur rouge représente les composites « amorphes » (points C à G de la Figure IV-13) et la couleur rouge pour ceux « cristallisés » (points C' à G' de la Figure IV-13)

III.2.2 Comparaison des ILSS entre VBO et essais modèles sous rhéomètre

Les valeurs des ILSS obtenues via les essais modèles sous rhéomètre (composites croisés et « cristallisés ») sont comparés avec ceux obtenus à partir des échantillons consolidés sous VBO (mêmes points que dans la Figure IV-10) dans la Figure IV-17.a qui superpose les résultats en fonction du temps de palier théorique à 380 °C. La forme des courbes d'ILSS obtenues est relativement similaire entre les deux méthodes de « consolidation » : une augmentation importante des propriétés mécaniques suivie d'un aplanissement progressif. Les valeurs d'ILSS des composites consolidés sous VBO sont néanmoins décalées temporellement par rapport à celles des composites « consolidés » sous rhéomètre. Ceci s'explique par le fait que le montage en VBO est beaucoup plus massif et donc qu'il y a un écart important de température entre la consigne et celle ressentie par le composite (Figure IV-17.b, graphe présenté dans le Chapitre II (Figure II-7.b)). Sous rhéomètre, le composite, beaucoup plus petit, n'est pas sous vide mais sous un flux convectif de chaleur, l'écart entre la température de consigne et la température réelle de l'échantillon en est très fortement amoindri. La Figure IV-17.b montre que l'échantillon (courbes violettes) atteint la fusion environ 20 min après la consigne. En

traçant la Figure IV-17.a avec ce décalage de 20 min, on obtient la Figure IV-17.c. Malgré un rapprochement des données, les courbes ne se superposent toujours pas. En regardant bien la Figure IV-17.b, on s'aperçoit que l'échantillon atteint à peine la consigne malgré 50 min à 380 °C. En raisonnant désormais sur le temps que passe l'échantillon à la température de consigne, on peut tracer la Figure IV-17.d, qui est la même que la Figure IV-17.a, avec un décalage de 50 min correspondant au temps nécessaire au composite sous VBO pour atteindre la température cible. On voit alors une bien meilleure correspondance des ILSS entre composites consolidés sous VBO ou sous rhéomètre.

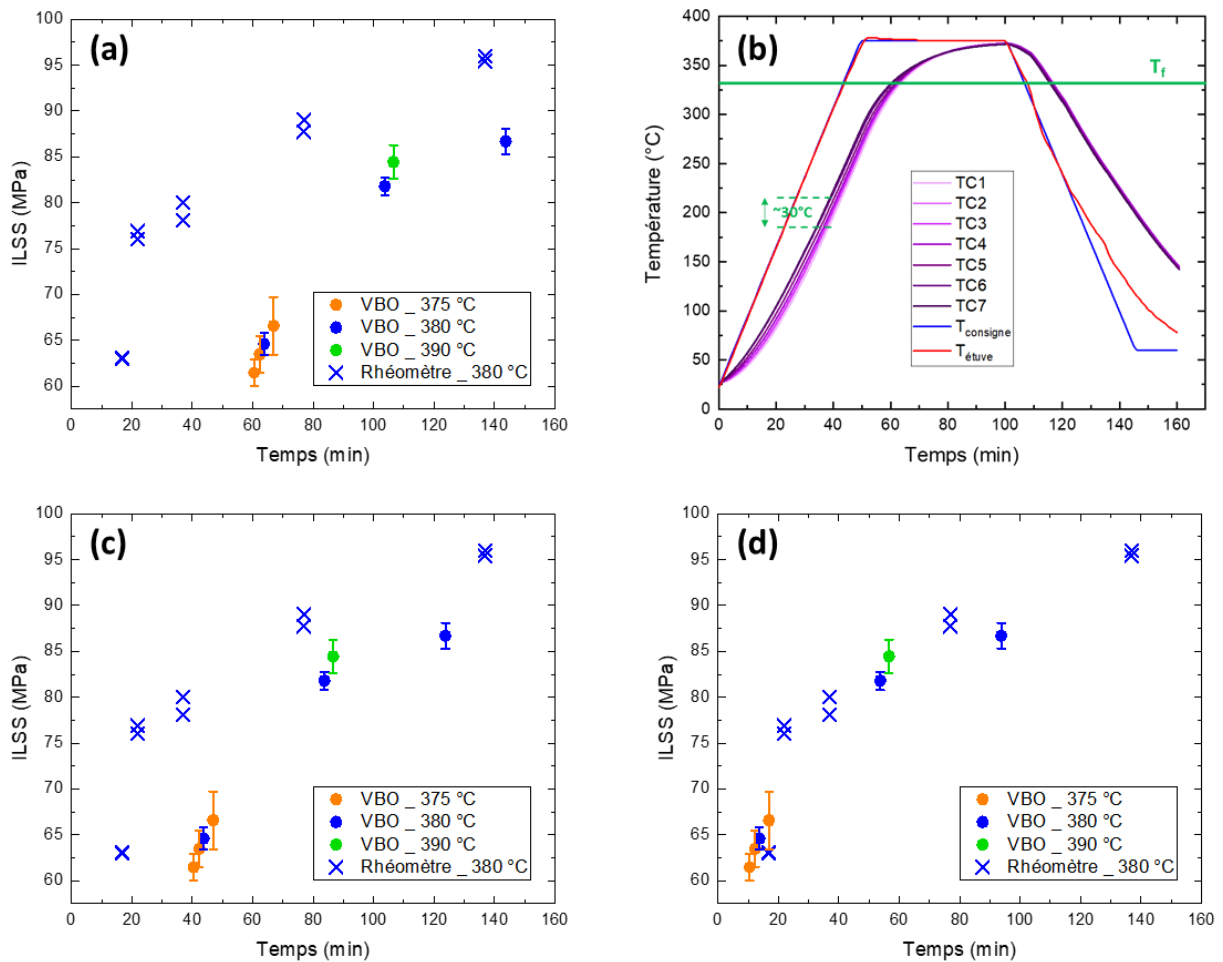


Figure IV-17 : (a) Superposition de la variation des ILSS des composites croisés « cristallisés », « consolidés » sous rhéomètre et de ceux consolidés sous VBO avec le montage du PIMM en fonction du temps de palier théorique à 380 °C, (b) Figure IV-7.b du Chapitre II et graphe identique à la Figure IV-17 avec un décalage de (c) 20 min et (d) 50 min pour ceux consolidés sous VBO

Les tendances des ILSS sont proches entre plaques consolidées sous VBO ou sous rhéomètre, avec un décalage expliqué par la différence de temps passé à la température de consigne entre

les deux méthodes. Les essais modèles sous rhéomètre peuvent donc rendre compte des évolutions tant microstructurales que mécaniques des composites consolidés sous VBO. La suite est donc basée sur les essais modèles sous rhéomètre pour comprendre les augmentations d'ILSS observées avec le temps de consolidation en VBO.

III.3. Evolution des porosités

III.3.1 Caractérisation par microtomographie

Pour précisément suivre l'évolution des porosités à un moment donné du cycle thermique, il faut pouvoir figer le système. Dans un premier temps, on a voulu caractériser l'évolution des porosités au sein du volume de l'échantillon au cours du temps de consolidation. Ces essais de microtomographie ont été menés au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix. Nous avons ici travaillé, pour tenir compte de contraintes dimensionnelles propres à ces essais, sur des empilements 8 plis UD $[0]_8$ et croisés $[0/90]_4$, dont les cycles, similaires à celui présenté en Figure IV-13, ont été interrompus aux points A, B, C, D, E et F (et sont donc « amorphes »).

De ces pastilles de composites obtenues en sortie de rhéomètre sont prélevés des barreaux d'environ 1,5 mm x 1,5 mm de section et 10 mm de longueur, qui sont ensuite fixés sur des porte-échantillons. Pour chaque échantillon, un scan a été réalisé à son centre. Les 2048 projections sont traitées dans ImageJ. Une optimisation du contraste, de la brillance et de la netteté est réalisée avant les différentes observations, tant qualitatives que quantitatives. Notons une nouvelle fois que la résolution étant de l'ordre de 650 nm, on ne discute ici que des porosités de taille caractéristique supérieures à $\approx 1 \mu\text{m}$, et ne nous prononçons pas sur l'existence et le rôle possibles de porosités nanométriques.

III.3.2. Évolution de la microstructure pour un empilement UD

Des images représentatives de l'empilement UD $[0]_8$ de PEKK/FC dont le squeeze flow a été interrompu aux points A, C, D et E de la Figure IV-13 sont données dans la Figure IV-18. Les points B et F sont donnés en Annexe 8. On remarque globalement qu'il y a de moins en moins de porosités (zones noires dans la Figure IV-18) en fonction du temps passé à 1 bar.

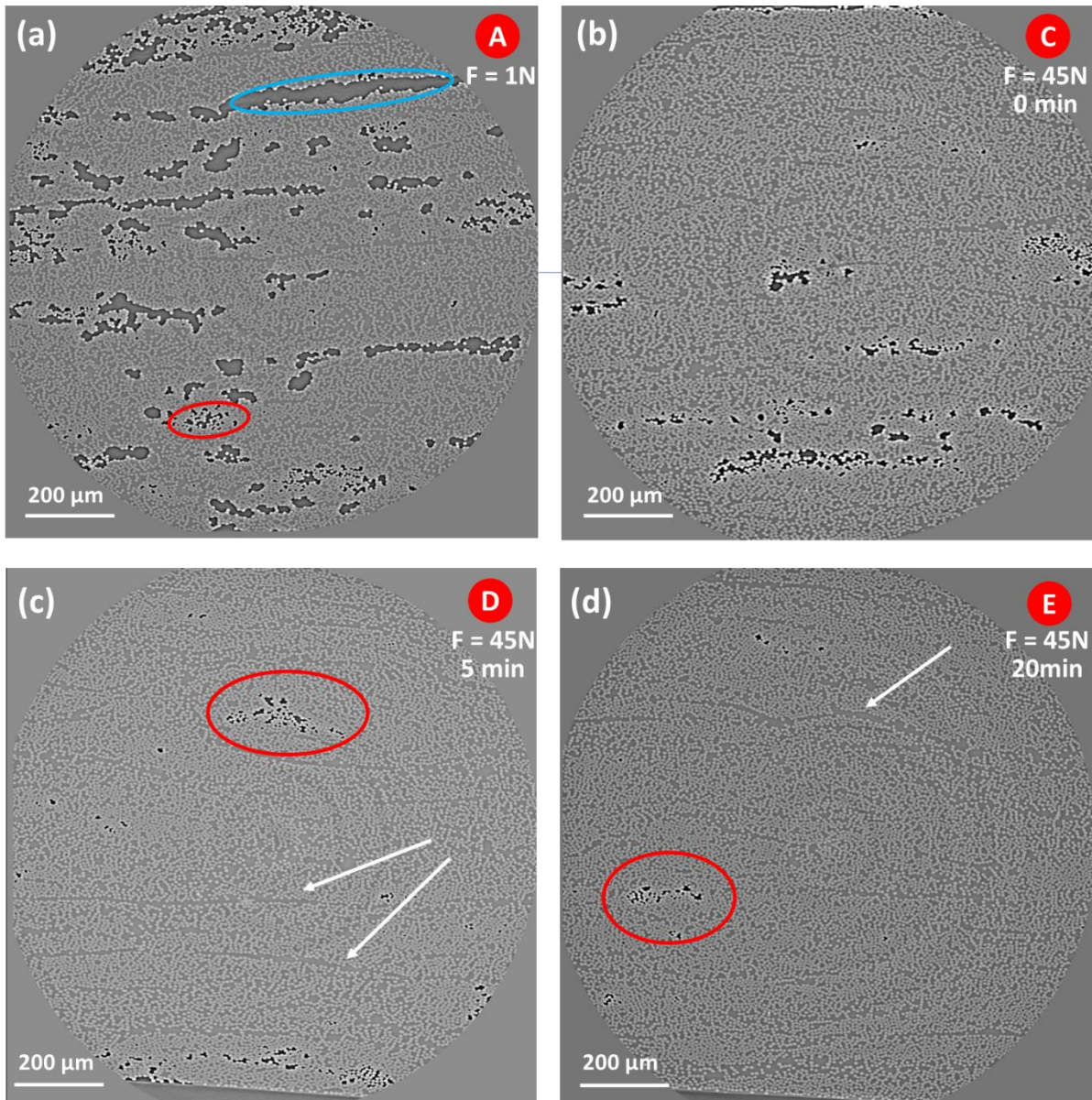


Figure IV-18 : Images de la microstructure d'échantillons UD [0]₈ PEKK/FC (nappes 2) soumis à du squeeze flow selon le cycle de la Figure IV-13, interrompus aux points (a) A (380 °C, juste avant la rampe de force), (b) C (380 °C et 45 N, à la fin de la rampe de force), (c) D (à 380 °C, et 5 min à 45 N) et (d) E (à 380 °C et 20 min à 45 N)

Plus précisément, en regardant la Figure IV-18.a, on remarque de très nombreuses zones de porosités tout au long de l'épaisseur. Il y en a aux interplis (cercle bleu, Figure IV-18.a) et aux intraplis (cercle rouge, Figure IV-18.a).

Dès la Figure IV-18.b, on ne distingue plus aussi facilement les interplis : l'interface semble s'homogénéiser (ce point sera analysé plus en détails dans la suite). Aux temps plus longs, (Figure IV-18.c-d), les porosités à l'intrapli (cercles rouges) deviennent moins nombreuses

mais certaines ne sont pas comblées même après de longues consolidations, alors que celles aux interplis sont très rapidement bouchées. Ces porosités intraplis sont, comme vu dans la partie I.2, confinées autour de zones concentrées en fibres. Cela confirme la difficulté de boucher ces porosités « confinées ».

Enfin, les flèches blanches (Figure IV-18.c-d) montrent des couches de résine, non horizontales, qui ne correspondent pas aux interplis mais révèlent la présence d'une fibre mal orientée, empêchant les autres fibres de s'interpénétrer (voir Annexe 9). Seule la résine peut combler cet espace.

III.3.3. Évolution de la microstructure pour un empilement croisé

Les mêmes essais ont été réalisés sur des empilements croisés $[0/90]_4$ de PEKK/FC. Deux images représentatives de la microstructure dont le squeeze flow a été interrompu aux points C et E de la Figure IV-13 sont données dans la Figure IV-19. Pour les points A, B, D et F, voir l'Annexe 8.

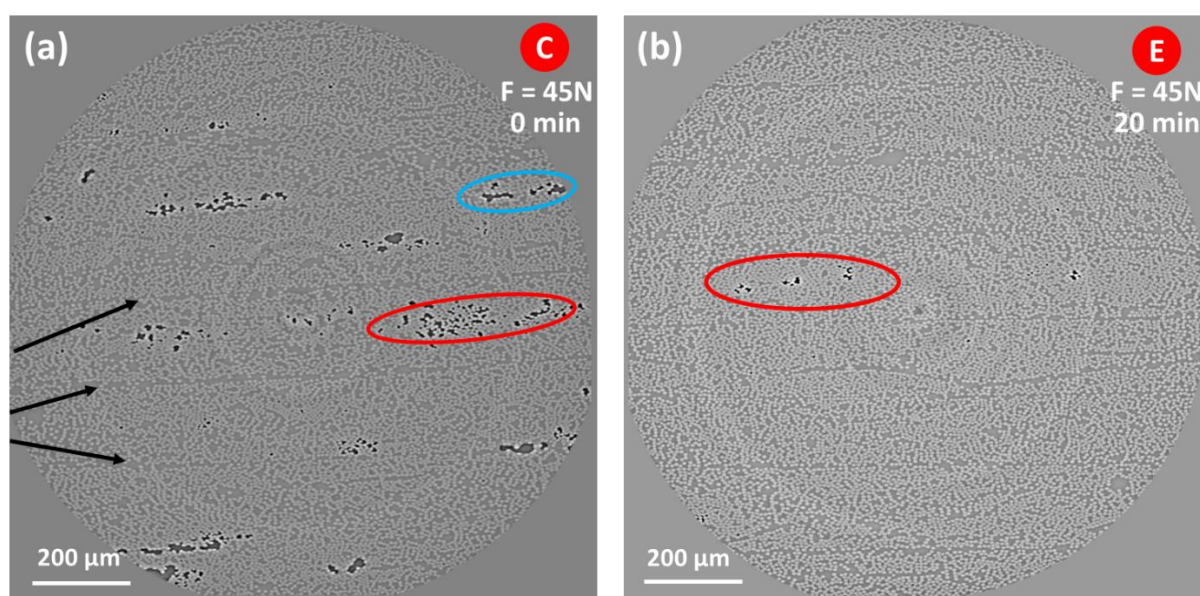


Figure IV-19 : Images de la microstructure d'échantillons croisés $[0/90]_4$ PEKK/FC (nappes 2) soumis à du squeeze flow selon le cycle de la Figure IV-13, interrompu aux points (a) C (380 °C et 45 N, à la fin de la rampe de force) et (b) E (à 380 °C et 20 min à 45 N)

La Figure IV-19.a montre l'existence de porosités aux interplis (cercle bleu) et aux intraplis (cercle rouge) lorsque l'empilement vient d'être soumis à 45 N, à 380 °C. La Figure IV-19.b

présente beaucoup moins de porosités, cohérent avec la réduction de porosités pendant la consolidation. Les seules porosités visibles sont situées aux intraplis (cercle rouge de la Figure IV-19.b), alors qu'aucune n'est visible aux interplis.

Les sections III.3.2 et III.3.3 montrent que les porosités interplis sont réduites avant celles aux intraplis, ces dernières ne disparaissant pas totalement. Pour ce lot de matière (défini par la rugosité de surface et le système {fibres / matrice}), l'écoulement permet le contact intime et l'interdiffusion de chaînes polymères assez vite, participant alors à la résorption rapide des porosités aux interplis. Cependant, les porosités intraplis ne sont pas totalement supprimées. Ces porosités confinées ne vont pas pouvoir se résorber avec le temps et avec la faible pression appliquée lors des consolidations sous VBO.

III.3.4. Evolution des porosités et de l'entrefer

Les essais interrompus à différents moments du cycle de consolidation ont permis, après analyse par tomographie, de suivre l'évolution de la microstructure au cours du temps. La tomographie permet également d'obtenir quantitativement les taux de porosité à l'échelle du volume analysé. Par ailleurs, comme dans le Chapitre III, il nous est possible de tracer l'évolution de l'entrefer en fonction du temps.

La Figure IV-20 superpose sur un même graphe l'évolution de l'entrefer et du taux de porosité aux différents points du cycle présenté en Figure IV-13 pour les essais interrompus des empilements UD $[0]_8$ (Figure IV-20.a) et croisés $[0/90]_4$ (Figure IV-20.b) de PEKK/FC. Les taux de porosité étant calculés sur un scan de 1948 images (on enlève les 50 premières et 50 dernières qui peuvent être davantage bruitées), ils n'ont pas de barre d'erreur. On peut alors relever les informations suivantes :

- La tendance que suit l'évolution de l'entrefer est la même que celle du taux de porosité : une forte décroissance au début et un aplanissement après 5 min à 380 °C et sous 45 N. La réduction des porosités expliquerait en majeure partie la décroissance de l'entrefer lors des essais de consolidation sous rhéomètre.
- L'entrefer n'évolue quasiment plus après 5 min à 380 °C sous 1 bar, tout comme le taux de porosité qui descend en dessous de 0,5 % à partir de ce moment-là. Le composite est alors bien consolidé d'un point de vue microstructural.

- Comme ce qu'on a pu voir dans la section III.2, il y a toujours quelques porosités et ce, même après 1 h à 380°C et 45 N.

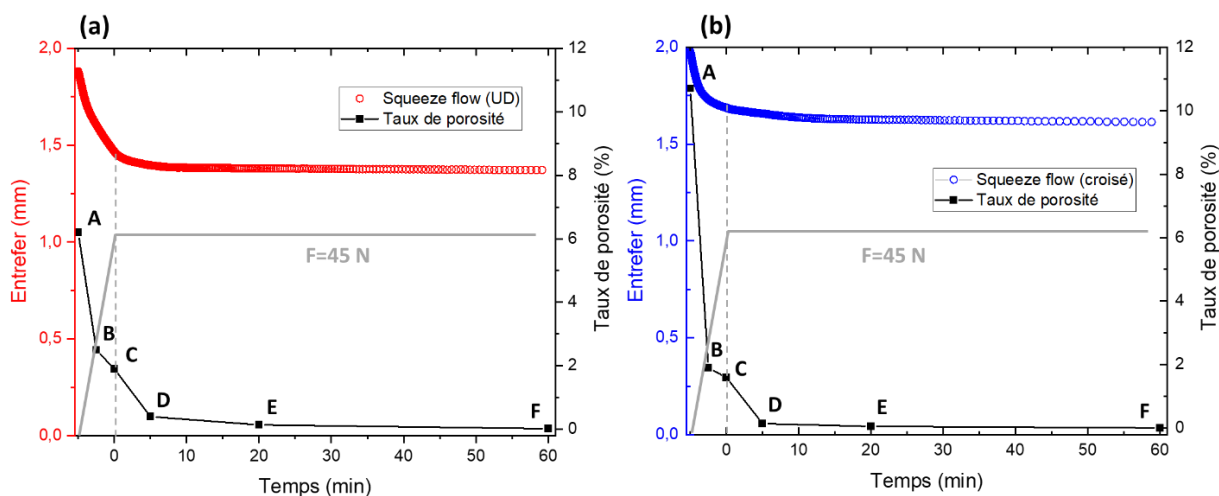


Figure IV-20 : Evolution du taux de porosité et de l'épaisseur de l'échantillon PEKK/FC (nappes 2) (a) UD $[0]_8$ et (b) croisé $[0/90]_4$ en fonction du temps, lors des essais de consolidation sous rhéomètre interrompus aux points de la Figure IV-13, à 380 °C et sous N_2

III.3.5. Lien entre l'évolution de taux de porosité et des ILSS

En prenant maintenant directement des échantillons (zones rouges, Figure IV-14) issus des pastilles « consolidées » sous rhéomètre qui ont permis de tracer la Figure IV-16, après enrobage et polissage (voir cycle, Chapitre II), on a pu calculer l'évolution du taux de porosité des échantillons croisés, « cristallisés » et « amorphes » en fonction du temps de palier à 380 °C et 45 N. Bien que non présentée ici, cette évolution a la même allure que le graphe de la Figure IV-20 : un taux de porosité qui décroît très vite et qui devient très faible (< 1%) dès 5 min à 380 °C et 45 N. On trace plutôt ici la variation des valeurs d'ILSS en fonction du taux de porosité de ces échantillons (Figure IV-21). A première vue, plus le taux de porosité diminue, plus les propriétés mécaniques type ILSS augmentent.

En regardant uniquement les échantillons « amorphes » (points rouges), on voit que le taux de porosité passe sous la barre des 0,2 % dès 5 min (point D, se référer à la Figure IV-13) à 380 °C sous 45 N et pourtant, l'ILSS augmente de 20 % entre le point D et G (Figure IV-21).

En se concentrant sur les échantillons « cristallisés » (points bleus) de la Figure IV-21, la même tendance apparaît : une décroissance globale de l'ILSS à mesure que le taux de porosité

augmente mais une augmentation brutale (+20 % entre E' et G') des propriétés mécaniques pour une variation très faible de taux de porosité (de 0,25 % à 0,1 %), bien en deçà des critères aéronautiques.

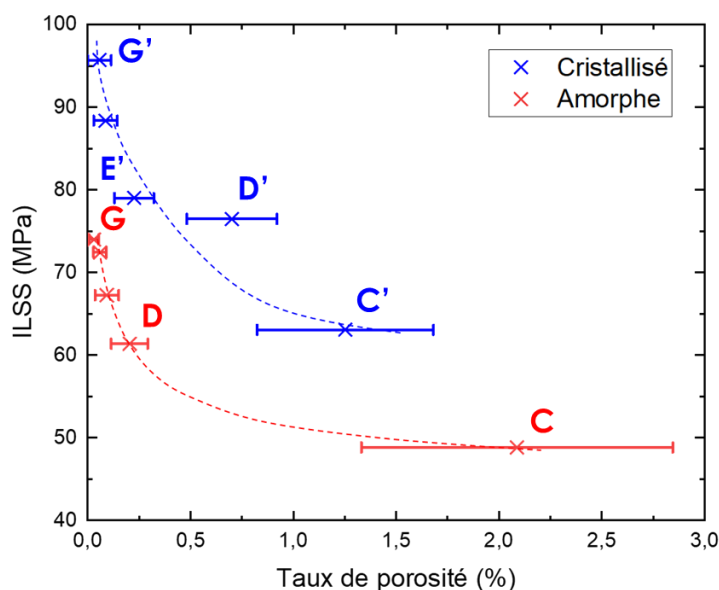


Figure IV-21 : ILSS en fonction du taux de porosité calculé pour les échantillons croisés « cristallisés » et « amorphes » dont les essais de consolidation sous rhéomètre ont été interrompus aux points présentés dans la Figure IV-13

L'ILSS est une mesure de la qualité de la consolidation au sens où elle sollicite l'interface entre les nappes, et dépend donc beaucoup plus de la structure à l'interpli que celle au sein du pli. Les porosités, en trop grand nombre, surtout celles aux interplis, vont bien évidemment contribuer à la rupture précoce des échantillons soumis à un cisaillement interlaminaire. Cependant, on a vu que très rapidement les porosités interplis disparaissent, et que seuls subsistent quelques porosités aux intraplis confinées autour de zones concentrées en fibres et qui ont du mal à être résorbées sous des pressions faibles (< 1 bar). Néanmoins la résorption lente de ces porosités résiduelles ne peut pas *a priori* expliquer l'augmentation des ILSS au cours du temps de consolidation. Le taux de porosité seul, ne paraît donc pas un critère suffisant, contrairement aux composites therm durcissables [5–7], pour caractériser la qualité de consolidation de nos composites. Il faut donc déterminer les autres phénomènes, notamment ceux se produisant aux interplis, qui participent à l'amélioration des propriétés mécaniques du composite.

III.4. Étude de l'évolution des interplis

Nous nous concentrons donc dans cette section sur l'évolution de la répartition {fibres + matrice} à l'interface entre plis avec le temps de consolidation. Nous avons remarqué que les interplis, zones riches en résine, sont plus facilement distinguables aux temps courts qu'aux temps long (Figure IV-19). Cette partie a pour but de caractériser plus quantitativement la variation de la répartition {fibres-matrice} et de l'épaisseur de l'interpli dans le composite au cours du temps.

III.4.1. Méthodes d'analyses de la répartition fibres-matrice à l'interpli

III.4.1.1. Description du principe

A partir des mêmes enrobages utilisés dans la partie III.3.5, on capture au microscope optique à un grossissement $\times 100$, trois images par échantillon enrobé, soit 6 images au total par temps de palier pour chaque empilement et type de refroidissement. Chaque image contient environ 5 ou 6 interplis, ce qui fait un total d'environ 30 - 35 interplis pour chaque condition.

La caractérisation de l'évolution de la répartition fibres – matrice à l'interface entre plis se fait par l'étude du niveau de gris moyen à l'interpli. Tout d'abord, comme pour les méthodes d'analyses microstructurales présentées dans le Chapitre II, on optimise le contraste, la brillance et la netteté de l'image d'origine sur ImageJ. Comme le montre le Figure IV-22 (gauche), l'image peut être légèrement orientée de sorte que les interplis présentent un certain angle (nommée α ici) par rapport à l'horizontal. Puisque les analyses à venir vont consister à calculer le taux de fibres dans l'épaisseur, donc sur chaque ligne de pixels dans l'axe z , il faut que les interplis soient parfaitement alignés avec ces lignes horizontales. On réoriente alors l'image et après seuillage pour isoler les fibres (en blanc) du reste (matrice et porosités, en noir), on obtient la Figure IV-22 (droite).

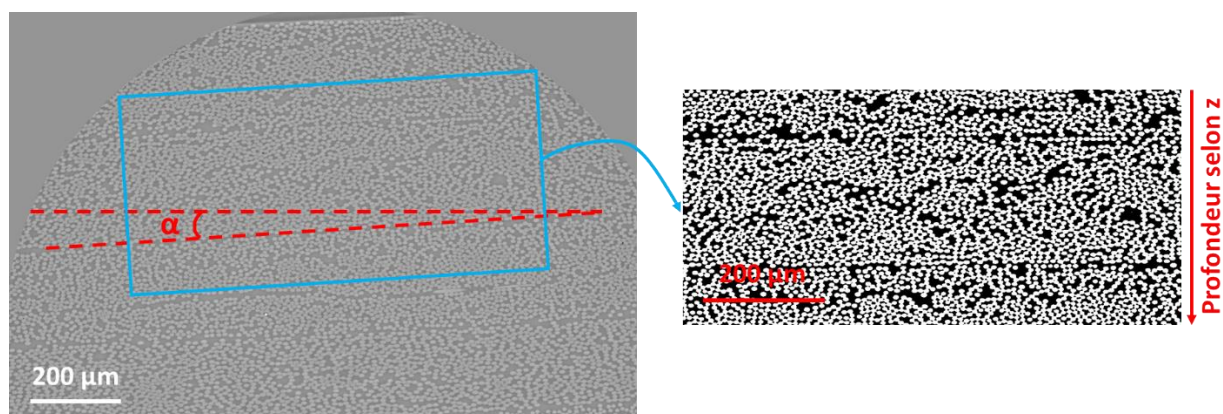


Figure IV-22 : (à gauche) Image d'origine d'une coupe d'échantillon $[0/90]_4$ de composite PEKK/FC obtenue par microtomographie et (à gauche) image rognée, réorientée et seuillée correspondant à la zone du carré bleu de l'image de gauche.

Pour connaître le niveau de gris moyen ligne par ligne de l'image, on compte, pour chaque ligne, le nombre de pixels blancs (fibres). Le rapport entre ce nombre et le nombre total de pixels donne la moyenne du niveau de gris *i.e.* le taux de fibres de cette ligne. Notons que cette ligne (directement liée à la taille du pixel de l'image) fait $0,65 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour les images obtenues par tomographie et environ $0,9 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour celles obtenues par microscopie optique (en grossissement $\times 200$). On répète alors ce processus sur toutes les lignes. Pour chaque ligne, on moyenne avec celle d'au-dessus et celle d'en dessous pour lisser les courbes obtenues. Les porosités étant seuillées en noir, elles sont comptées avec la matrice dans le taux de fibres final. Néanmoins, on s'est éloigné, dans la mesure du possible, des zones poreuses (en rognant adéquatement) pour les analyses.

III.4.1.2. Validation de la méthode

La Figure IV-23.a montre l'image de la microstructure d'un composite QI PEKK/FC (nappes 2) 24 plis consolidé sous VBO avec le cycle de référence. La variation du taux de fibres en fonction de la profondeur de l'image est donnée dans la Figure IV-23.b.

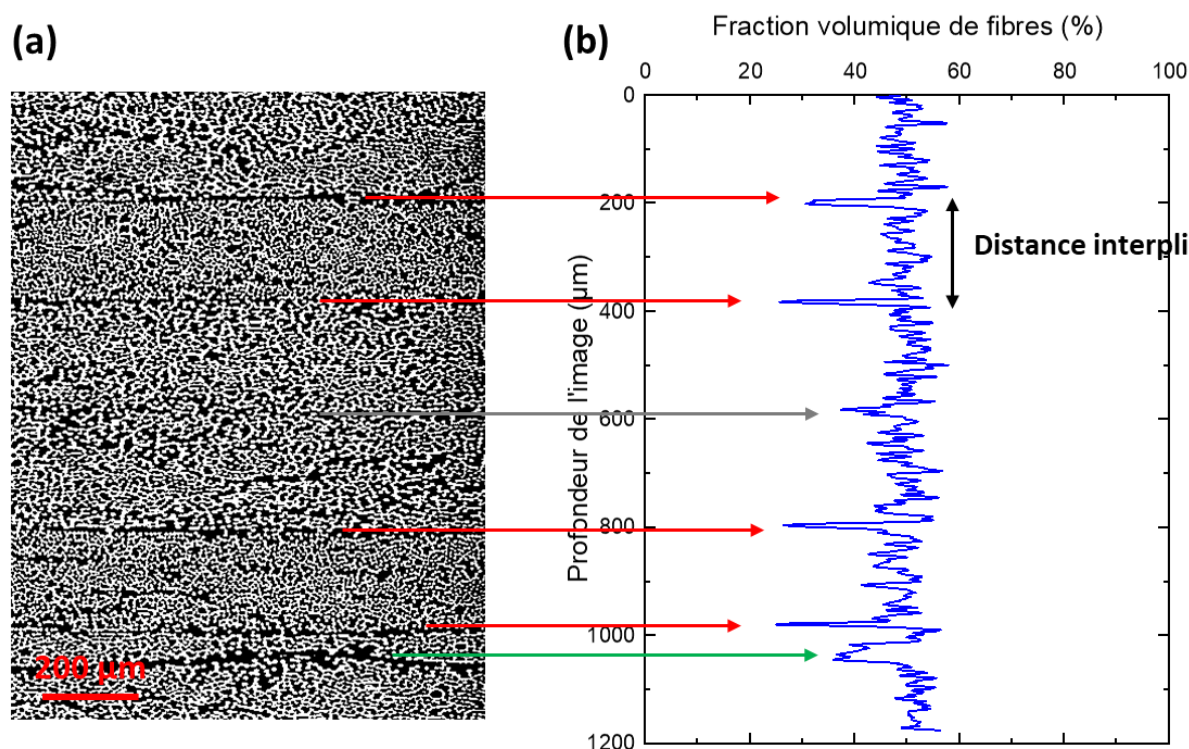


Figure IV-23 : (a) Image seuillée de la microstructure d'une plaque QI 24 plis PEKK/FC (nappe 2) consolidée en VBO, 50 min à 375 °C, obtenue par tomographie à RX et (b) l'évolution de sa fraction volumique de fibres en fonction de la profondeur de l'échantillon (en pixel)

On observe alors une ligne de base autour de 50 %v qui représente le taux moyen de fibres dans les nappes, avec quelques pics dont le minimum est autour de 25 %v. Ces pics, espacés d'environ 200 μm, correspondent aux interplis (voir flèches rouges) : il y a donc davantage de résine aux interplis. La flèche grise (à 600 μm de profondeur) montre un pic moins marqué. La plaque est symétrique, ainsi les nappes aux 12^{ème} et 13^{èmes} plis sont de même orientation de fibres. Ce pic correspond donc bien à un interpli, celui au cœur de la plaque entre les 12^{ème} et 13^{ème} plis. Il est beaucoup moins marqué du fait d'une interpénétration plus facile des fibres à l'interface liée à la même orientation initiale des fibres. Enfin, on peut noter la présence d'une couche riche en résine à l'intrapli (dans le pli) caractérisée par un pic large dans la Figure IV-23.b (flèche verte), due à une fibre mal orientée (voir partie III.3).

On fixe ensuite un critère de niveau de gris (choisi à 38 %v) en dessous duquel on considère que les lignes de pixels appartiennent à des pics (comme ceux de la Figure IV-23.b), *i.e.* toutes les lignes de pixels dont la valeur moyenne est inférieure à 38 %v sont considérées comme

appartenant à un pic. Le but ici est d'identifier tous les pics qui correspondront *a fortiori* aux interplis. De là, on peut :

- Relever le minimum de chaque pic (correspondant à la valeur minimale de la moyenne de pixels de la ligne)
- Calculer la distance entre les pics pour connaître la distance entre interplis (épaisseur d'un pli). En pratique, on calcule la distance entre les minimums de deux pics consécutifs.
- Calculer la largeur du pic (donc de l'interpli). Pour cela, on comptabilise le nombre de moyennes de pixels de ligne en dessous de la valeur seuil fixée.

III.4.2. Etude des interplis pour les UD

L'étude des interplis (évolution du taux de fibres et de sa largeur) des échantillons UD dont le cycle de consolidation sous rhéomètre a été interrompu aux points décrits dans la Figure IV-13 s'est avérée inopérante par cette méthode puisque, comme déjà observé dans la Figure IV-18.b sur les scans de tomographie, les interplis semblent disparaître dès le point C (Figure IV-13). Ceci est dû à une interpénétration favorisée des fibres d'un pli à l'autre. La Figure IV-24.a montre une image typique de la microstructure d'un échantillon UD dont le cycle thermique a été stoppé au point C. On ne distingue en effet pas les différents plis : la répartition {fibres + matrice} semble homogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon. La Figure IV-24.b montre la variation du niveau de gris ramené au taux volumique de fibres par ligne et confirme les observations visuelles.

De plus, la Figure IV-16 montre que pour les échantillons UD, la valeur cible d'ILSS est atteinte rapidement (après 40 min à 380 °C et 1 bar de pression), indiquant sans doute une réorganisation rapide du système {fibres + matrice} permettant d'atteindre des propriétés mécaniques convenables.

Pour les raisons évoquées ci-dessus, nous nous intéresserons dans la suite du chapitre aux empilements croisés uniquement.

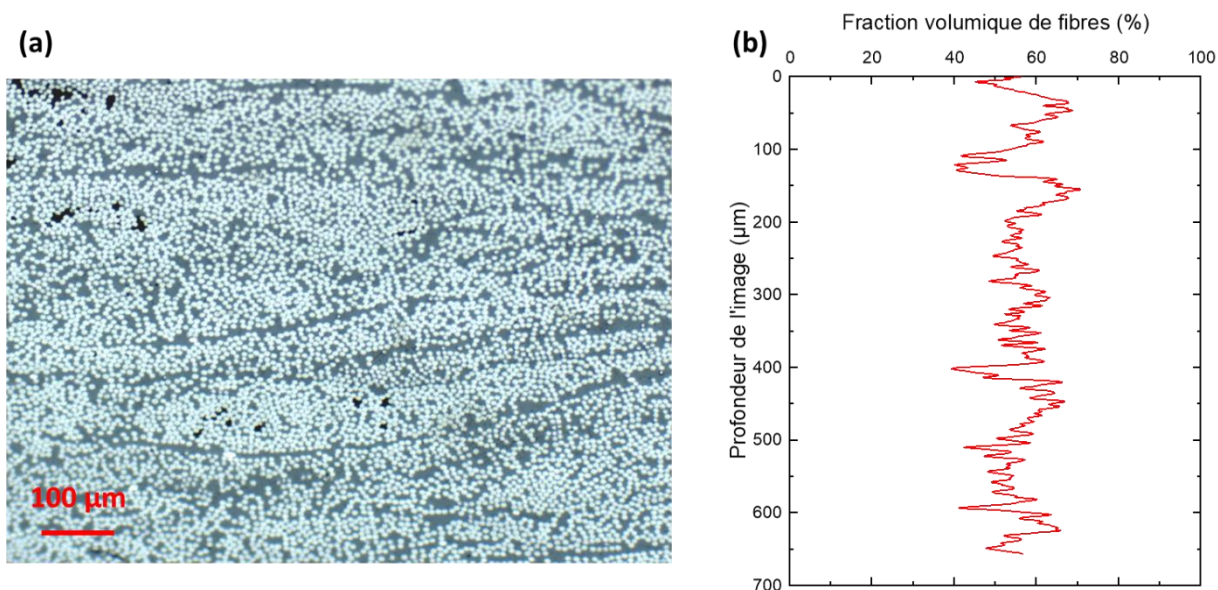


Figure IV-24 : (a) Image de la microstructure de l'échantillon UD « amorphe » dont l'essai de squeeze flow a été interrompu au point C (0 min à 380 °C et 45 N, Figure IV-13), obtenue par microscopie optique (x100) et (b) l'évolution de sa fraction volumique de fibres selon la profondeur z

III.4.3. Etude des interplis pour les croisés

L'évolution du taux de fibres minimal des composites croisés (ainsi que leur IC 95 %) en fonction du temps de consolidation est donnée dans la Figure IV-25.a. On observe une augmentation de 18 % à 25 % soit près de 40 % du taux de fibres minimal pour les échantillons croisés « cristallisés » entre les points C' et G' (voir Figure IV-13). Il y a donc de plus en plus de fibres en moyenne aux interplis à mesure que le temps de palier à 380 °C (sous 45 N) augmente. Autrement dit, en continuant à compresser à haute température, on favorise un réarrangement local des fibres aux interfaces entre plis. Cette augmentation est nettement plus faible (moins de 20 %) pour les composites « amorphes ». Un plateau semble être atteint à partir de 60 min à 380 °C (et 45 N).

Les méthodes présentées dans la section III.3.1.1 permettent également de tracer l'évolution de la largeur des interplis en fonction du temps passé à 380 °C et 45 N (Figure IV-25.b). Plus le temps que passe l'échantillon à 380 °C (et 1 bar de pression) augmente, plus la largeur des interplis diminue : un réarrangement local de fibres a lieu aux interplis, réduisant alors leur épaisseur et augmentant le taux volumique minimal de fibres. Enfin, on remarque que la taille

des interplis est de l'ordre de celle d'une fibre (7 μm , schématiquement représenté aussi dans la Figure IV-26).

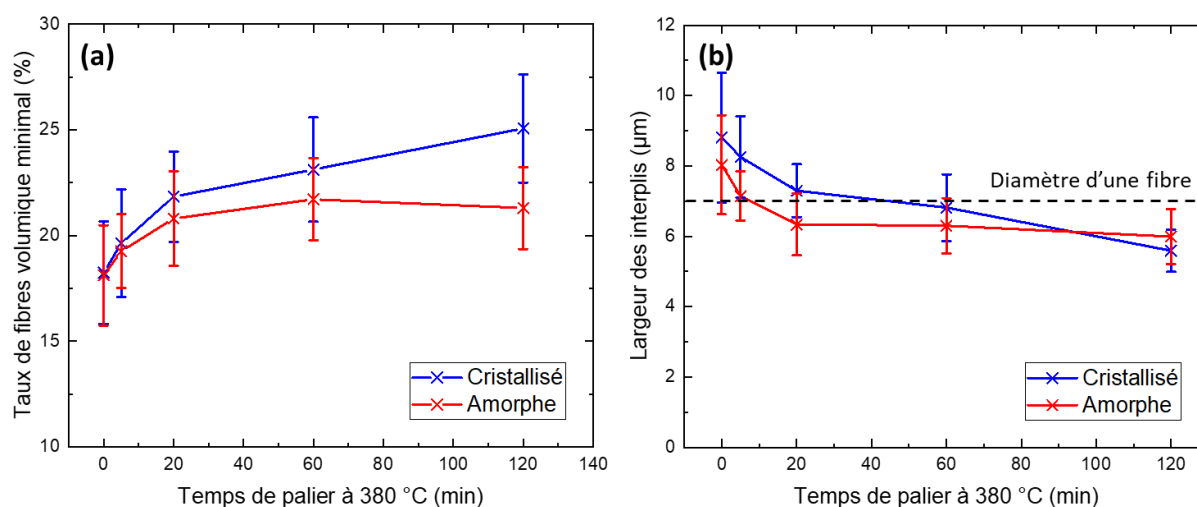


Figure IV-25 : (a) Evolution du taux de fibres minimal à l'interpli et (b) de la largeur des interplis des échantillons croisés, « cristallisés » et « amorphes », en fonction du temps de palier à 380 °C (sous 45 N)

Remarquons que les minimums de taux de fibres relevés (< 25 %v) sont, même aux temps longs, bien en dessous du taux de fibres moyen dans le composite (environ 55-60 %v). Ceci s'explique par le fait que, puisque les fibres n'ont pas la même orientation d'un pli à l'autre, elles ne peuvent jamais combler l'interpli avec une concentration aussi élevée qu'à l'intrapli. Ainsi, comme le montre la Figure IV-26 qui schématise la microstructure de 2 plis [0/90] (coupés à $\pm 45^\circ$), même s'il y a contact fibre – fibre à l'interpli, ce contact est ponctuel. La quantité de pixels blancs (représentant les fibres) calculée sur cette ligne d'interpli (zone rouge dans la Figure IV-26) est donc intrinsèquement bien inférieure à celle présente en moyenne dans le reste de l'échantillon (zone bleue dans la Figure IV-26).

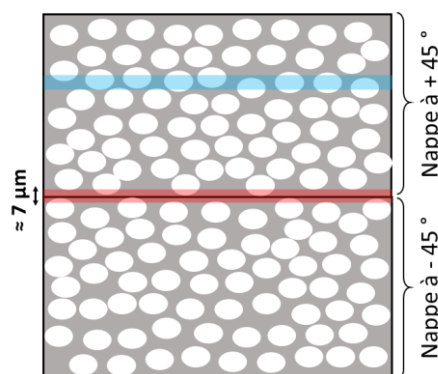


Figure IV-26 : Schéma d'un empilement 2 plis [0/90], coupé à $\pm 45^\circ$ pour faciliter la compréhension, représentant la différence de taux de fibres calculé par ligne de pixels entre l'interpli (zone rouge) et l'intrapli (zone bleue).

III.4.4. Discussion

La section III.4.3. a permis de mettre en évidence une augmentation locale du taux de fibres à l'interpli (Figure IV-25.a) ainsi qu'une diminution de sa largeur (Figure IV-25.b). La Figure IV-27 illustre la corrélation entre les valeurs d'ILSS (issues des essais interrompus sous rhéomètre) et les taux de fibres aux interplis pour les différents échantillons croisés, « cristallisés » et « amorphes ».

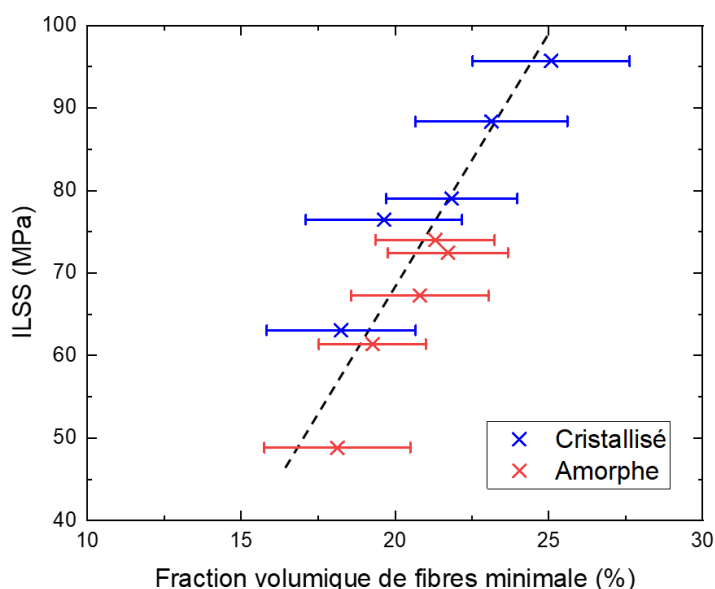


Figure IV-27 : Valeurs d'ILSS en fonction de la fraction volumique de fibres minimale calculées pour les échantillons croisés « cristallisés » et « amorphes » dont les essais de consolidation sous rhéomètre ont été interrompus aux points présentés dans la Figure IV-13

Il y a une corrélation presque linéaire entre les deux grandeurs : plus il y a de fibres aux interplis, plus les valeurs d'ILSS augmentent. A mesure que le temps passé par l'échantillon à haute température et pression augmente, les fibres « s'écoulent » et se réarrangent progressivement aux interplis. Elles peuvent donc de plus en plus participer à la résistance du composite au cisaillement interlaminaire engendré lors des essais d'ILSS, d'où l'augmentation des valeurs obtenues.

Ainsi, l'augmentation des valeurs d'ILSS observées pour les composites croisés serait liée à l'augmentation du taux de fibres aux interplis. Optimiser la consolidation reviendrait à pouvoir faciliter cet écoulement local de fibres à l'interpli. Cela passe notamment par une architecture de nappes permettant de réduire le temps nécessaire pour atteindre cette cible.

IV. Conclusion

Après une rapide étude de l'état de référence montrant l'anisotropie des porosités, ce chapitre a permis de mettre en exergue l'influence de la microstructure de départ sur la qualité de consolidation finale du composite. Sous faible pression comme en VBO, les porosités initialement « confinées » autour de zones denses en fibres ne vont pas pouvoir être totalement résorbées durant les temps de consolidation habituellement utilisés. L'importance de l'étape d'épanouissement des fibres a ainsi été soulignée.

Ensuite, les essais d'ILSS de plaques consolidées sous VBO ont montré une amélioration des propriétés mécaniques avec le temps de consolidation. Pour bien comprendre l'évolution de l'état de consolidation (microstructure et propriétés mécaniques) des composites au cours de la consolidation, des expérimentations sous rhéomètre pour modéliser la consolidation de composites sous VBO ont été mises en place au travers d'essais de squeeze flow interrompus.

L'évolution des porosités, tant intraplis que interplis, sur des composites UD ou croisés a pu être mise en évidence. Les porosités interplis semblent disparaître plus rapidement que certaines porosités intraplis, celles « piégées » dans des zones riches en fibres.

Enfin, la dernière partie s'est concentrée sur l'évolution de la répartition {fibres + matrice} à l'interface pli-pli. Pour les empilements croisés, il s'est avéré que le taux de fibres aux interplis

augmentait avec le temps que passait le composite à 380 °C et 45 N ($p = 0,92$ bar) et parallèlement, la largeur de l'interface entre plis diminuait. Cet « écoulement » ou réarrangement local de fibres aux interfaces pli-pli, et non pas le taux de porosité qui devient très faible rapidement, serait alors à l'origine de l'amélioration des ILSS lorsque le temps de « consolidation » augmentait. Une caractérisation complète de la qualité de consolidation du PEKK/FC doit passer par une étude des porosités mais également par des essais mécaniques.

Les deux paragraphes précédents nous amènent à la conclusion suivante pour les composites PEKK/FC consolidés sous VBO avec ce système fibres + matrice (nappe 2). Lors de la mise en contact des plis entre eux, la résine vient cicatrifier à l'interface et boucher ainsi les porosités « interplis ». Une couche riche en résine est alors existante aux interplis. Cela se passe aux temps courts. Peu à peu, à mesure que l'empilement est soumis à haute température sous 1 bar, un écoulement local et lent des fibres a lieu aux interplis, y augmentant alors le taux de fibres local. Ces fibres, de plus en plus présentes, vont participer à la résistance au cisaillement interlaminaire induit lors des essais d'ILSS et ainsi augmenter les propriétés mécaniques. Cela se passe aux temps longs puisque la pression appliquée n'est « que » de 1 bar. Pour des composites consolidés sous autoclave ou sous presse, les pressions en jeu pendant la mise en œuvre sont bien plus élevées (6 à 10 bar [8–10]). Les essais de squeeze flow dans le Chapitre III ont montré qu'une plus grande quantité de matière s'écoulait lorsque la pression augmentait. On s'attendrait donc à voir cette homogénéisation du système {fibres + matrice}, grâce à notamment au réarrangement des fibres aux interplis, se faire plus rapidement dans le cas de composites consolidés sous presse ou autoclave. Cela pourrait être la raison pour laquelle, malgré des temps de palier plus courts, de très bonnes propriétés mécaniques (ILSS) sont atteintes avec ces méthodes de mise en œuvre [9,11,12].

V. Références

- [1] Standard D 2344. Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. West Consohocken, PA 19428-2959, United States: 2000.
- [2] Lesimple G, Iliopoulos I, Marijon J, Fayolle B. Full Characterization of Water Transport Properties in Polyetherketoneketone (PEKK). ACS Appl Polym Mater n.d. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01515>.
- [3] Choupin T, Debertrand L, Fayolle B, Régnier G, Paris C, Cinquin J, et al. Influence of thermal

- history on the mechanical properties of poly(ether ketone ketone) copolymers. *Polym Cryst* 2019;2:1–8. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10086>.
- [4] Fayolle B, Richaud E, Colin X, Verdu J. Review: Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *J Mater Sci* 2008;43:6999–7012. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3005-3>.
- [5] Guo ZS, Liu L, Zhang BM, Du S. Critical void content for thermoset composite laminates. *J Compos Mater* 2009;43:1775–90. <https://doi.org/10.1177/0021998306065289>.
- [6] Leali Costa M, De Almeida S, Cerqueira Rezende M. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates. *Compos Sci Technol* 2001;61:2101–8.
- [7] Di Landro L, Montalto A, Bettini P, Guerra S, Montagnoli F, Rigamonti M. Detection of voids in carbon/epoxy laminates and their influence on mechanical properties. *Polym Polym Compos* 2017;25:371–80. <https://doi.org/10.1177/096739111702500506>.
- [8] Manson JE, Schneider TL, Seferis JC. Press-Forming of Continuous-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites. *Polym Compos* 1990;11. <https://doi.org/10.1002/pc.750110207>.
- [9] Lystrap A, Andersen TL. Autoclave consolidation of fibre composites with a high temperature thermoplastic matrix. *J Mater Process Technol* 1998;300:80–5. [https://doi.org/10.1016/s0924-0136\(97\)00398-1](https://doi.org/10.1016/s0924-0136(97)00398-1).
- [10] Manson JAE, Seferis JC. Autoclave Processing of PEEK/Carbon Fiber Composites. *J Thermoplast Compos Mater* 1989;2:34–49. <https://doi.org/10.1177/089270578900200103>.
- [11] Saenz-Castillo D, Martín MI, García-Martínez V, Ramesh A, Battley M, Güemes A. A comparison of mechanical properties and X-ray tomography analysis of different out-of-autoclave manufactured thermoplastic composites. *J Reinf Plast Compos* 2020;39:703–20. <https://doi.org/10.1177/0731684420924081>.
- [12] Comer AJ, Ray D, Obande WO, Jones D, Lyons J, Rosca I, et al. Mechanical characterisation of carbon fibre-PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and autoclave. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;69:10–20. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.10.003>.

Chapitre V : Etude de l'influence des volatils sur la consolidation

Table des matières

I.	Etude paramétrique préliminaire.....	173
I.1.	Orientation des fibres.....	173
I.2.	Séchage des nappes pendant la consolidation	174
I.3.	Cristallinité des nappes	176
I.4.	Niveau de vide	177
II.	Effet de la pré-consolidation	179
II.1.	Préformes pré-consolidées	179
II.2.	Consolidation de préformes pré-consolidées	180
II.2.1.	Etude des porosités	180
II.2.2.	Etude des propriétés mécaniques.....	183
II.3.	Influence du séchage sur la consolidation de composites pré-consolidées	186
II.4.	Discussion	187
III.	Influence de l'eau piégée	187
III.1.	Essais de déconsolidation sur des composites croisés.....	188
III.1.1.	Procédure expérimentale.....	188
III.1.2.	Caractérisation des porosités.....	189
III.1.3.	Caractérisation mécanique (ILSS).....	190
III.2.	Essais de déconsolidation sur des composites UD.....	193
III.2.1.	Mise en place expérimentale	193
III.2.2.	Premier contrôle par C-scan.....	193
III.2.3.	Etude des porosités	195
III.3.	Discussion	196
IV.	Conclusion	197
V.	Références.....	198

Chapitre V : Etude de l'influence des volatils sur la consolidation

Les chapitres précédents ont permis de comprendre la rhéologie du système {fibres + matrice} pendant la consolidation permettant de résorber les cavités et de contribuer à l'amélioration des ILSS par homogénéisation de la répartition {fibres + matrice} aux interplis. Néanmoins, lors de la consolidation, des substances volatiles (eau, air, ...) sont également présentes et doivent diffuser et être évacuées car elles peuvent avoir un rôle néfaste sur la consolidation de composites dans le sens qu'elles peuvent être à l'origine de l'expansion de porosités pendant la consolidation. Après une brève revue sur des paramètres procédé / matériau mettant en jeu des volatils, ce chapitre conclut le manuscrit de thèse en étudiant l'effet des volatils (eau /air), couplé à la pré-densification de la préforme, sur la consolidation des pièces composites. Une ouverture vis-à-vis de la soudure des pièces est envisagée.

I. Etude paramétrique préliminaire

I.1. Orientation des fibres

Dans un premier temps, on peut s'intéresser à l'effet de l'orientation des fibres sur la qualité de consolidation des composites. Consolidés selon le cycle de référence (voir Chapitre II), les trois composites UD $[0]_{24}$, croisés $[0/90]_{6s}$ (référence) et QI $[0/45/90/-45]_{3s}$ présentent des C-scans proches (non présentés dans le texte par souci de concision) ainsi que des taux de porosité sensiblement identiques. Les essais de tomographie ont permis de calculer, à partir de deux scans pour chaque drapage, un taux de porosité inférieur à 0,05 % pour l'UD, le QI ou le croisé (composite de référence). Les propriétés mécaniques (ILSS) sont données dans la Figure V-1. L'empilement UD, dont toutes les fibres sont dans la direction de sollicitation de l'essai, présente comme attendu les meilleures résistances au cisaillement interplis [1]. En effet, toutes les fibres de chaque pli participent à la résistance au cisaillement interlaminaire engendré par les essais d'ILSS. Ainsi, les valeurs d'ILSS des UD sont supérieures à celles des composites croisés.

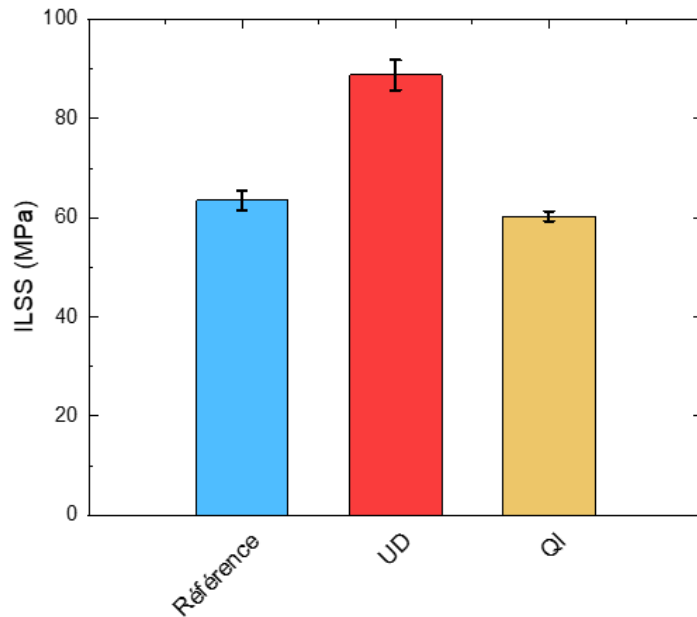


Figure V-1 : ILSS de plaques de PEKK/FC 24 plis pour différents drapage, moyennés sur 5 échantillons.
Les barres d'erreur représentent l'IC à 95 %

1.2. Séchage des nappes pendant la consolidation

On se concentre désormais sur les composites croisés $[0/90]_{6s}$. L'inclusion ou non d'une étape de séchage dans le cycle de consolidation de référence est étudiée. Ainsi, en plus de la plaque de référence, deux plaques $[0/90]_{6s}$, avec un séchage de 90 min à 150 °C - donc sous T_g - pour l'une (traits noirs, Figure V-2) et de 90 min à 220 °C - donc au-dessus de T_g - pour l'autre (traits en pointillés noirs, Figure V-2), ont été consolidés sous VBO avec le montage du PIMM.

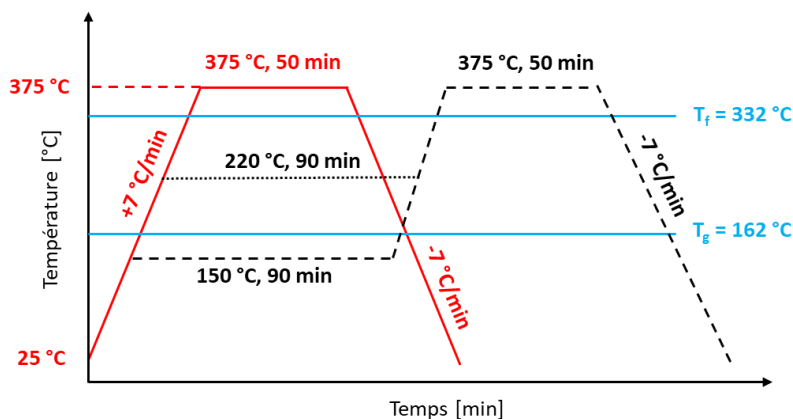


Figure V-2 : Cycles de température pour la consolidation de composites PEKK/FC utilisant le cycle de référence (courbe rouge) ou en incluant un cycle de séchage : à 150 °C pendant 90 min (traits noirs) ou à 220 °C pendant 90 min (traits en pointillés noirs)

Les C-scan obtenus sont relativement similaires et les valeurs d'ILSS obtenues présentés dans la Figure V-3 (partie gauche du graphe) ne montrent qu'une légère amélioration des propriétés mécaniques en séchant la préforme. Cette augmentation d'ILSS ne peut pas être attribuée à l'effet du séchage à 150 °C ou 220 °C. En effet, les travaux de thèse de Gwladys Lesimple, effectués en parallèle à celle-ci dans le cadre du projet HAICoPAS, ont montré qu'une nappe PEKK/FC désorbe plus de 90 % de sa teneur en eau après seulement 30 min à 70 °C. Autrement dit, la diffusion de l'eau dissoute dans la matrice est telle que la masse au plateau (en désorption) de la nappe est atteinte après seulement 30 min à 70 °C. De plus, cette diffusion est accélérée avec la température. Ainsi, une rampe de chauffe de + 7 °C/min permet à la majeure partie des volatils de s'échapper avant d'atteindre T_f , que l'on inclut une phase de séchage ou non.

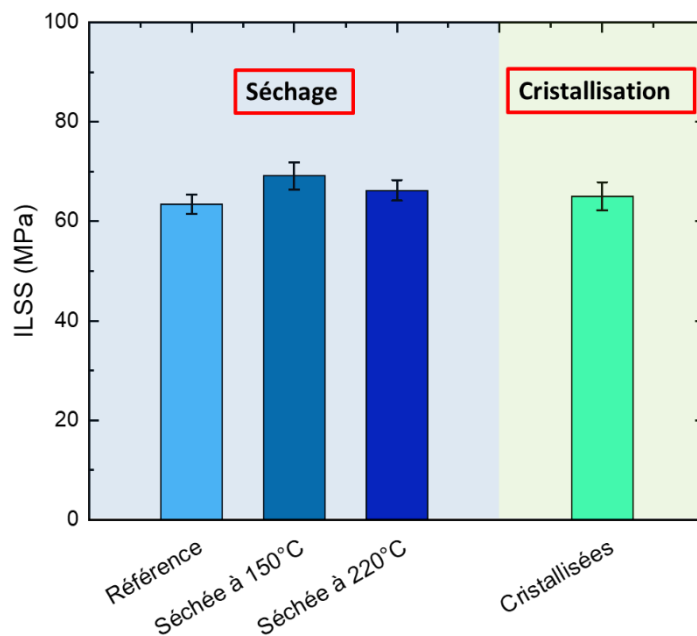


Figure V-3 : ILSS de plaques de PEKK/FC [0/90]_{6s} en incluant une phase de séchage à 150 °C (90 min) ou à 220 °C (90 min) par rapport à la référence ainsi que celles dont la préforme a été recuite pendant 4 h à 200 °C

En revanche, nous avons vu dans le Chapitre II (Figure II-7.b) qu'il y avait un décalage entre la consigne et la température dans l'épaisseur de la plaque. En effet, il y a environ 15 min d'écart entre la température de consigne et la même température atteinte au sein de l'échantillon. Inclure une phase de séchage de 90 min dans le cycle de consolidation permettrait de rééquilibrer la différence de température entre la consigne et la température réelle du composite. Cet écart va à nouveau augmenter au moment où la rampe va reprendre jusqu'à

375 °C mais sera moins importante que pour la référence. Les échantillons séchés auront donc passé plus de temps au-delà de la T_f que l'échantillon de référence (pour rappel, environ 55 min). Rappelons que la température couplée au temps influe fortement sur l'état de consolidation final des composites. C'est ce temps en plus passé au-dessus de T_f qui expliquerait cette légère augmentation d'ILSS pour les échantillons séchés.

1.3. Cristallinité des nappes

On peut également varier la cristallinité initiale des nappes avant consolidation. Les nappes ne sont pas totalement cristallines après l'étape de pré-imprégnation (voir Annexe 11). Augmenter la cristallinité des nappes retarde la diminution des aspérités de surface (pour rappel, les nappes sont rugueuses, voir Chapitre II) suite au contact intime des nappes, qui ne débute alors pas dès la T_g (cas d'une nappe totalement amorphe) mais à partir de la T_f du PEKK [2]. Cependant, cette durée supplémentaire de présence d'aspérités et donc de canaux d'évacuation aux interplis permettrait, *a priori*, l'évacuation plus facile des volatils.

Une préforme drapée HLU [0/90]_{6S} 24 plis de PEKK/FC est recuite dans une étuve à 200 °C pendant 4 h afin que le polymère cristallise au maximum (voir Annexe 11). Cette préforme est ensuite consolidée selon le cycle de référence présenté dans le Chapitre II, et est comparée au composite de référence.

Les C-scans, non présentés ici, montrent une qualité de consolidation similaire entre le composite de référence et celui dont la préforme a été cristallisée avant consolidation. Leurs valeurs d'ILSS, moyennées sur 5 échantillons, est donné dans la Figure V-3. On remarque que les propriétés mécaniques du composite dont la préforme a été cristallisée sont quasi-identiques à celles de la référence. Ceci s'explique par le fait que, comme développé dans la partie I.2, la rampe de chauffe de + 7 °C/min suffit pour évacuer la majeure partie des volatils, que le contact intime ait commencé à partir de la T_g ou à partir de la T_f . Par ailleurs, les essais de squeeze flow interrompus (Chapitre IV) ont pu montrer que les porosités aux interplis disparaissent au bout de 5 min à 380 °C pour un empilement croisé. Les temps de consolidation utilisés ici suffisent donc à bien cicatrifier aux interplis même avec un contact

intime ne commençant qu'à la T_f . La qualité de consolidation entre les deux configurations est donc, sans surprise, relativement similaire.

I.4. Niveau de vide

L'influence de l'application du vide (et donc de la pression exercée sur la préforme) au cours du cycle a également été étudiée. En plus de la référence, et en prenant en compte la différence de température entre la consigne et l'échantillon, on a appliqué :

- Le vide juste avant la T_g (150 °C).
- Le vide juste avant la T_f (320 °C).
- Le vide après la T_f .
- A l'aide du régulateur de vide 0,2 bar de pression (donc vide de 0,8 bar) jusqu'à 320 °C. Puis, avant d'atteindre la T_f , on met la bache sous vide (\approx 950 mbar de pression). Une fois le vide appliqué, il est maintenu jusqu'à la fin de l'essai.

Le vide a un double rôle : il permet de presser la préforme mais a aussi un effet drainant pour les volatils. L'expérimentation avec un niveau de vide faible jusqu'à 320 °C permet de drainer, donc d'aspirer les volatils sans presser ni « boucher » les canaux d'évacuation entre les plis. Les résultats des C-scan sont donnés dans la Figure V-4.

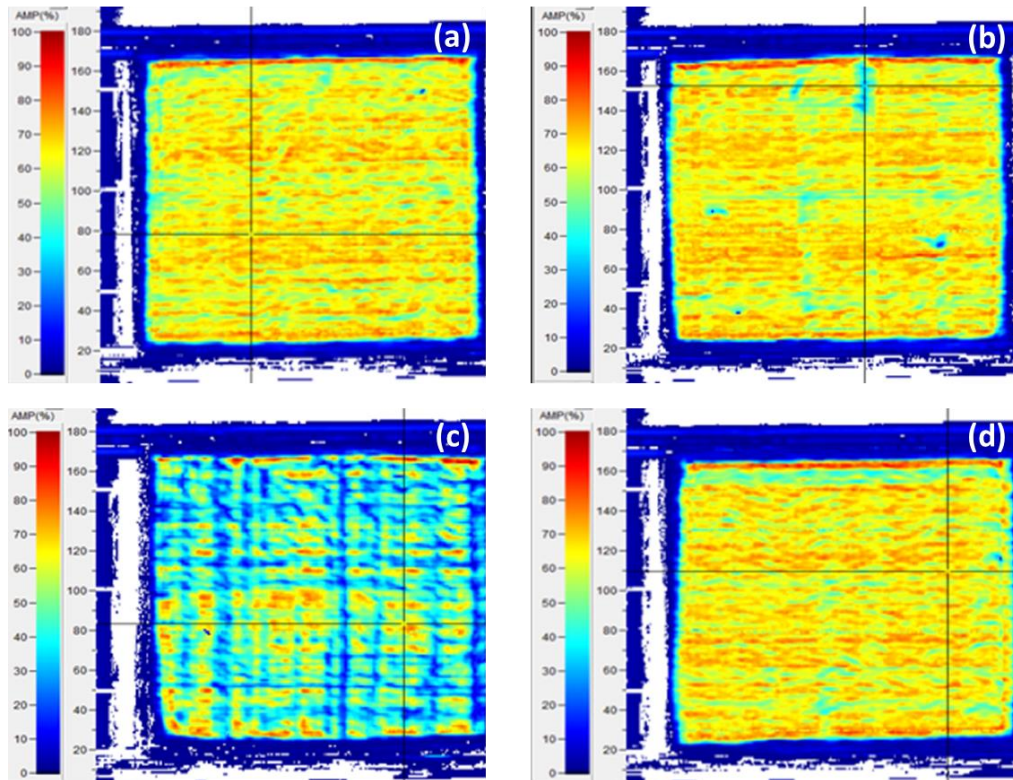


Figure V-4 : C-scans des plaques de PEKK/FC [0/90]_{6s} en appliquant (a) le vide avant T_g , (b) le vide avant T_f , (c) le vide après T_f et (d) d'abord une pression de 200 mbar jusqu'à T_f puis le vide

Les Figure V-4.a et d présentent des C-scans très similaires : la consolidation est considérée bonne d'un point de vue microstructural. La Figure V-4.b, C-scan correspondant au composite consolidé avec un vide appliqué juste avant la T_f , montre une bonne qualité de consolidation en général avec deux marques bleues, reflétant deux zones de porosités plus grosses. Cela peut être dû à un début d'expansion ou de formation de porosités lié à la pression exercée par l'eau dissoute dans la matrice. Enfin, la Figure V-4.c présente beaucoup de régions bleues synonymes de mauvaise consolidation. Une fois la T_f dépassée et l'eau initialement présente dans la préforme non drainée, le composite « bulle ». Appliquer 1 bar de pression à ce moment-là est trop tardif et ne suffit pas pour boucher les porosités ainsi créées.

Bien que l'application d'un vide intermédiaire jusqu'à la T_f n'ait pas significativement amélioré la qualité de consolidation du composite (d'un point de vue des porosités), nous pensons que le cycle (d) pourrait être efficace pour consolider des préformes dont l'évacuation des volatils, avant de boucher les canaux d'évacuation, est primordiale.

II. Effet de la pré-consolidation

La partie précédente s'est intéressée aux paramètres procédé et matériau mettant en jeu la diffusion des volatils. Ces derniers ont potentiellement un rôle néfaste sur la consolidation, surtout s'ils sont piégés dans le composite du fait de l'absence de canaux d'évacuation, comme c'est le cas pour des pièces dont la qualité de consolidation initiale n'est pas suffisante, nécessitant alors une consolidation ultérieure. On se concentre alors dans cette partie sur l'effet de la pré-consolidation *i.e.* du niveau de densification initiale sur la qualité de consolidation finale du composite.

II.1. Préformes pré-consolidées

Pour cette étude, on dispose de trois préformes 24 plis QI [0/45/90/-45]_{3s} (nappes issues du procédé A) de niveaux de pré-consolidation différents :

- La préforme AFP *in-situ*, de dimension 120 mm x 120 mm. Pour rappel, il s'agit des nappes « consolidées » lors de la dépose AFP. Une image de sa microstructure est donnée dans la Figure V-5.a : bien que la préforme présente moins de porosités que la nappe initiale (2,1 % contre 4,8 %), des porosités intraplis (cercle rouge) et interplis (cercles bleus) existent localement. Il y a donc une adhésion partielle entre les plis, il s'agit de la préforme partiellement pré-consolidée.
- La préforme AFP dite « standard », prévue pour un drapage rapide, de dimension 120 mm x 120 mm. Une image de sa microstructure est donnée dans la Figure V-5.b : les porosités aux interplis (cercle bleu) sont beaucoup plus volumineuses que dans la Figure V-5.a. Il y aura donc certainement beaucoup moins d'adhésion à l'interpli que dans le cas de l'AFP *in-situ*. La dépose standard sous AFP ne consolidant pas, des porosités intraplis (cercles rouges) sont également présentes. On calcule un taux de porosité d'environ 7,5 %, soit plus de 50 % supérieur à celui de la nappe avant consolidation. Il s'agit de la préforme peu pré-consolidée.
- La préforme HLU (dépose manuelle), de dimension 150 mm x 150 mm : il n'y aucune adhésion entre plis puisque les nappes sont simplement posées les unes sur les autres avec quelques points de soudure. Il s'agit d'une préforme non pré-consolidée.

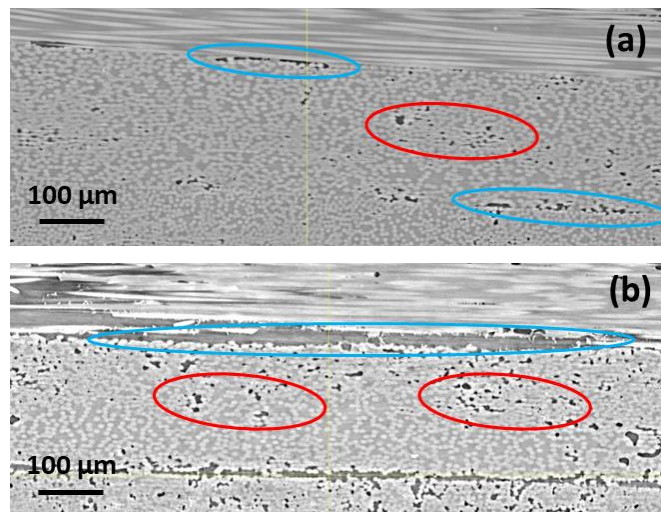


Figure V-5 : Images représentatives de la microstructure de la préforme (a) AFP *in-situ* et (b) AFP standard, obtenues par microtomographie au Synchrotron SOLEIL (ligne Anatomix)

Il n'y a eu aucun stockage particulier pour ces plaques. Elles sont donc en équilibre avec l'environnement ambiant.

II.2. Consolidation de préformes pré-consolidées

Ces plaques sont ensuite consolidées selon le cycle de référence explicité dans le Chapitre II (palier de 50 min à 375 °C).

II.2.1. Etude des porosités

Le premier contrôle de ces plaques consolidées se fait par C-scan. La Figure V-6.a montre le C-scan de la plaque préalablement drapée en AFP *in-situ*, la Figure V-6.b celui de la plaque drapée en AFP standard et la Figure V-6.c celui de la plaque drapée HLU.

La Figure V-6.a présente beaucoup de zones bleues / bleu clair ; voire même bleu foncé. Le signal de sortie s'est fortement atténué, son amplitude étant d'environ 20 à 60 % du signal d'entrée pour la majeure partie de la plaque. La plaque est donc moyennement bien consolidée. La Figure V-6.b montre une plaque bien consolidée dans l'ensemble avec quelques zones bleu clair / vertes (amplitude du signal de sortie d'environ 40 – 50 % par rapport au

signal d'entrée). Enfin, la plaque empilée sous HLU (Figure V-6.c) a été bien consolidée d'un point de vue des porosités (détectées par C-scan).

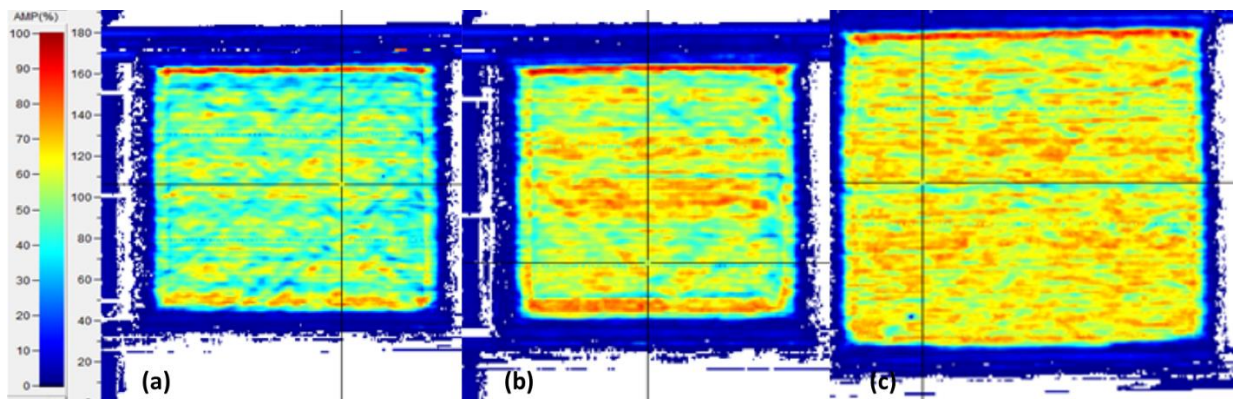


Figure V-6 : C-scan de la surface plaques drapées (a) AFP « *in-situ* », (b) AFP standard, (c) HLU, consolidées avec le cycle de référence

Pour compléter l'analyse, des essais de microtomographie ont été réalisés sur ces plaques. Des images de la microstructure de la préforme, avant consolidation, sont rappelées dans la Figure V-7.a (drapage AFP *in-situ*), la Figure V-7.b (drapage AFP « standard ») et schématiquement dans la Figure V-7.c pour le drapage HLU. Après consolidation sous VBO, on obtient la Figure V-7.d pour celle issue d'un drapage AFP *in-situ*, la Figure V-7.e pour celle issue d'un drapage AFP « standard » et la Figure V-7.f pour celle issue d'un drapage HLU. Dans les Figure V-7.d-e, on voit des porosités intraplis, représentées par les cercles rouges. Ces porosités sont entourées d'amas de fibres. Comme vu dans le Chapitre IV (parties I.2 et III.3), ces porosités confinées ont du mal à se résorber avec un cycle de consolidation impliquant des pressions « faibles » (< 1 bar en VBO). La plaque initialement drapée AFP *in-situ* présente également des porosités interplis (cercle bleu de la Figure V-7.e), ce qui n'avait jamais été observé précédemment sur des plaques issues de nappes mises en œuvre avec le procédé A (voir Chapitre II). Enfin, la plaque consolidée issue d'un drapage HLU (Figure V-7.f) ne présente pas de porosités visibles.

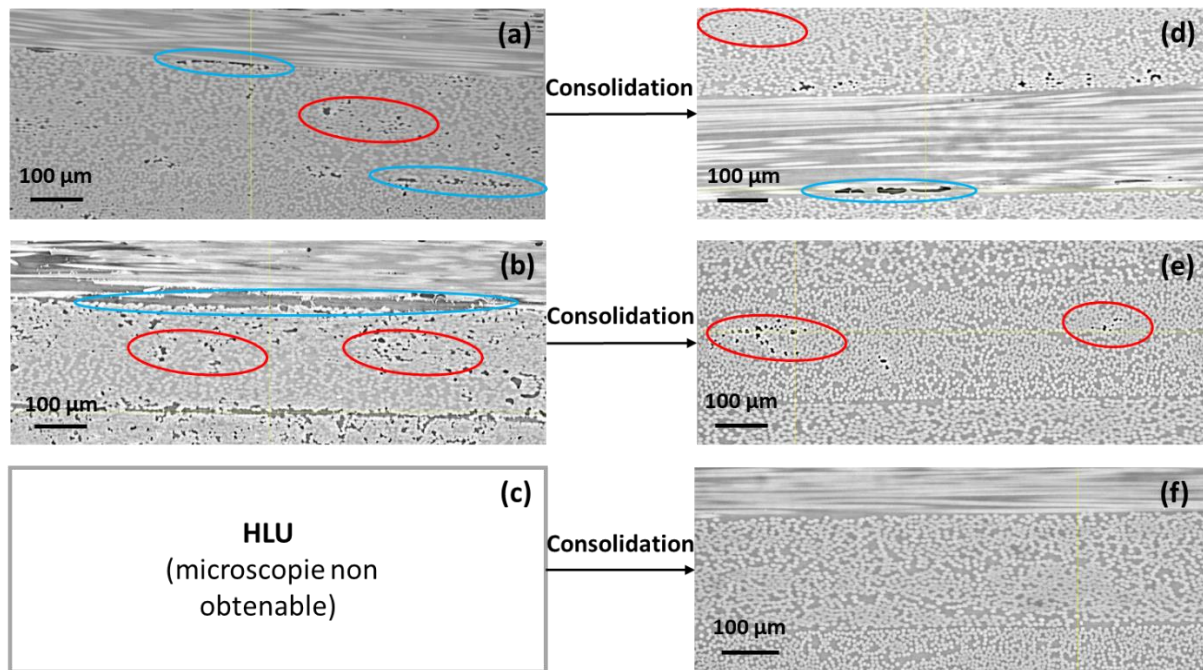


Figure V-7 : Microstructures des préformes QI 24 plis $[0/45/90/-45]_{3s}$ drapées par (a) AFP *in-situ*, (b) AFP standard et (c) HLU (microstructure non représentée) ainsi que celles, après consolidation sous VBO avec le cycle de référence, des plaques issues du drapage (d) AFP *in-situ*, (e) AFP standard et (f) HLU. Ces images sont obtenues par microtomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix

D'après les observations précédentes, il s'avère que les préformes denses ont eu plus de mal à se consolider que celles qui présentaient moins d'adhésion au départ. Contre-intuitivement, il semblerait que plus la préforme est pré-consolidée, moins bonne sera sa consolidation derrière (d'un point de vue porosités). La différence s'explique ici par les canaux d'évacuation des volatils qui sont partiellement bouchés pour la préforme AFP *in-situ* comme l'atteste la présence de porosités interplis sur une petite zone (cercle bleu dans la Figure V-5.a) alors que pour l'AFP standard, l'absence d'adhésion (importantes porosités aux interplis) induit intrinsèquement des porosités ouvertes (ou canaux d'évacuation) entre les plis avant consolidation. En cas d'absence de canaux (préforme AFP *in-situ* par exemple), comme schématisé sur la Figure V-8.a, les volatils, eau et air principalement, vont devoir diffuser, au maximum, sur toute la demi-épaisseur de la plaque avant de pouvoir être évacuées par aspiration (pour rappel, la consolidation se passe sous vide). Pour les préformes AFP standard (ou HLU), la présence de chemins d'évacuation fait que cette diffusion a lieu au maximum sur une demi-épaisseur de pli avant évacuation Figure V-8.b). Or le temps de diffusion est proportionnel au carré de l'épaisseur. Ainsi, puisque les plaques ont 24 plis, les volatils

mettent près de 600 fois plus de temps pour diffuser lorsque les canaux d'évacuation sont inexistants comme pour les préformes pré-consolidées (comme l'AFP *in-situ*) que lorsqu'ils sont présents comme pour les préformes peu denses (comme l'AFP standard ou l'HLU).

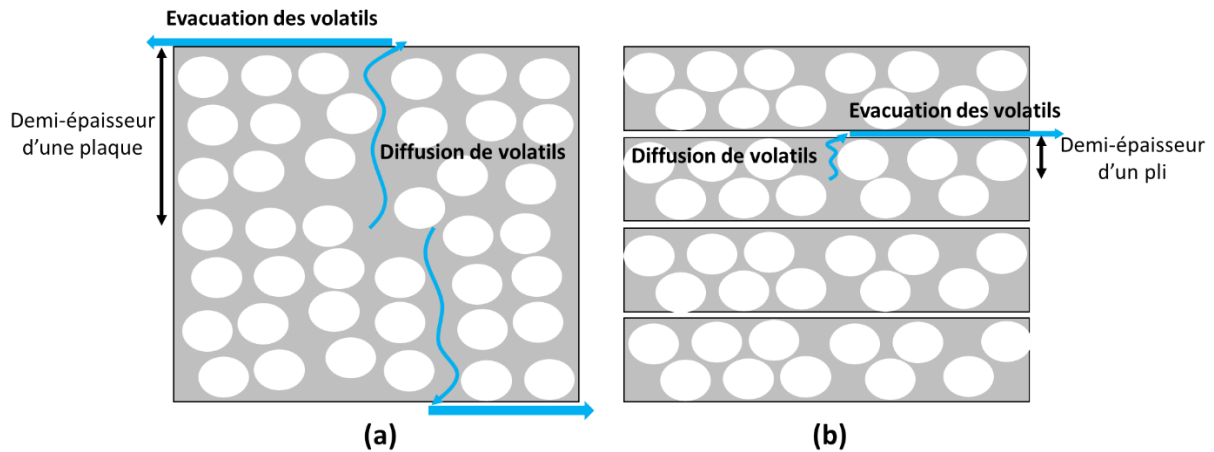


Figure V-8 : Schéma de l'évacuation des volatils pendant la consolidation dans le cas où les canaux d'évacuation sont (a) bouchés et (b) présentes

Swamy *et al.* [3] mettent en avant l'importance du maintien des canaux d'évacuation avant consolidation afin de ne pas piéger les volatils dans la matière. Ces derniers ont en effet un rôle déconsolidant *i.e.* participent à la formation / expansion des porosités. Les volatils ainsi bloqués dans la matière pour la préforme AFP *in-situ* vont entraver la consolidation de cette dernière.

II.2.2. Etude des propriétés mécaniques

La section précédente a montré des différences de consolidation sous VBO entre la préforme AFP *in-situ* et les préformes HLU et AFP standard, d'un point de vue des porosités. Nous avons vu dans le Chapitre IV qu'une étude de la qualité de consolidation passait par une caractérisation des porosités et de ses propriétés mécaniques. La Figure V-9 montre les valeurs d'ILSS obtenues pour la préforme AFP *in-situ* avant consolidation ainsi que celles obtenues pour les trois préformes AFP *in-situ*, AFP standard et HLU, après consolidation selon le cycle de référence (sous VBO). Les essais ont été réalisés sur 5 barreaux et les barres d'erreur correspondent à l'IC 95 %.

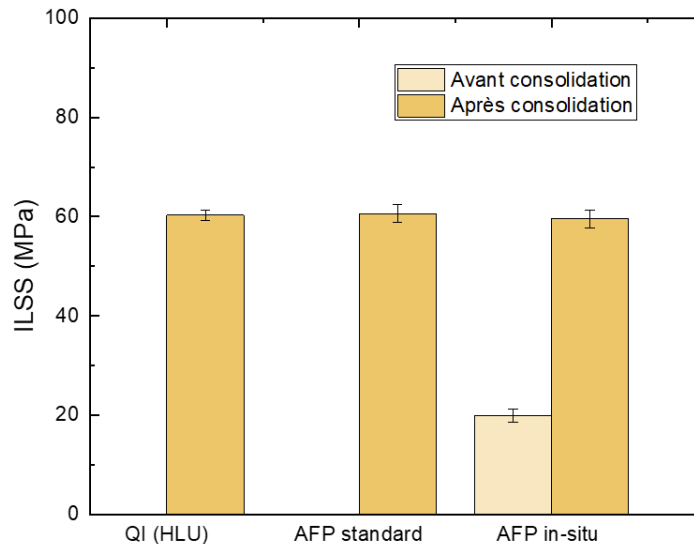


Figure V-9 : ILSS pour la préforme AFP *in-situ* avant consolidation et des préformes QI HLU, AFP standard et AFP *in-situ* après consolidation sous VBO (cycle de référence)

En se concentrant sur les AFP *in-situ* dans un premier temps, on s'aperçoit que la valeur d'ILSS passe d'environ 20 MPa à 60 MPa après consolidation. L'AFP *in-situ* avant consolidation présentait plus de 2 % de taux de porosité, avec beaucoup de porosités interplis. La tenue mécanique en cisaillement ne pouvait être que partielle. Une étape finale de consolidation était donc bien nécessaire.

Néanmoins contrairement aux résultats précédents, les ILSS des trois préformes HLU, AFP standard et *in-situ* consolidées selon le cycle de référence (pour rappel, dans le but d'obtenir un état de consolidation intermédiaire) sont similaires, à environ 60 MPa. Pour comprendre l'origine de cette similitude, le C-scan permet certes d'avoir une cartographie de l'amplitude de sortie sur toute la surface d'une plaque scannée, mais elle peut également localiser les défauts dans l'épaisseur. La Figure V-10.a présente le C-scan de l'AFP *in-situ* consolidée, en mode « temps de vol » qui localise les défauts selon leur position dans l'épaisseur de la plaque. Le code couleur est le suivant : un défaut qui apparaît près de la surface supérieure de la plaque apparaîtra en rouge tandis que celui près de la surface inférieure plutôt en bleu.

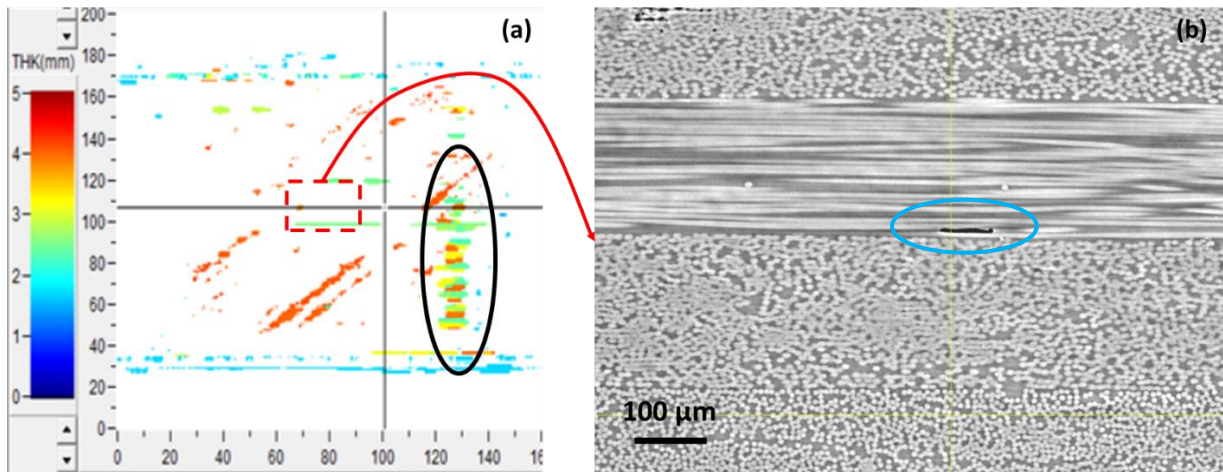


Figure V-10 : (a) « Temps de vol » de la préforme AFP in-situ consolidée sous VBO avec le cycle de référence et (b) microstructure du centre de la plaque (rectangle en pointillés rouge dans la Figure V-10.a) obtenue par tomographie au Synchrotron SOLEIL (ligne Anatomix)

La Figure V-10.a montre, entourée en noir, une bande de plusieurs couleurs relatant la présence de défauts dans plusieurs plis dans l'épaisseur. C'est dans cette région qu'a été prise l'image de la Figure V-7.d. Les barreaux d'ILSS n'ont pas été prélevés dans cette unique zone pleine de porosités réparties dans l'épaisseur, mais plutôt dans les zones « saines » de la plaque où l'on peut voir de très rares porosités aux interplis (cercle bleu de la Figure V-10.b dans le cas d'un scan au centre de la plaque (carré en pointillés rouges de la Figure V-10.a). On peut alors émettre les conjectures suivantes :

- L'eau et / ou l'air ont tendance à diffuser vers des zones préférentielles et à entraver par la suite la consolidation de la préforme, dans ces zones uniquement (d'un point de vue des porosités).
- La très stable valeur des ILSS (60 MPa), indépendamment du niveau de pré-consolidation des préformes, confortent le rôle prédominant des paramètres {température + temps} dans la consolidation des composites. L'application du même cycle de consolidation pour les trois préformes conduisent, dans les zones saines, aux mêmes propriétés en ILSS. La présence de rares porosités (comme celle dans la Figure V-10.b) aux interplis n'est pas suffisante pour dégrader ces propriétés après la consolidation finale.

II.3. Influence du séchage sur la consolidation de composites pré-consolidés

La section précédente a montré que la consolidation de préformes AFP *in-situ*, préalablement entreposées dans un environnement ambiant, était difficile (du point de vue de l'évacuation des porosités). En effet, la bonne pré-consolidation de la préforme bouche les canaux d'évacuation des volatils, qui peuvent alors perturber la consolidation. Ainsi, d'un point de vue des porosités, la consolidation sous VBO de ces plaques n'est pas réussie.

Pour bien mettre en avant le rôle de ces volatils, la même préforme QI PEKK/FC AFP *in-situ* a été séchée préalablement dans une étuve à vide à 130 °C pendant 1 mois avant d'être consolidée sous VBO selon le même cycle de référence. Par manque de matière, cette préforme fait 100 mm x 100 mm. Le C-scan de cette plaque est donné dans la Figure V-11.a. Pour faciliter la comparaison visuelle, le C-scan de la préforme AFP *in-situ* non séchée, consolidée, présentée dans la Figure V-6.a, est rappelée dans la Figure V-11.b.

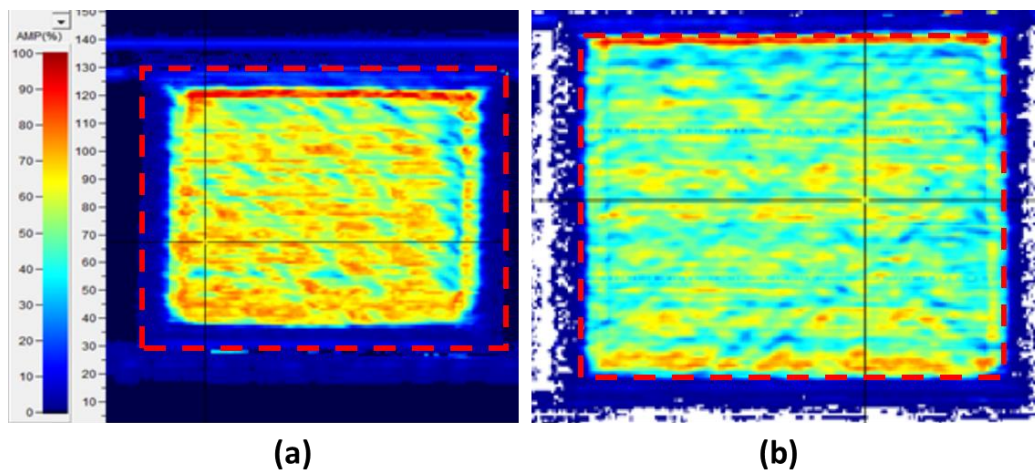


Figure V-11 : C-scan de la plaque AFP *in-situ*, (a) séchée et (b) non séchée préalablement, puis consolidée sous VBO selon le cycle de référence. Les carrés en pointillés rouges délimitent la plaque.

Par rapport à la Figure V-11.b, on voit, dans la Figure V-11.a, une plaque dont l'amplitude de sortie est moins atténuée. La plaque est donc mieux consolidée que celle issue d'une AFP *in-situ* non séchée. Ceci s'explique par le fait que malgré des canaux d'évacuation bouchés, les volatils (eau et air) ont pu s'échapper lors du séchage de la préforme. Ainsi, ils n'ont pas

entravé la consolidation de celle-ci. Il est donc *a priori* possible de bien consolider une préforme dense : il faut bien la sécher au préalable.

II.4. Discussion

Les sections précédentes montrent la difficulté de consolider une préforme dont les canaux d'évacuation sont partiellement bouchés comme c'est le cas pour les AFP *in-situ*. Il est donc plus facile de consolider un empilement HLU qu'une préforme pré-consolidée, d'un point de vue des porosités.

En tentant de faire une consolidation *in-situ* via une dépose AFP, l'objectif est d'atteindre des propriétés mécaniques suffisantes directement, sans étape de consolidation supplémentaire. Or, comme le montre la Figure V-9, un ILSS de seulement 20 MPa est atteint après drapage. Pour rappel (voir Chapitre I), les très forts gradients thermiques et la vitesse de dépose rapide du rouleau lors du drapage par AFP conduisent à un matériau final avec peu d'adhésion entre plis et peu cristallisés. On a vu dans le Chapitre IV l'écart d'ILSS entre les échantillons « consolidés » sous rhéomètre ayant subi un refroidissement brutal (nommés « amorphes ») et ceux refroidis à -7 °C/min (nommés « cristallisés »). La faible adhésion entre plis (présence de porosité interplis, voir cercles bleus de la Figure V-5.a) réduit encore plus la résistance du matériau au cisaillement interplis. Le niveau technologique n'est pas encore suffisant pour consolider *in-situ* une préforme PEKK/FC par AFP. Une consolidation supplémentaire est nécessaire (mais non envisageable industriellement) pour arriver à un état de consolidation suffisant.

III. Influence de l'eau piégée

Consolider des préformes pré-consolidées ayant des volatils (eau / air) piégés dans la matière s'est avéré difficile. Une étude préliminaire (voir Annexe 10) a pu mettre en évidence l'effet de l'eau sur la « consolidation » de plaques de PEKK seules (comme celles de la partie I.1 du Chapitre III) : des porosités ont été créées pour les plaques non séchées contrairement à celles

séchées. On se propose dès lors de se concentrer sur l'effet de l'eau sur la consolidation de composites PEKK/FC.

Pour mieux comprendre cette influence, des essais de « déconsolidation » (processus inverse la consolidation, c'est-à-dire au cours duquel, lorsque la matière est soumise à des hautes températures, les porosités augmentent) sont réalisés. Par ailleurs, ces expérimentations sont utiles, comme nous le verrons par la suite, pour évaluer l'impact des étapes ultérieures de la vie du composite lorsqu'il se trouve exposé à des températures élevées, voire supérieures à la T_f , comme c'est le cas lors de la soudure des pièces.

III.1. Essais de déconsolidation sur des composites croisés

III.1.1. Procédure expérimentale

Slange *et al.* [4] ont déjà réalisé des essais de déconsolidation sur du PEEK/FC dans le but de déterminer le rôle « déconsolidant » de l'eau lors du thermoformage de composites.

Dans nos essais de déconsolidation sur les empilements croisés, nous procédons comme suit :

- Trois préformes croisées 24 plis $[0/90]_{6s}$ de 150 mm x 150 mm issues des nappes 2 (voir Chapitre II) sont consolidées via le cycle de référence.
- Ces plaques sont ensuite stockées dans des environnements à humidité relative (HR) contrôlée. La première plaque est séchée dans une étuve à vide à 130 °C pendant un mois. On l'appellera par la suite « HR 0 % ». La seconde est entreposée dans un dessiccateur à 50 % HR pendant un mois, que l'on nommera « HR 50 % » par la suite. Enfin, la dernière est immergée dans un bain d'eau distillée pendant un mois, le tout dans une étuve à 70 °C. Elle sera nommée « HR 100 % ».
- Ces plaques sont ensuite déposées entre deux films PI. L'ensemble, mis dans l'étuve du dispositif OOA du PIMM (voir Figure II-4 du Chapitre II), subit alors un cycle de déconsolidation. Il s'agit du cycle de référence au cours duquel le vide n'est pas appliqué, donc un cycle thermique sans pression.

III.1.2. Caractérisation des porosités

Les C-scans des trois plaques déconsolidées sont donnés dans la Figure V-12. Les plaques à HR 0 % et HR 50 % présentent des C-scans bons puisque l'amplitude du signal de sortie est d'environ 70 % par rapport au signal d'entrée. La Figure V-12.b dévoile une bulle bleue (entourée en noir) pour l'échantillon HR 50 %. Une déconsolidation locale a eu lieu à ce niveau. La plaque immergée dans l'eau (HR 100 %) a été très fortement déconsolidée et ce, partout dans la plaque (Figure V-12.c).

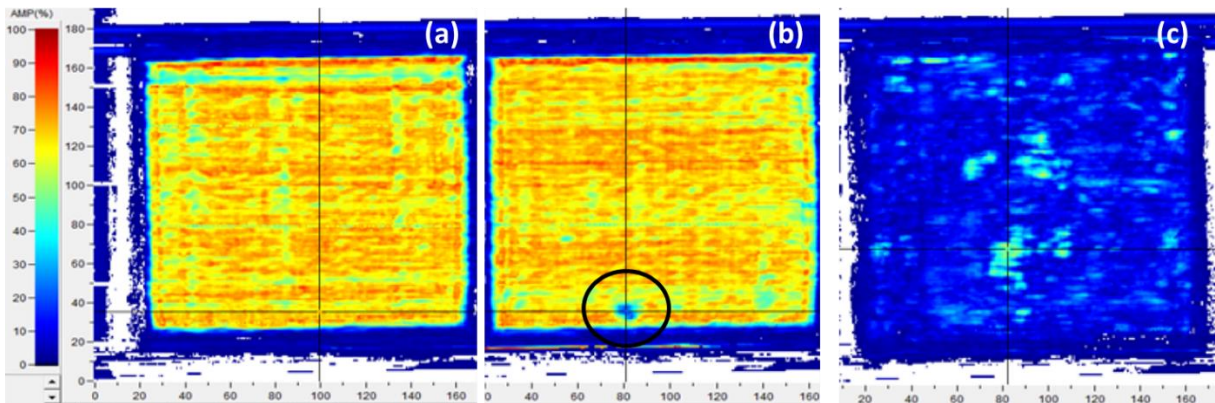


Figure V-12 : C-scan des trois plaques PEKK/FC $[0/90]_{6s}$ déconsolidées (issues des nappes 2), (a) HR 0 %, (b) HR 50 % et (c) HR 100 %

Ces échantillons « déconsolidés » ont ensuite été scannés par tomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix. La Figure V-13.a montre la microstructure de la plaque HR 50 % au niveau de la bulle localisée par C-scan (cercle noir de la Figure V-12.b). On voit en effet une décohésion à l'interpli. Cependant, en se plaçant dans une zone saine (ce qui représente la majorité de la plaque), on retrouve une microstructure témoignant d'une bonne consolidation d'un point de vue porosités (Figure V-13.b) pour l'HR 50 %. Des porosités intraplis, entourées de zones denses en fibres comme vu précédemment dans le Chapitre IV peuvent être visualisées (cercle rouge dans la Figure V-13.b). Pour la plaque HR 100%, indépendamment de la position de l'échantillon, la déconsolidation est omniprésente (Figure V-13.c). Cette délamination a aussi lieu exclusivement aux interplis.

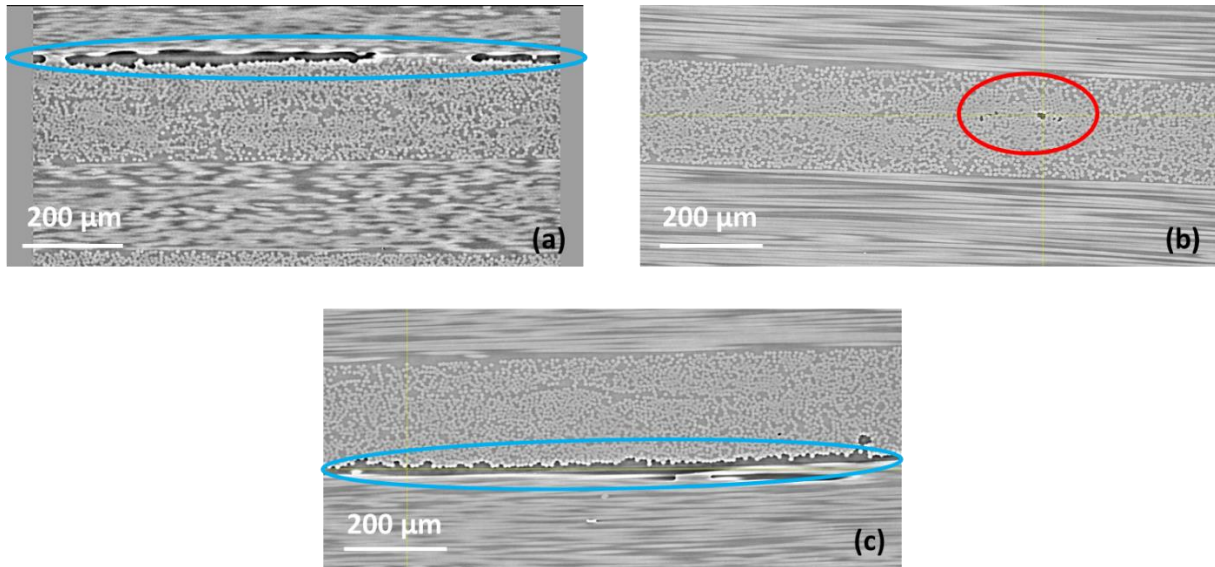


Figure V-13 : Images de la microstructure des plaques croisés PEKK /FC [0/90]_{6s} (nappe 2) à (a) HR 50 % (cercle noir de la Figure V-12.b), (b) HR 50 % (zone saine) et (c) HR 100%, « déconsolidées ».

Ces images sont obtenues par microtomographie au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Anatomix

Les observations précédentes montrent l'influence que l'eau a sur la déconsolidation des composites : pour des plaques peu exposées à l'eau, un cycle de déconsolidation ne perturbe pas beaucoup l'état initial des porosités du composite consolidé. En augmentant la teneur en eau de ces composites consolidés, l'eau a un effet de plus en plus déconsolidant.

Les déconsolidations n'ont eu lieu qu'aux interplis, zones plus riches en résine par nature comme nous avons pu le quantifier dans le Chapitre IV. Pour rappel, le taux de fibres avoisine les 25 %v aux interplis alors qu'il est au moins deux fois plus élevé dans le reste du composite. Comme expliqué dans le Chapitre I et dans les travaux de Slange *et al.* [4], les molécules diffusent et se rejoignent aux interplis. Le passage de la T_f ramollit la matrice. Ainsi la pression qu'exerce l'eau sur le polymère conduit à une augmentation de la taille des porosités, localisées aux interplis.

III.1.3. Caractérisation mécanique (ILSS)

Ces plaques ayant subi un cycle de déconsolidation, en plus d'une caractérisation des porosités, ont été caractérisées mécaniquement par ILSS. Les résultats sont donnés dans la Figure V-14 pour la référence (plaque consolidée) ainsi que les trois plaques qui ont été

« déconsolidées » (HR 0%, HR 50 % et HR 100 %). Pour la plaque HR 50 %, les barreaux ont été prélevés loin de la zone de « bulle », donc *a priori* dans la partie saine de la plaque.

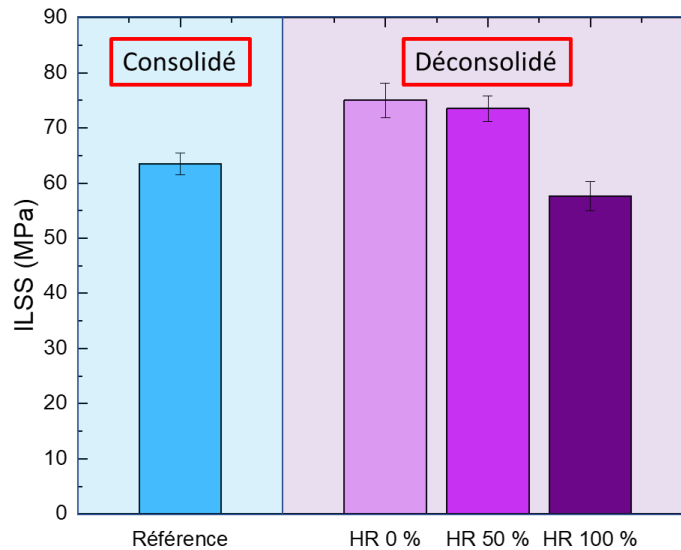


Figure V-14 : ILSS de la plaque croisée $[0/90]_{6s}$ de référence ainsi que celles déconsolidées, à HR 0%, HR 50 % et HR 100%

Contre-intuitivement, on s'aperçoit que les valeurs d'ILSS des plaques déconsolidées HR 0 % et HR 50 % sont supérieures d'environ 15 - 18 % par rapport à la référence. La plaque déconsolidée HR 100 % voit sa valeur d'ILSS baisser d'environ 10 % par rapport à la référence. Le C-scan (Figure V-12.c) témoignait de la présence d'une quantité importante de porosités due à la déconsolidation. Ces porosités sont plutôt aux interplis (Figure V-13.c). Sa résistance au cisaillement interlaminaire s'en voit alors diminuée.

L'amélioration des propriétés mécaniques type ILSS des échantillons déconsolidés HR 0 % et HR 50 % peut paraître difficilement explicable au premier abord. Les C-scans des Figure V-12.a et b montrent un signal de sortie moins atténué (couleur majoritairement orange) que celui de la Figure IV-1 du Chapitre IV (couleur jaune / orange) représentant le composite de référence.

Pour mieux comprendre l'origine de cette augmentation des propriétés mécaniques, on ajoute sur le graphe de la Figure IV-10 du Chapitre IV, les ILSS des plaques « déconsolidées » (HR 0 %, HR 50 % et HR 100 %) en fonction du temps total de consigne au-dessus de T_f (Figure V-15). Sachant que les échantillons « déconsolidés » ont subi un deuxième cycle de

référence (sans pression appliquée), leur temps de consigne au-dessus de T_f est le double de celui de la référence.

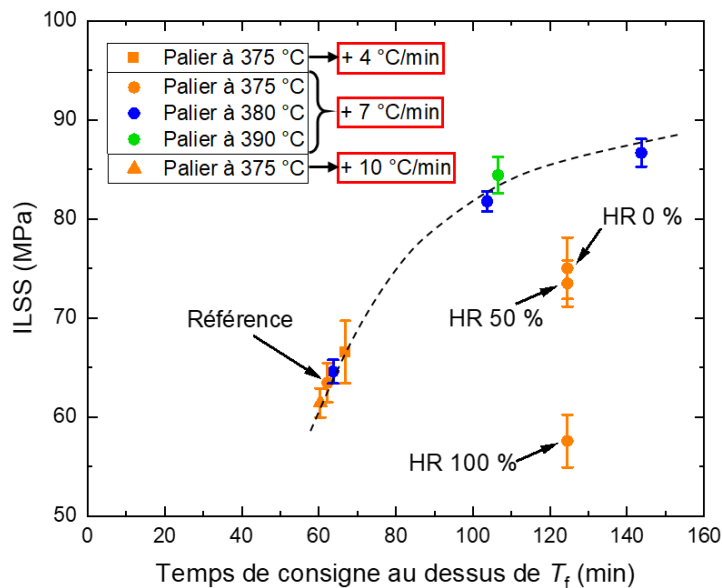


Figure V-15 : ILSS de plaques de PEKK/FC croisés $[0/90]_{6s}$ (nappes 2) consolidées (identique à la Figure IV-10 du Chapitre IV) ainsi que les ILSS des trois plaques croisées HR 0 %, HR 50 % et HR 100 % « déconsolidées » en fonction du temps total de consigne au-dessus de T_f

On voit alors que les valeurs d'ILSS des plaques HR 0 % et HR 50 % « déconsolidées » sont certes supérieures à celle de la référence, mais bien inférieures à ce qu'on aurait dû avoir pour une plaque ayant passé autant de temps au-dessus de T_f sous 1 bar. Nous proposons alors une explication à ces observations. En reprenant les Figure IV-20.a-b du Chapitre IV, on s'aperçoit que très rapidement (en 5 min à 380 °C sous 1 bar dans les essais sous rhéomètre), l'entrefer n'évolue presque plus (tout comme le taux de porosité). L'écoulement macroscopique du système {fibres + matrice}, à l'origine de la réduction de l'épaisseur de l'empilement, a lieu aux temps courts. Passé 5 – 10 min à 380 °C sous 1 bar, le système ne coule plus macroscopiquement. Le composite est dense. Continuer à appliquer de la pression ne fera pas beaucoup évoluer le système. En cas de faible teneur en eau dans le composite, l'application de pression n'est probablement pas nécessaire. Le deuxième passage à 375 °C pendant 50 min lors des essais de « déconsolidation » (pour les HR 0 % et HR 50 %) a donné deux fois plus de temps que la référence à la matrice et aux fibres pour se réorganiser. Sous 1 bar de pression, cette réorganisation aurait été encore plus facilitée (et les valeurs d'ILSS plus élevées, suivant la ligne en pointillés noirs de la Figure V-15). Néanmoins, en cas de forte teneur en eau

(comme les HR 100 %), l'eau va déconsolider localement le composite (C-scan de la Figure V-12.b). Cette déconsolidation, ponctuelle, ayant lieu aux interplis, les ILSS diminuent pour ces échantillons. Une compétition entre la quantité d'eau présente et la réorganisation du système a alors lieu.

III.2. Essais de déconsolidation sur des composites UD

La section III.1. a montré l'apparition de porosités interplis suite à la déconsolidation de plaques préalablement exposées à des conditions d'humidité variées. Or les parties II. et III. du Chapitre IV ont mis en exergue la réduction progressive, mais toujours présente, de la taille des interplis pour les composites croisés et leur disparition très rapide pour les empilements UD. Il serait donc intéressant d'étudier la « déconsolidation » des UD et plus particulièrement la localisation des éventuelles porosités créées par l'eau présente dans la matière puisqu'il n'y a plus vraiment d'interplis.

III.2.1. Mise en place expérimentale

Les essais de « déconsolidation » des composites UD sont similaires à ceux des croisés. D'abord des plaques 24 plis $[0]_{24}$ PEKK/FC (issues de la nappe 2) sont consolidées via le cycle de référence. Ces plaques sont ensuite exposées pendant un mois aux mêmes conditions que précédemment : l'une dans une étuve à vide à 130 °C (nommée HR 0 %), la seconde dans un dessiccateur à 50 % d'humidité relative (HR 50 %) et la dernière immergée dans un bain d'eau distillée, l'ensemble placé dans une étuve à 70 °C (HR 100 %). Enfin, ces plaques subissent le même cycle de déconsolidation que pour les croisés, à savoir le cycle de référence sans la mise sous vide.

III.2.2. Premier contrôle par C-scan

La Figure V-16 montre les C-scans, en surface et en épaisseur, des échantillons UD « déconsolidés ». Comme pour les croisés, les échantillons HR 0 % et HR 50 % ont peu déconsolidé. Les Figure V-16.a-b montrent des bandes bleutées qui se retrouvent également dans les « temps de vol » (Figure V-16.d-e). Il s'agit probablement de défauts initiaux de pré-

imprégnation des nappes conduisant à des zones sèches (zones concentrées de fibres non mouillées par la matrice et donc renfermant des porosités intraplis) qui sont difficilement résorbables pendant la consolidation et qui se retrouvent également après les essais de déconsolidation. Pour les HR 100 %, on retrouve une déconsolidation étendue (Figure V-16.c) dans toute l'épaisseur (Figure V-16.f).

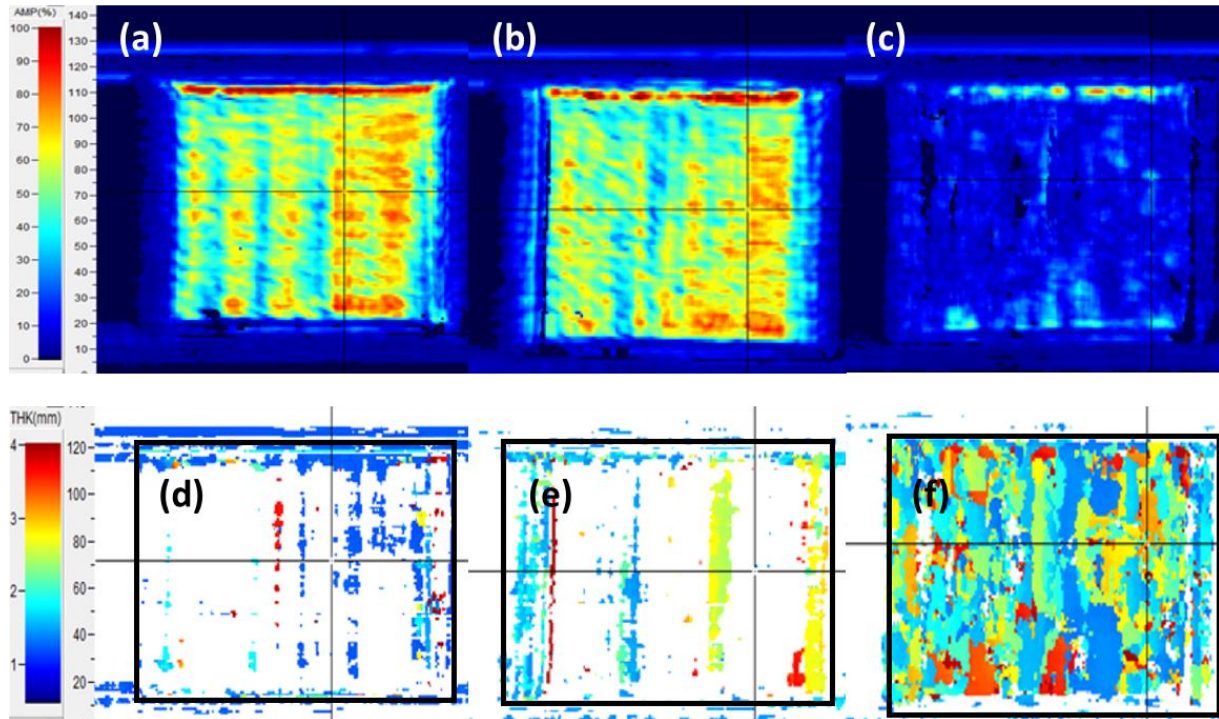


Figure V-16 : C-scan des trois plaques PEKK/FC UD $[0]_{24}$ déconsolidées (issues des nappes 2), (a) HR 0 %, (b) HR 50 % et (c) HR 100 % ainsi que le « temps de vol » associé pour les échantillons (d) HR 0 %, (e) HR 50 % et (f) HR 100 %

Néanmoins, le C-scan ne permet pas d'avoir d'informations précises sur la position de ces porosités. Pour essayer de déterminer si la déconsolidation a lieu aux zones qui étaient initialement des interplis, nous allons regarder, sur des images obtenues par microscopie optique, si les zones déconsolidées sont distantes de l'épaisseur d'un pli ($\approx 200 \mu\text{m}$) ou d'un multiple d'un pli.

III.2.3. Etude des porosités

La Figure V-17 montre les microstructures obtenues par microscopie optique pour les échantillons UD HR 50 % et HR 100 %. La Figure V-17.a donne une image de la microstructure de la plaque HR 50 % déconsolidée dans laquelle on voit une large zone de porosités, délimitée par le cercle rouge. La présence importante de fibres dans cette zone indique qu'il s'agissait probablement bien d'une zone sèche créée lors de l'étape de pré-imprégnation et qui n'a pas pu être comblée lors de la consolidation et qui est donc présente après l'essai de déconsolidation. Sachant que les porosités sont anisotropes pour ces nappes (voir état de référence, partie I.1 du Chapitre IV), on s'attendrait à voir cette zone de porosités se répercuter le long des fibres sur une distance non négligeable, cohérent avec les bandes visibles dans les Figure V-16.b-e. Il ne s'agirait donc *a priori* pas d'une zone de porosités due à la déconsolidation.

La Figure V-17.b montre une zone de déconsolidation des échantillons HR 100 %. De larges et épaisses zones de porosités sont visibles mais séparées à des distances non proportionnelles à 200 μm (épaisseur d'un pli). Les déconsolidations semblent avoir lieu dans des zones un peu plus riches en résine et donc plus concentrées en eau, ce qui a dû favoriser les décohésions.

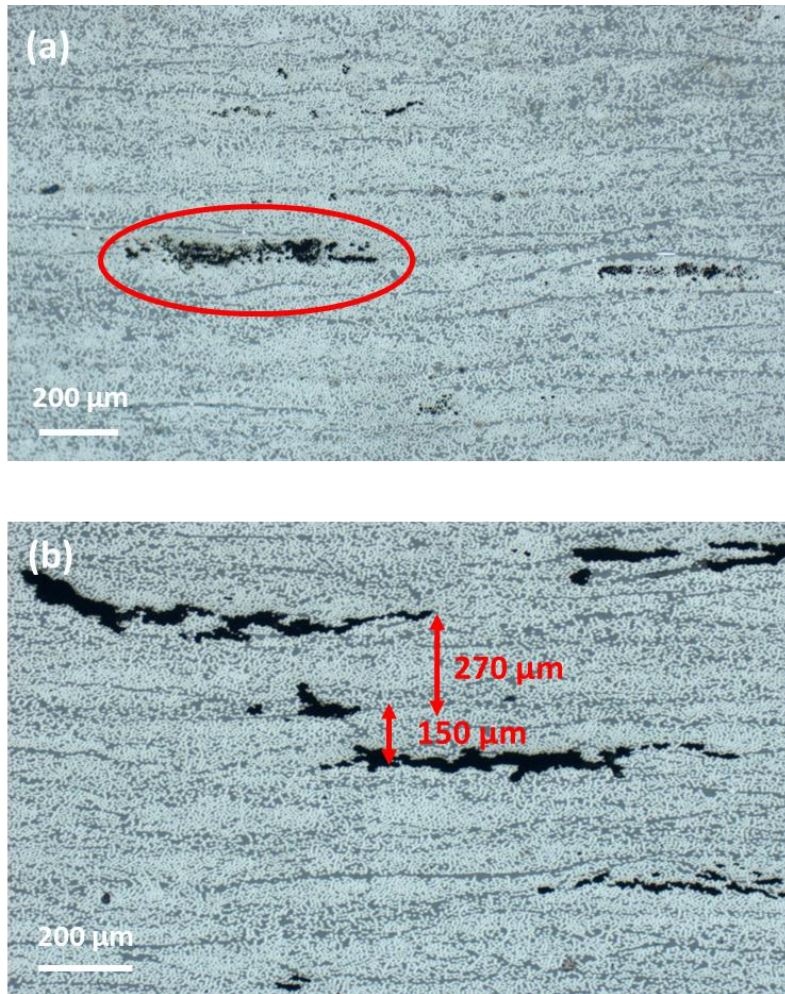


Figure V-17 : Images de la microstructure des plaques UD PEKK /FC [0]₂₄ (nappe 2) à (a) HR 50 % et (b) HR 100 %, déconsolidées. Ces images sont obtenues par microscopie optique (grossissement x50)

III.3. Discussion

Les essais de déconsolidation sur des composites croisés [0/90]_{6s} et UD [0]₂₄ ont montré que les échantillons immergés dans l'eau (HR 100 %) déconsolidaient très nettement tandis que ceux séchés (HR 0 %) ou stockés dans un dessiccateur (HR 50 %) n'ont pas vu leurs défauts initiaux s'expandre drastiquement. Une quantité d'eau suffisamment faible dans le composite ne suffit pas à provoquer sa déconsolidation. Il faut que cette dernière ait été exposée à des conditions d'humidité supérieures à 50 % HR.

Cette déconsolidation s'avère avoir lieu quasi-exclusivement aux interplis pour les composites croisés. Ces régions, comme vu dans le Chapitre IV (partie III.4) sont par nature plus riches en

résine que le reste de la plaque. L'eau est donc davantage présente aux interplis, favorisant alors la déconsolidation dans ces zones. Pour ce qui est des composites UD, rappelons que dans la Figure IV-24 du Chapitre IV, nous avons montré une bonne répartition {fibres + matrice} des UD sur plusieurs centaines de μm , et donc au niveau des interplis également. Ainsi, la déconsolidation des UD ne peut avoir lieu à des endroits préférentiels si ce n'est que dans la plupart des cas, on distingue, à proximité, des couches de résine (souvent dues à une fibre mal orientée (comme dans la Figure IV-18.c du Chapitre IV)). Celles-ci, comme précédemment, ont une plus forte concentration en eau et seront plus sujettes à déconsolider.

IV. Conclusion

Les volatils ont un rôle négatif lors de la consolidation des composites PEKK/FC. En trop grande quantité, ils vont être à l'origine de la création ou expansion de porosités. Il faut en évacuer un maximum avant d'arriver à la T_f du PEKK lors du processus de consolidation des pièces.

Nous avons vu que cette évacuation était favorisée par la présence de porosités ouvertes aux interplis appelées canaux d'évacuation. Ainsi, les préformes peu denses ayant plus de chemins favorables pour expulser les volatils sont plus facilement consolidables que des préformes pré-consolidées comme les AFP *in-situ*.

Une étude plus approfondie a été réalisée sur l'effet de l'eau piégée dans le composite lors des essais de déconsolidation sur des empilements croisés et UD. Les composites fortement exposés à l'eau ont totalement déconsolidé. Pour les croisés, la déconsolidation a exclusivement lieu aux interplis. Pour les UD dont les interfaces pli-pli n'existent plus suite à l'interpénétration des fibres d'un pli à l'autre, les zones préférentielles de déconsolidation sont plus variées (couches riches en résine dues à une fibre mal orientée, zones sèches, ...).

Les résultats de déconsolidation permettent d'embrayer sur la soudabilité des pièces composites. Pour rappel, dans le projet HAICoPAS, les composites, après consolidation, sont soudés pour former une pièce plus grande. La partie III. du Chapitre V a montré que les plaques consolidées sous VBO, UD comme croisées, ne déconsolidaient pas en cas de faible teneur en eau (échantillons HR 0 % et HR 50 %). Souder deux composites entre eux implique un

deuxième passage au-dessus de la T_f du PEKK. Or *a priori*, cela ne va pas déconsolider le système. Ces résultats sont en accord avec ceux de nos partenaires industriels, l'Institut de Soudure, qui ont montré une bonne adhésion des plaques (par C-scan) au niveau de la zone de soudure, sans conditions de stockage préalable particulières des composites.

V. Références

- [1] Lystrap A, Andersen TL. Autoclave consolidation of fibre composites with a high temperature thermoplastic matrix. *J Mater Process Technol* 1998;300:80–5. [https://doi.org/10.1016/s0924-0136\(97\)00398-1](https://doi.org/10.1016/s0924-0136(97)00398-1).
- [2] Stokes-Griffin CM, Compston P. Investigation of sub-melt temperature bonding of carbon-fibre/PEEK in an automated laser tape placement process. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016;84:17–25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.12.019>.
- [3] Swamy JN, Wijskamp S, Groupe WJB, Akkerman R. Out of Autoclave Consolidation of Fiber Placed Thermoplastic Composite Structures 2020:13–5. <https://doi.org/10.13140/2.1.2632.5289>.
- [4] Slange TK, Warnet LL, Groupe WJB, Akkerman R. Deconsolidation of C/PEEK blanks: on the role of prepreg, blank manufacturing method and conditioning. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2018;113:189–99. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.06.034>.

Conclusions principales et perspectives

Conclusions principales et perspectives

Ce travail de thèse a permis de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la consolidation de pièces composites. Dans un premier temps, après une brève description des composites PAEK/FC et de leur procédé de mise en œuvre, les principaux modes d'écoulement en jeu lors de la consolidation (contact intime suivi d'interdiffusion de chaînes à l'interface (autohesion en anglais), percolation de la résine, glissement interplis, cisaillement intrapli et squeeze flow) ont été présentés. S'en est alors suivi une discussion sur les connaissances existantes à ce jour, tant à l'échelle de la nappe qu'à celle du procédé, visant à optimiser la qualité de consolidation finale du composite.

Le chapitre suivant s'est concentré sur la présentation des matériaux utilisés dans le cadre du projet de thèse (nappe PEKK 7002 renforcée en fibres de carbone continues) ainsi que les différentes méthodologies mises en place. Plus particulièrement, le procédé VBO au PIMM qui a servi à consolider en OOA les plaques de PEKK/FC a été validé et l'étude thermique a pu mettre en évidence le décalage des profils de température entre la consigne et celui de la préforme. Ce chapitre a également défini que la caractérisation de la qualité de consolidation des composites se ferait par une étude des porosités (du qualitatif (C-scan) au quantitatif 2D (microscopie optique) voire 3D (microtomographie)) et des propriétés mécaniques (ILSS). Plus précisément, des méthodes semi-automatisées de caractérisation microstructurale (taux de porosité, taux de fibres, dispersion et distribution des fibres) ont pu être développées au cours de la thèse.

Pour bien comprendre comment le composite se consolide *i.e.* les porosités se résorbent, il faut comprendre comment le système {fibres + matrice} coule. Ainsi, ce chapitre s'est concentré dans un premier temps sur la rhéologie du polymère seul. Des essais en continu et en oscillation ont pu caractériser une viscosité Newtonienne (d'environ 650 – 700 Pa.s) qui a pu être injectée dans la loi de Stefan et ainsi bien modéliser le comportement en squeeze flow du PEKK. Le même cheminement ne pouvait être appliqué pour le composite PEKK/FC, matériau très fortement anisotrope, puisque l'écoulement de la matière ne se fait que dans le sens transverse des fibres. Des essais de squeeze flow sur rhéomètre ont alors été réalisés pour déterminer les paramètres de viscosité du composite. Sur un empilement manuel de nappes, nous avons montré un écoulement similaire entre un drapage UD et croisé en cas de faible pression (0,2 bar) ou des temps courts (0,9 bar) ainsi qu'un écoulement de l'ensemble {fibres + matrice} (et non pas de la résine seule). L'étude s'est ensuite portée sur des

composites consolidés afin de ne pas avoir de contributions liées à l'aplanissement des aspérités de surface ou de l'eau sur le comportement en squeeze flow. Des modèles analytiques, en géométrie carrée et circulaire, ont alors été développés en prenant en compte l'anisotropie de l'écoulement ainsi qu'en considérant une viscosité en loi de puissance, et ont ainsi pu modéliser le comportement en squeeze flow des composites PEKK/FC UD et croisés aux temps courts. Les paramètres K et n de la viscosité en loi de puissance, à 1 bar, ont été déterminés. Ces paramètres se sont avérés dépendre de la pression appliquée. En effet, la pression joue sur la quantité de matière cisailée, donc qui peut s'écouler. La viscosité du composite en tant que telle n'est pas un paramètre intrinsèque. Le profil de cisaillement au sein du composite donne une information bien plus importante sur la façon dont le composite s'écoule. Enfin, des essais comparatifs avec des résultats en oscillation obtenus en utilisant la méthode de Deignan *et al.* [1] ont confirmé que l'augmentation de la pression induisait une déformation, et donc un écoulement, sur une plus grande épaisseur. Aussi, la différence des viscosités obtenues en oscillation ou via les essais de squeeze flow conclut la non validité de la règle de Cox-Merz sur les composites continus PEKK/FC.

L'étude de la rhéologie du composite a permis de mieux comprendre la complexité de cet écoulement qui *a fortiori* résorbe les porosités et aboutit à la consolidation des plaques ayant les propriétés mécaniques attendues dans le cahier des charges. Ainsi, le chapitre 4 s'est concentré sur la relation structures-propriétés des composites PEKK/FC. En particulier, on a souligné l'importance d'avoir, bien plus qu'un taux de porosité faible, une bonne dispersion initiale de fibres dans la nappe pour pouvoir plus facilement consolider la plaque en VBO. Ce paramètre est crucial pour limiter les porosités « confinées » autour de régions concentrées en fibres, qui auront beaucoup de mal à se résorber lors d'une consolidation sous VBO. Par ailleurs, pour des plaques *a priori* bien consolidées en C-scan, les valeurs d'ILSS se sont avérées augmenter avec le temps de consolidation. Pour en comprendre l'origine, des essais modèles de « consolidation » sous rhéomètre ont été mis en place, sur des échantillons UD et croisés, dont le cycle a été soit interrompu brutalement afin de figer la microstructure, soit refroidi à -7 °C/min pour faciliter la comparaison avec les plaques consolidées sous VBO (même refroidissement). Les scans de tomographie ont permis de suivre l'évolution des porosités (localisation, taux, ...) au cours de la consolidation. Les porosités interplis disparaissent rapidement alors que celles aux intraplis, entourées d'amas de fibres, sont, certes en faible

Conclusions principales et perspectives

nombre, présentes même après 60 min à 380 °C sous 1 bar (sous rhéomètre). Aussi, les taux de porosité, dont la taille minimale observable est de l'ordre du micron, deviennent faibles (bien en deçà des critères aéronautiques de 1 %) après seulement quelques minutes alors que les ILSS continuent d'augmenter. En deçà d'un certain taux de porosité, les cavités n'expliquent pas à elles seules l'augmentation des valeurs d'ILSS observées avec le temps de consolidation. Avoir une plaque consolidée avec un faible taux de porosité ne suffit pas pour assurer des propriétés mécaniques optimales. La qualité de consolidation d'un composite doit donc être caractérisée par ses porosités et ses propriétés mécaniques. En se concentrant plutôt sur l'évolution de la répartition {fibres – matrice} à l'interpli, grâce aux expérimentations modèles, il a été montré une augmentation du taux de fibres aux interplis ainsi qu'une diminution de sa largeur avec le temps de « consolidation » sous rhéomètre, bien corrélée avec l'augmentation des ILSS. Aux temps courts, il y a la mise en contact des plis, l'aplatissement des aspérités de surface et l'interdiffusion de chaînes de polymères. La résine vient donc, au début, occuper cette couche d'interplis. Peu à peu, un écoulement local et lent des fibres a lieu aux interplis avec la pression appliquée sur le composite à haute température. Les fibres sont donc de plus en plus présentes aux interplis et participent à l'augmentation des propriétés mécaniques sollicitant les interfaces entre nappes comme l'ILSS. Cette réorganisation {fibres – matrice} a lieu plus rapidement si les pressions en jeu sont plus importantes comme lors de consolidations sous presse ou autoclave. De hautes valeurs d'ILSS sont donc plus rapidement atteignables avec ces méthodes de consolidation.

Cependant des paramètres physico-chimiques vont entraver la bonne consolidation des plaques comme les volatils, principalement l'eau et l'air. Le dernier chapitre a ainsi étudié leur influence, couplée à l'effet de la pré-consolidation de la préforme, sur la qualité de consolidation finale du composite. Une préforme dense, comme les AFP *in-situ*, ont leurs canaux d'évacuation majoritairement bouchés, piégeant ainsi les volatils qui ne vont pas pouvoir totalement être évacués pendant la consolidation. D'un point de vue des porosités, la consolidation des préformes denses est plus difficile que celle des préformes drapées HLU. Néanmoins, dans les zones saines, les propriétés mécaniques en ILSS sont identiques pour les trois plaques de niveaux de pré-consolidation différents. Les petites (et en faible nombre) porosités que l'on peut trouver aux interplis ne suffisent pas pour diminuer les propriétés mécaniques. Cela souligne l'importance de caractériser à la fois les porosités et les propriétés

Conclusions principales et perspectives

mécaniques pour conclure quant à la qualité de consolidation d'un composite. Afin de davantage mettre en exergue l'effet de l'eau sur la consolidation, des essais de déconsolidation sur des plaques croisées et UD ont été réalisés et ont montré une absence de déconsolidation pour les plaques avec une teneur en eau inférieure à 50 % HR. Pour des plaques plus humides, une déconsolidation, aux interplis pour les croisés, a lieu. Les propriétés mécaniques (ILSS) des plaques croisées HR 0 % et HR 50 %, après le cycle de déconsolidation, ont augmenté par rapport au composite de référence. En cas de faible teneur en eau, dans le cas d'un système dense comme pour des composites déjà consolidés, un deuxième cycle de température, même sans pression, permet une légère réorganisation de la matière (qui aurait été encore plus favorisée avec une pression appliquée) et ainsi une légère augmentation des ILSS. Ces résultats confortent donc sur la soudabilité des pièces composites sans stockage particulier avant soudure.

Ces résultats décrits précédemment affirment que les paramètres d'ordre 1 régissant la consolidation, d'un point de vue des porosités et des propriétés mécaniques, des composites PEKK/FC sont la température, le temps et la pression. Le premier joue sur la viscosité et donc sur la capacité d'écoulement du système {fibres + matrice}. Le deuxième laisse plus ou moins de temps au système pour s'écouler et pour résorber les porosités. Le troisième, au maximum 1 bar pour les consolidations VBO, accélère l'écoulement. Ces trois paramètres, bien ajustés, permettent de résorber les porosités mais aussi l'homogénéisation de la répartition {fibres + matrice} qui *a fortiori* conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques type ILSS. En plus de ces paramètres « procédé », il est aussi possible de jouer sur les paramètres « matériau ». Il a par exemple été souligné d'avoir une bonne dispersion de fibres dans la nappe avant consolidation. L'étape d'épanouissement des fibres lors de l'étape de pré-imprégnation semble alors cruciale. Des études sur des composites UD PEEK/FC ont montré que l'ajout d'un film de résine à chaque interpli permettrait de mieux cicatrifier à l'interface [2]. Le rapide contact intime suivi de la rapide disparition des porosités interplis suggèrent que pour les nappes 2 étudiées dans les chapitres 4 et 5, une aide à la cicatrisation ne semble pas nécessaire. Par ailleurs, ajouter de la résine à l'interface retarderait *a priori* l'homogénéisation de la répartition {fibres + matrice} aux interplis sauf si cette présence de surplus de résine faciliterait l'écoulement. Ce point semble important à creuser pour la suite.

Un autre lien qui peut être fait entre les résultats de cette thèse et le contexte industriel est que le très fort cisaillement aux coins des échantillons peut rendre la consolidation sous VBO de composites épais plus délicat. En effet, le taux de cisaillement augmentant avec l'épaisseur pour une pression constante, le composite va couler facilement vers le bord des plaques et ainsi « sceller » le composite. En contrepartie, l'augmentation du nombre de plis induit une plus grande quantité de volatils à évacuer. Cette double difficulté devrait rendre la consolidation de plaques épaisses difficile. Il est alors proposé d'ajuster le cycle de consolidation en diminuant la température qui aura pour conséquence d'augmenter la viscosité. Néanmoins, cela pourrait rendre la résorption des porosités plus longue. Une autre suggestion serait d'appliquer une pression plus faible pendant la rampe de chauffe qui aura l'avantage d'évacuer les volatils grâce au caractère drainant de la mise sous vide, mais sans presser afin de ne pas boucher les canaux d'évacuation (cycle proche du cycle (d) présenté dans la partie I.4 du Chapitre V).

On peut poursuivre ce travail de thèse en améliorant le modèle de squeeze flow mis en place dans le Chapitre III qui avait pour but de déterminer, indirectement, les paramètres K et n de la viscosité du composite. Cette amélioration peut passer par la prise en compte de l'effet du blocage des fibres dans les modèles, limitant la variation de l'entrefer en dessous d'une certaine valeur non nulle. On suggère ici de passer vers des méthodes numériques par éléments finis.

Aussi, le choix s'est porté d'étudier les propriétés mécaniques du composite par des essais d'ILSS, *a priori* non dimensionnalisant. Ce type d'essai, qui donne des informations sur la qualité de consolidation d'une plaque, sollicite principalement l'interface entre plis. Or, nous avons vu la présence de porosités intraplis dans des zones sèches (riches en fibres) qui ne sont pas comblées en VBO même après des temps longs de consolidation. Ces porosités n'ont *a priori* pas d'effets négatifs sur les ILSS mais peuvent en avoir sur d'autres types d'essais mécaniques sollicitant moins les interplis.

Enfin, plus globalement, le projet HAICoPAS a permis de mettre en œuvre une nappe UD PEKK/FC, de développer la dépose automatisée sous AFP ainsi que toute la thermique en jeu dans ce procédé, d'étudier la consolidation de ces composites en comprenant les phénomènes physico-chimiques en jeu grâce à ces travaux de thèse. Dans ce projet

également, la thèse de Gwladys Lesimple portée sur les aspects de vieillissement de ces composites a permis de comprendre les interactions de ces derniers avec les fluides agressifs tels que l'eau ou le skydrol (fluide aéronautique). La soudabilité des pièces a aussi pu être réalisée et optimisée, et les démonstrateurs, regroupant plusieurs soudures de pièces composites consolidées *in-situ* sous AFP et/ou OOA (par VBO), ont pu être mis en œuvre pour les entreprises aéronautiques.

- [1] Deignan A, Stanley WF, McCarthy MA. Insights into wide variations in carbon fibre/polyetheretherketone rheology data under automated tape placement processing conditions. *J Compos Mater* 2018;52:2213–28.
<https://doi.org/10.1177/0021998317740733>.
- [2] Sacchetti F, Groupe WJB, Warnet LL, Villegas IF. Effect of resin-rich bond line thickness and fibre migration on the toughness of unidirectional Carbon/PEEK joints. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2018;109:197–206.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.02.035>.

Annexes

Table des matières

Annexe 1 : Cycle de polissage d'échantillons enrobés pour la microscopie optique.....	209
Annexe 2: Résultats des analyses architecturales des nappes 1, 2 et 3	211
Annexe 3: Modélisation de squeeze flow de la résine PEKK seule	213
Annexe 4 : Ecoulement longitudinal et transverse en squeeze flow.....	214
Annexe 5 : Taux de cisaillement 3D en squeeze flow	215
Annexe 6 : Cristallinité des plaques « consolidées » sous rhéomètre (essais modèles).....	216
Annexe 7: Profils des contraintes en ILSS des composites UD consolidés sous rhéomètre	219
Annexe 8: Evolution des porosités par tomographie.....	220
Annexe 9: Région riche en résine due à une fibre mal orientée	222
Annexe 10: Déconsolidation de plaques de PEKK (résine seule)	224
Annexe 11: Cristallinité des nappes 2 (avant et après recuit)	226

Annexe 1 : Cycle de polissage d'échantillons enrobés pour la microscopie optique

Le polissage des échantillons enrobés PEKK/FC s'effectue d'abord avec un cycle de papiers abrasifs dont les paramètres principaux sont regroupés dans la Table 1-1. Ici, la vitesse de rotation de la tête de la polisseuse est de 150 rpm tandis que celle du plateau (sur lequel on pose les papiers abrasifs) est de 300 rpm. La tête et le plateau tournent dans le même sens.

Table 1-1 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour le polissage à l'aide de papiers abrasifs

Nombre de grains	Force par échantillon (DaN)	Temps (s)
400	3	60
600	3	120
1000	2	120
2400	2	120
2400	2	120

La dernière étape avec le papier à 2400 grains est répétée deux fois car la durée de vie des papiers abrasifs est environ de 2 min. Ainsi, avec un nouveau papier abrasif à 2400 grains, la même étape est répétée.

La deuxième partie du polissage de ces composites passe par un cycle avec des solutions diamantées. Ici, la tête et le plateau tournent, dans le même sens, à la vitesse de 150 rpm. Les paramètres principaux de ce cycle sont regroupés dans la Table 1-2. Entre chaque étape de solution diamantée, l'échantillon subit un cycle à l'eau (2-3 min à 0,1 DaN) puis est nettoyé à l'éthanol (à l'aide d'un coton tige) et enfin mis dans un bain à ultrasons pendant 2 min. La dernière étape à 1/10^{ème} de microns n'est réalisée que si les étapes précédentes n'ont pas conduit à un état de surfacage suffisant.

Annexes

Table 1-2 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour le polissage à l'aide des solutions diamantées

Taille des grains (μm)	Force par échantillon (DaN)	Temps (s)
9	30	480
3	25	300
1/4	20	240
1/10	20	180

Annexe 2: Résultats des analyses architecturales des nappes 1, 2 et 3

La Table 2-1 donne les paramètres de rugosité (rugosité arithmétique moyenne R_a , rugosité quadratique moyenne R_q et déviation maximale D_v) des trois nappes étudiées au cours de la thèse. La nappe 3, issue du procédé B, est légèrement plus rugueuse que celles issues du procédé A (nappes 1 et 2).

Table 2-1 : Récapitulatif des paramètres de rugosité des trois nappes étudiées

	Nappe 1	Nappe 2	Nappe 3
R_a (μm)	$2,3 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,7$
R_q (μm)	$3,0 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,9$
D_v (μm)	$10 \pm 1,5$	$9,5 \pm 2,6$	11 ± 2

La Table 2-2 rappelle les taux de fibres et de porosité calculées pour les nappes étudiées dans la thèse. La nappe 3, issue du procédé B, a un taux de fibres légèrement supérieur que les deux autres nappes mais surtout un taux de porosité initial bien inférieur aux deux nappes issues du procédé A.

Table 2-2 : Taux de fibres et taux de porosité des trois nappes étudiées

	Nappe 1	Nappe 2	Nappe 3
Procédé	A	A	B
Taux de porosité (%)	$5,8 \pm 0,7$	$4,8 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,5$
Taux volumique de fibres (%)	$55,9 \pm 1,4$	$55,0 \pm 1,2$	$59,6 \pm 1,4$

La dispersion des fibres, au travers du taux d'agglomérats (Figure 2-1), ainsi que la distribution des fibres, au travers de la détermination d'une taille caractéristique représentative du taux de fibres (Figure 2-2), ont également été caractérisées pour ces trois nappes. La nappe 3, issue du procédé B, a les fibres moins bien dispersées et distribuées que les nappes 1 et 2, issues du procédé A. Entre les nappes 1 et 2, la seconde a une moins bonne distribution de fibres mais elles sont mieux dispersées.

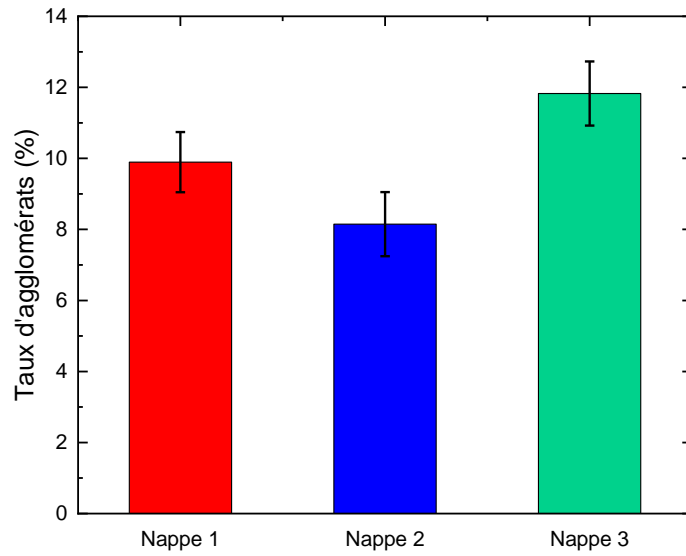


Figure 2-1 : Pourcentage de fibres agglomérées pour les trois nappes

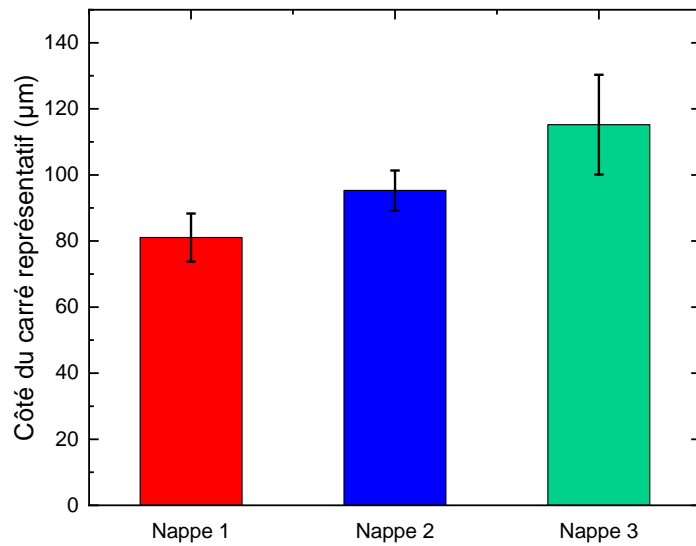


Figure 2-2 : Taille du carré représentatif du taux de fibres pour les trois nappes

Annexe 3: Modélisation de squeeze flow de la résine PEKK seule

Le chapitre III (partie I) a permis de mettre en place une méthodologie d'essais de squeeze flow sur résine seule ainsi les modélisations analytiques associées à l'aide de la loi de Stefan dans laquelle est injectée la viscosité Newtonienne déterminée par des méthodes classiques sur rhéomètre. L'importance de bien séparer la force appliquée en deux phases (rampe de force suivie d'une force constante) permet de bien ajuster les courbes expérimentales aux temps courts (Figure III-10, Chapitre III). Cette annexe montre la même méthodologie employée pour modéliser le comportement en squeeze flow de flakes (Figure 3-1.a-b) et de plaques (Figure 3-1.c) à plusieurs forces appliquées.

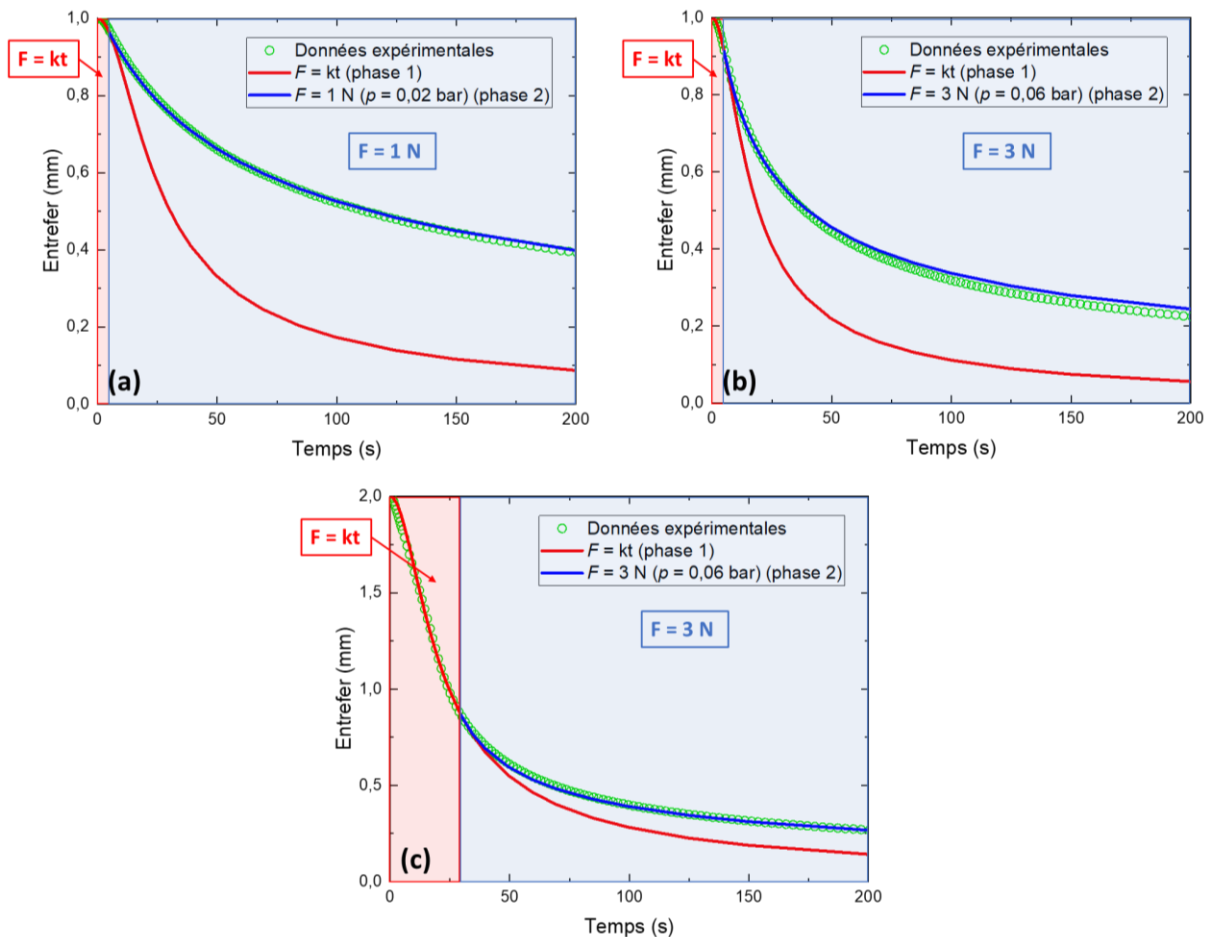


Figure 3-1 : Courbes expérimentales de squeeze flow de PEKK 7002 ainsi que la modélisation (en deux phases) associée dans le cas de (a) flakes séchées soumis à $F = 1\text{ N}$, (b) $F = 3\text{ N}$ et (c) plaques séchées soumis à $F = 3\text{ N}$

Annexe 4 : Écoulement longitudinal et transverse en squeeze flow

Un composite CF/PEKK UD $[0]_8$ de taille initiale 11,8 x 11,5 mm, consolidé sous VBO au préalable, a subi le même cycle de squeeze flow que celui de la Figure III-9. Après l'essai, on observe la Figure 4-1.a. montrant un écoulement transverse du composite.

Les Figure 4-1.b et c montrent des sections de ce composite dans le sens longitudinal et transverse respectivement par rapport aux fibres. Contrairement à la visualisation macroscopique, il y a un écoulement longitudinal de la résine seule (de type Darcy) comme le montre la Figure 4-1.b. Néanmoins, le volume écoulé dans le sens longitudinal est vingt fois inférieur à celui écoulé dans le sens transverse des fibres. Donc on peut considérer que la diminution d'épaisseur observée suite aux essais de squeeze flow est due à l'écoulement transverse du composite.

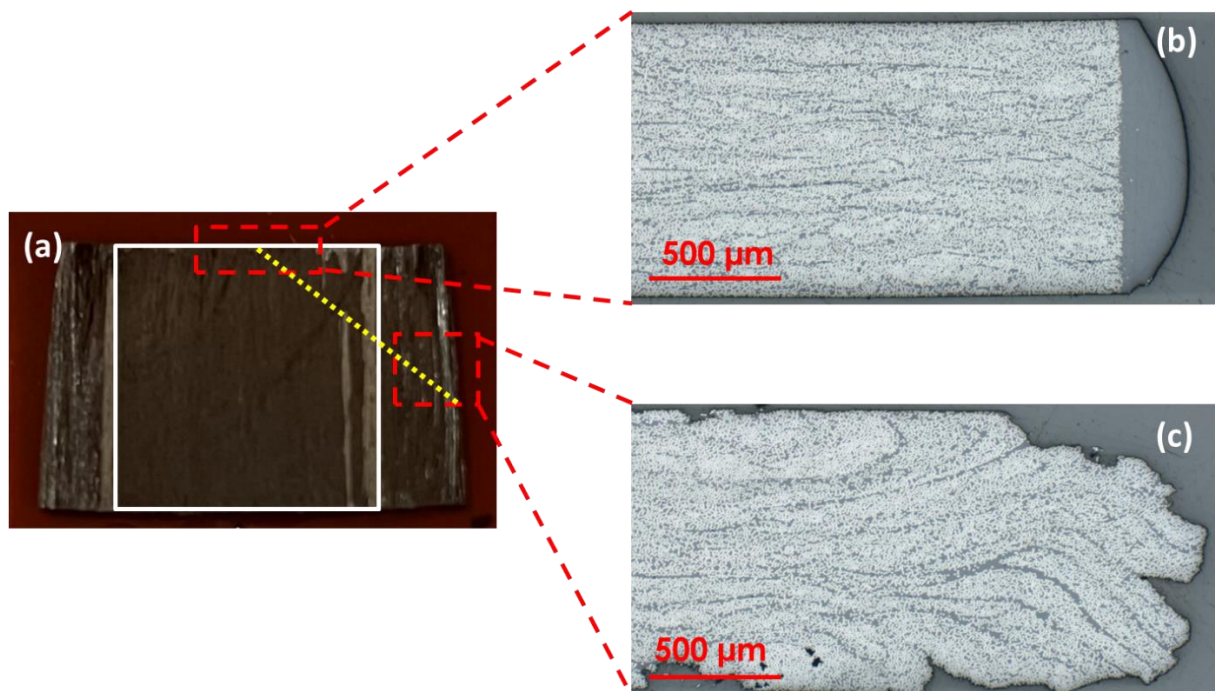


Figure 4-1 : Image d'un composite UD PEKK/FC $[0]_8$ après un squeeze flow d'une heure à 380 °C et sous N_2 . Microstructure de la section carrée montrée à la Figure 4-1.a, (b) dans le sens longitudinal et (c) transverse, obtenues par microscopie optique (x100).

Annexe 5 : Taux de cisaillement 3D en squeeze flow

Le profil du taux de cisaillement en 3D pour $F = 45$ N et $L = 21$ mm ($p = 1$ bar) a été donné dans le chapitre III pour les x et z positifs. Le même calcul est réalisé pour les différents échantillons carrés de 15 mm. Ainsi la Figure 5-1.a montre ce profil du taux de cisaillement pour une pression de 2 bar, la Figure 5-1.b pour 1 bar et la Figure 5-1.c pour 0,5 bar.

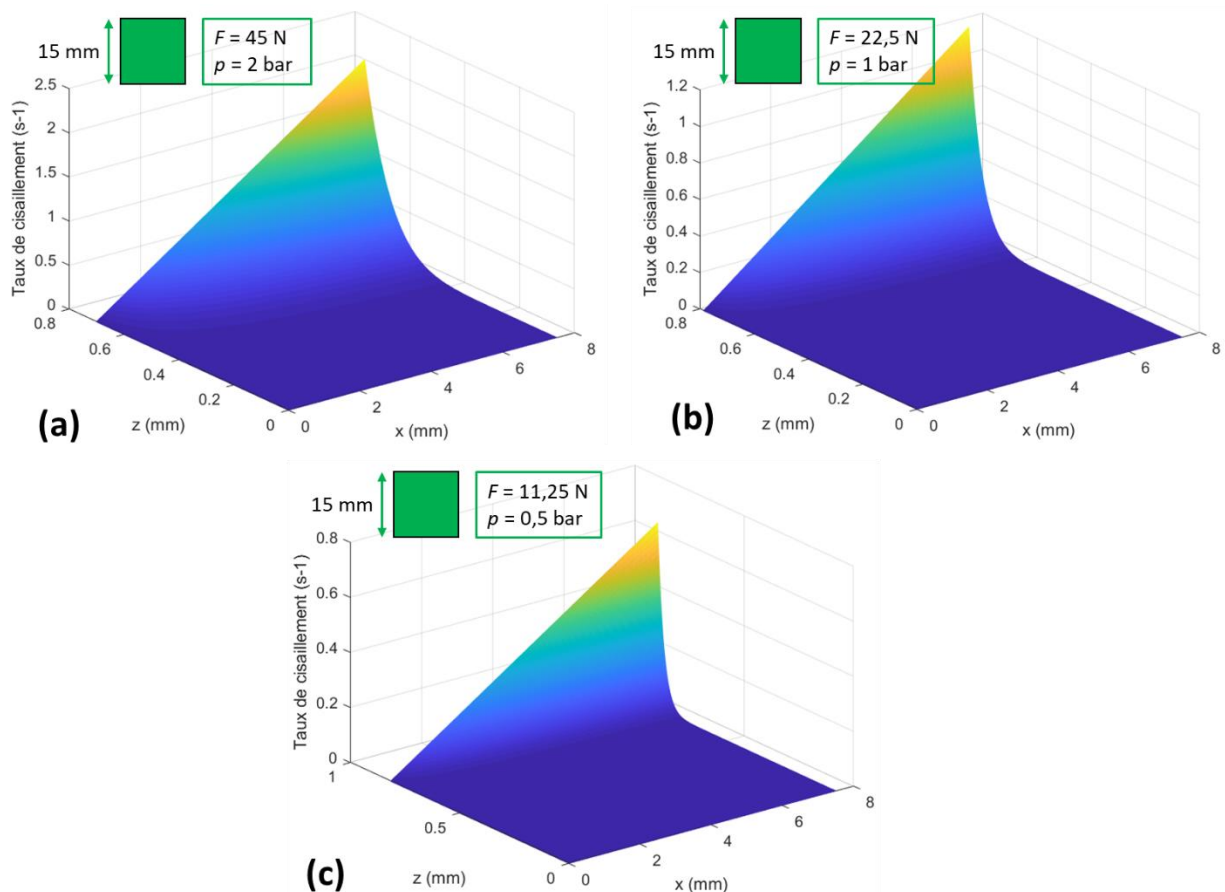


Figure 5-1 : Profil du taux de cisaillement 3D durant les essais de squeeze flow de composites PEKK/FC sur des géométries carrées de 15 mm de côté, sous (a) $p = 2$ bar, (b) $p = 1$ bar et (c) $p = 0,5$ bar

Comme pour la Figure III-26.a du chapitre III, le taux de cisaillement est quasiment nul au cœur de l'échantillon et est maximal aux extrémités. Le taux de cisaillement augmente linéairement avec x (pour z fixé). Pour x fixé, l'augmentation du taux de cisaillement selon z est très dépendant de n : plus n est petit, plus l'augmentation est brutale.

Annexe 6 : Cristallinité des plaques « consolidées » sous rhéomètre (essais modèles)

La partie III.1. du Chapitre IV a présenté les cycles de consolidation réalisés (sous rhéomètre), au cours desquels, les drapages UD et croisés ont été refroidis lentement (à -7 °C/min) ou brutalement. La Figure 6-1 montre les DSC des composites consolidés pendant 60 min à 380 °C sous 1 bar, refroidis lentement. Le cycle utilisé est celui de la Figure IV-20 du Chapitre IV (la partie qui nous intéresse étant la rampe de chauffe de 5 °C/min jusqu'à 400 °C).

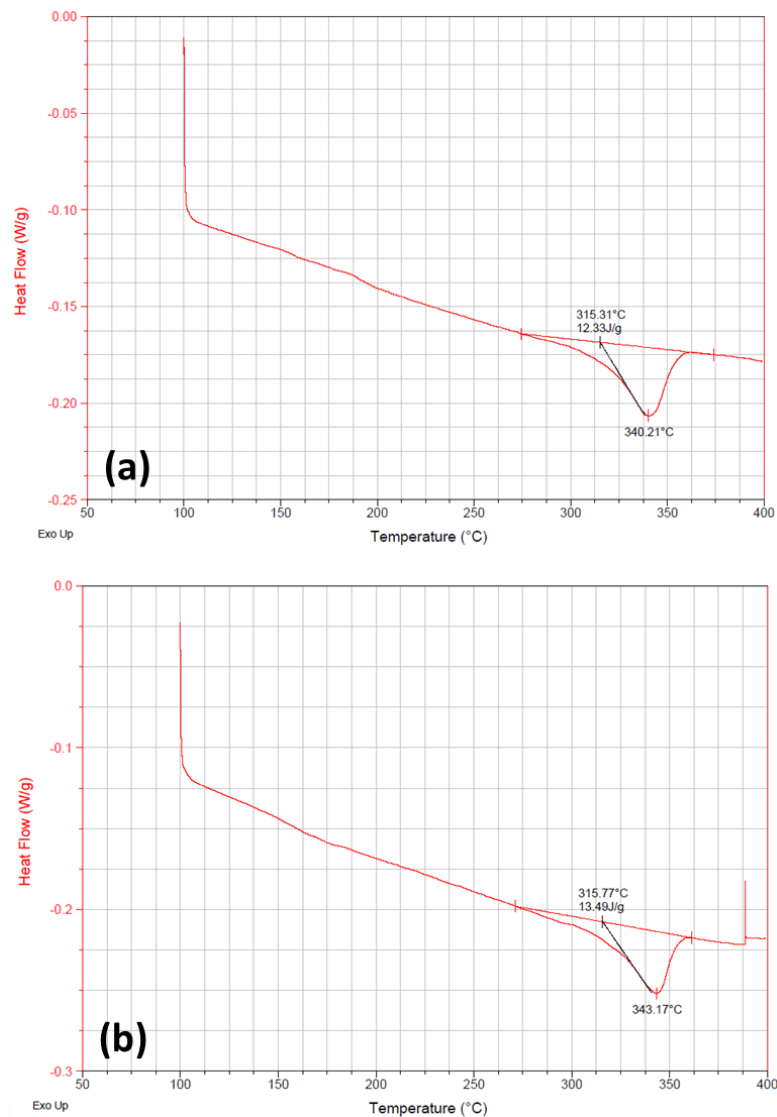


Figure 6-1 : DSC des composites « consolidés » sous rhéomètre, refroidis lentement à -7 °C/min , avec un palier de consolidation de 60 min à 380 °C , sur des drapages (a) UD et (b) croisés

Que ce soit pour le drapage UD (Figure 6-1.a) ou croisé (Figure 6-1.b), on n’observe pas de pic de cristallisation froide mais uniquement un pic de fusion. Pendant l’essai de DSC, la plaque n’a pas pu cristalliser davantage, elle était donc cristallisée à son maximum avant. Le refroidissement de -7 °C/min lors des essais modèles sous rhéomètre ont permis aux composites de cristalliser.

La Figure 6-2 montre les DSC des composites consolidés pendant 60 min à 380 °C sous 1 bar, refroidis brutalement.

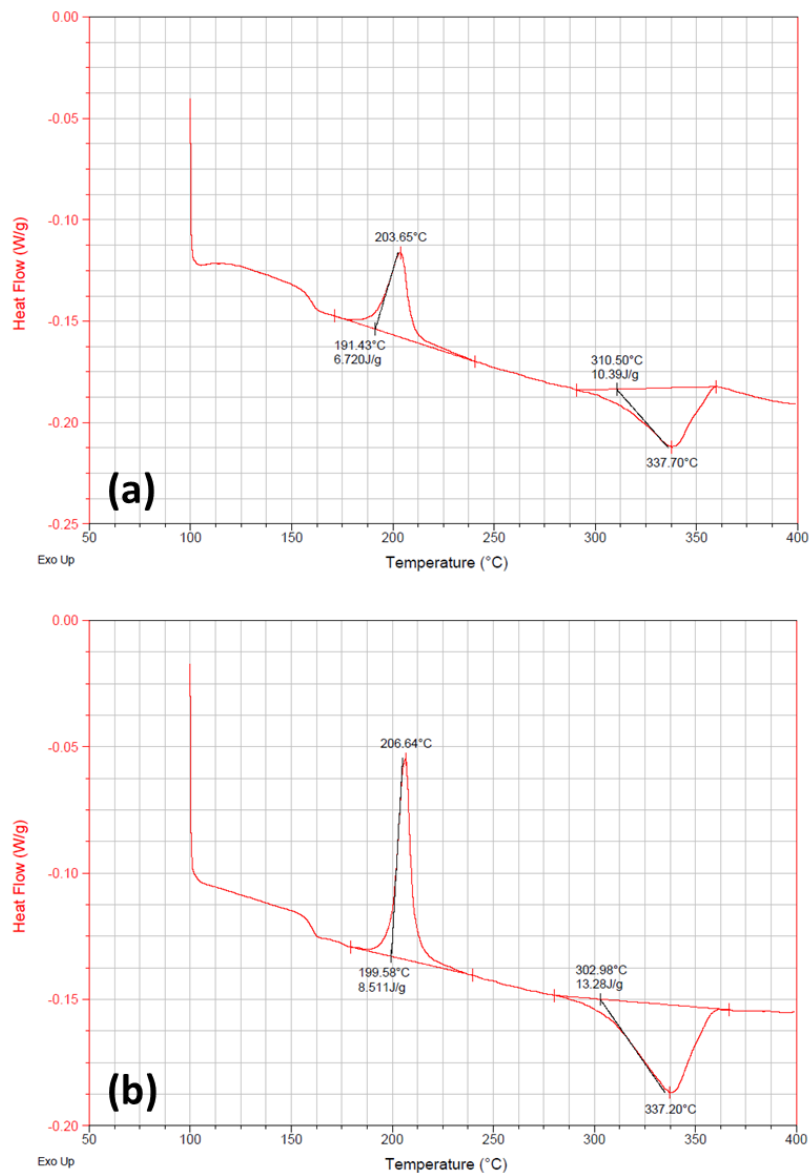


Figure 6-2 : DSC des composites « consolidés » sous rhéomètre, refroidis rapidement, avec un palier de consolidation de 60 min à 380 °C , sur des drapages (a) UD et (b) croisés

Cette fois-ci on observe un pic de cristallisation froide. Par ailleurs, les enthalpies de fusion de ces deux essais sont proches de celles calculées dans la Figure 6-1, on peut donc considérer que la faible rampe de chauffe (+ 5 °C/min a permis une cristallisation complète). En utilisant l'équation suivante, on peut calculer une cristallinité relative $\chi_{C,r}$ d'environ 35 % pour les deux échantillons.

$$\chi_{C,r} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f}$$

Ici, ΔH_f et ΔH_c sont respectivement les enthalpies de fusion et de cristallisation froide.

Dans la suite du Chapitre IV, les échantillons consolidés avec un refroidissement lent sont nommés « cristallisés » et ceux refroidis brutalement, « amorphes » afin de faciliter le discours bien qu'ils ont cristallisé à 35 % de leur cristallinité maximale.

Annexe 7: Profils des contraintes en ILSS des composites UD consolidés sous rhéomètre

Comme pour la Figure IV-15 du chapitre IV concernant les composites croisés $[0/90]_{4s}$, on trace ici (Figure 7-1) les profils de contraintes en ILSS des composites UD $[0]_{16}$, consolidés sous rhéomètre à différents temps de palier.

Comme expliqué dans le chapitre IV (partie III.2.1.), on observe une plastification plus importante ainsi qu'une rupture non nette de la contrainte en ILSS. Le squeeze flow ayant permis un écoulement transverse de la matière par rapport à la direction transverse des fibres, les échantillons UD ont une épaisseur finale plus faible que ceux en empilement croisé. Les dimensions se retrouvent alors à la limite de la validité de la norme ASTM D 2344. De plus, la forme ondulée finale des barreaux indique la présence d'une déformation inélastique, et non du cisaillement interlaminaire pur.

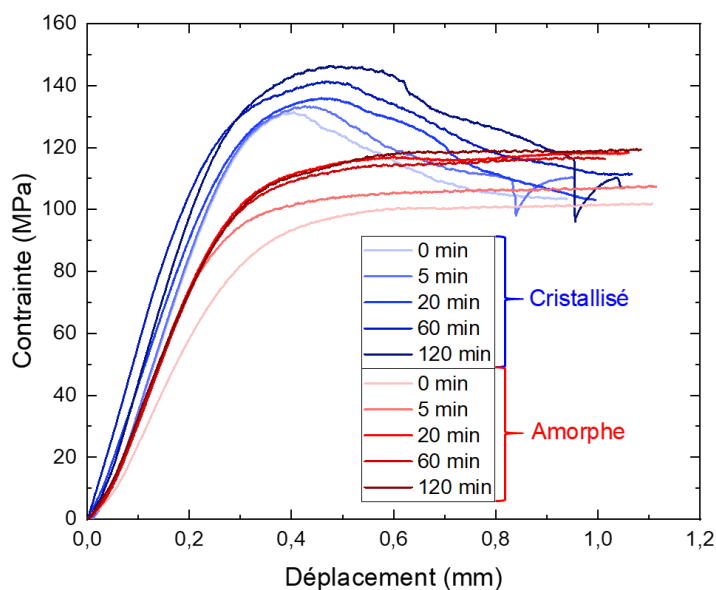


Figure 7-1 : Profils de la contrainte en ILSS en fonction du déplacement pour les composites UD $[0]_{16}$, « cristallisés » et « amorphes » pour différents temps de palier à 380 °C et 45 N

Néanmoins, les valeurs d'ILSS calculées avec ces essais peuvent être comparées entre elles dans le cas des UD et donneraient quand même une information sur la capacité du composite à résister au cisaillement interlaminaire.

Annexe 8: Evolution des porosités par tomographie

L'évolution de la microstructure des échantillons UD $[0]_8$ dont le squeeze flow a été interrompu aux points A, C, D et E, a été présentée dans la Figure IV-18 du Chapitre IV. On se propose dans cette annexe de compléter les informations en donnant les microstructures des deux points manquants, B et F (Figure 8-1).

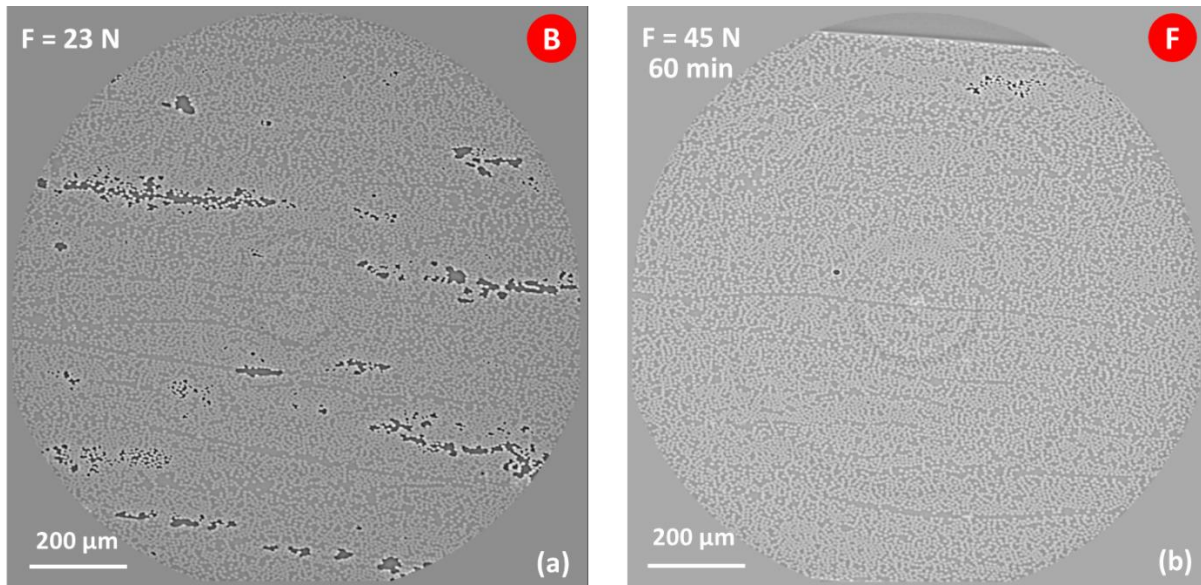


Figure 8-1 : Images de la microstructure d'échantillons UD $[0]_8$ PEKK/FC (nappes 2) soumis à du squeeze flow selon le cycle de la Figure IV-13 du Chapitre IV, interrompus aux points (a) B (380 °C et 23 N) et (b) F (à 380 °C et 60 min à 45 N)

L'évolution de la microstructure des échantillons croisés $[0/90]_8$ dont le squeeze flow a été interrompu aux points C et E, a été présentée dans la Figure IV-19 du Chapitre IV. On se propose dans cette annexe de compléter les informations en donnant les microstructures des quatre points manquants, A, B, D et F (Figure 8-2).

Les micrographies deux premiers points, A et B (Figure 8-2.a-b) proviennent d'échantillons qui ont été coupés à $0^\circ/90^\circ$ *i.e.* l'orientation des fibres de certains plis est normale au plan de visualisation de l'image (fibres circulaires) tandis que celle des autres plis est parallèle au plan de visualisation (fibres qui apparaissent en ligne). Pour les points D et F (Figure 8-2.c-d), le composite est coupé à $\pm 45^\circ$: l'orientation des fibres de tous les plis est à $\pm 45^\circ$ par rapport au plan de visualisation de l'image (fibres elliptiques).

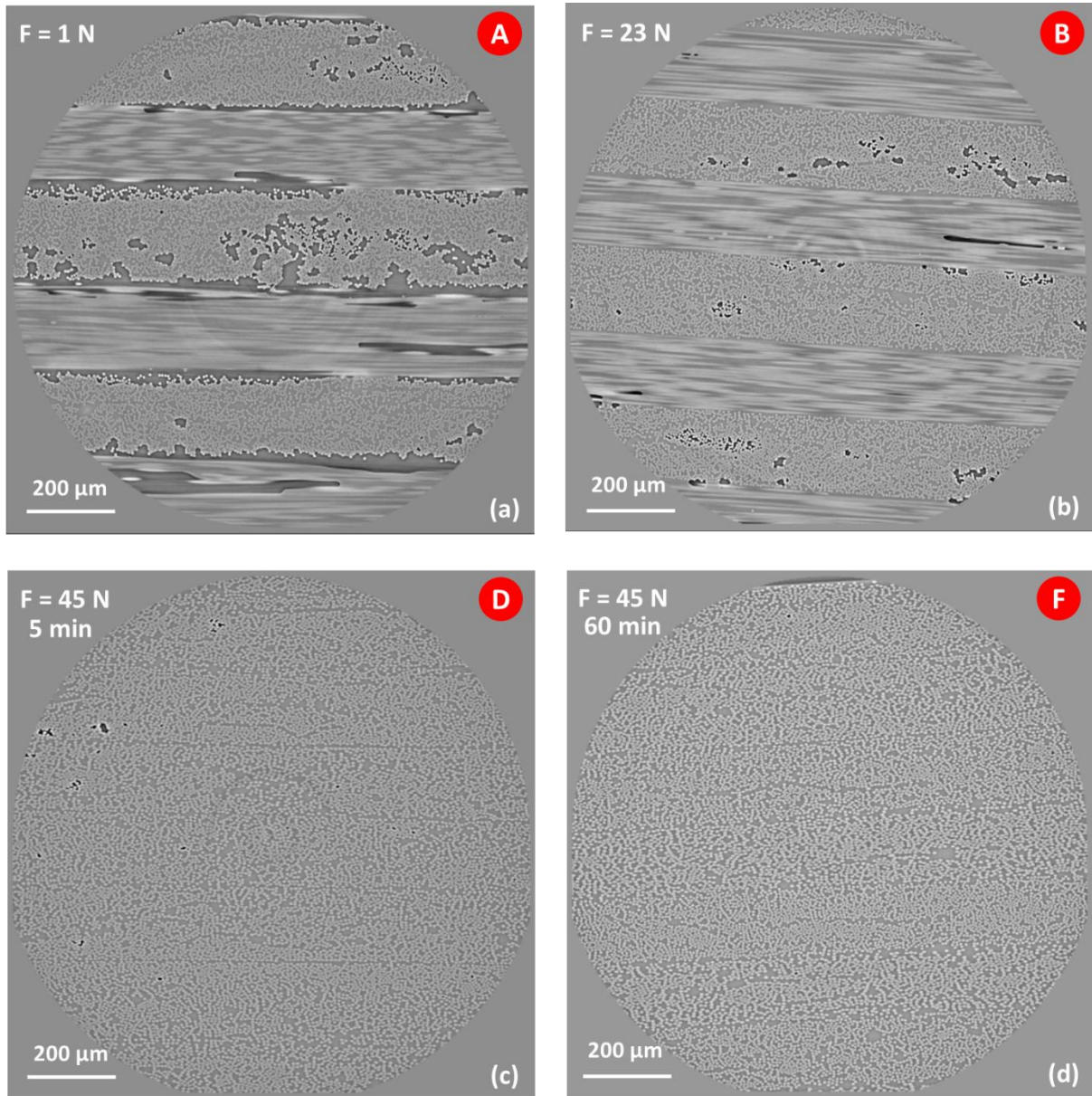


Figure 8-2 : Images de la microstructure d'échantillons croisés $[0/90]_4$ PEKK/FC (nappes 2) soumis à du squeeze flow selon le cycle de la Figure IV-13 du Chapitre IV, interrompus aux points (a) A ($380\text{ }^\circ\text{C}$, juste avant la rampe de force), (b) B ($380\text{ }^\circ\text{C}$ et 25 N), (c) D (à $380\text{ }^\circ\text{C}$, et 5 min à 45 N) et (d) F (à $380\text{ }^\circ\text{C}$ et 60 min à 45 N)

Annexe 9: Région riche en résine due à une fibre mal orientée

Dans le chapitre IV, il a été mentionné la présence de fibres mal orientées au sein du pli, à l'origine de couches de résine. Pour illustrer, la Figure 9-1 montre une fibre (entourée en rouge) dont la section est beaucoup plus elliptique que les fibres voisines. Elle n'a donc pas la même orientation que celle de ses voisines.

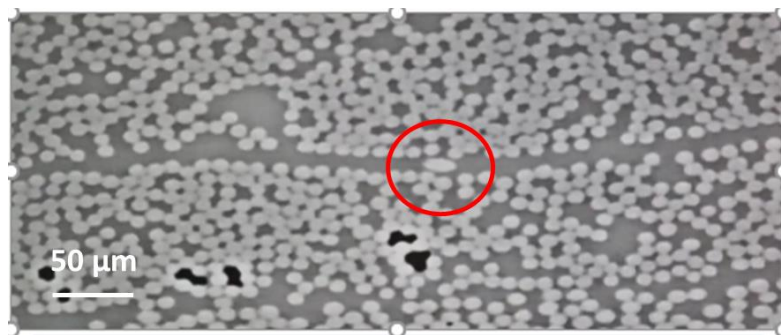


Figure 9-1 : Image de la microstructure au sein d'un pli (plan xz, voir Figure II-12.c du Chapitre II) montrant une fibre mal orientée, obtenue par microtomographie (Synchrotron SOLEIL, ligne Anatomix)

Pour s'en convaincre, la Figure 9-2 montre une visualisation 3D d'une portion de la Figure 9-1. On voit alors nettement la fibre (entourée en rouge) en profondeur qui a une orientation différente des autres fibres.

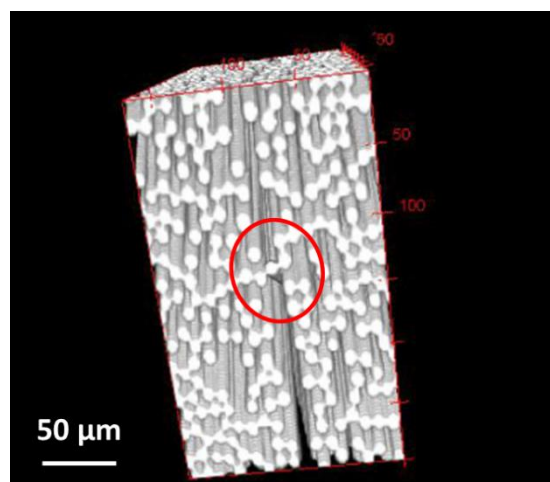


Figure 9-2 : Visualisation 3D d'une portion de la Figure 8-1, obtenue sur ImageJ

Puisque les fibres sont très rigides ($E = 240$ GPa, voir Table II-2 du Chapitre II), cette fibre mal orientée induit une couche qui ne pourra être comblée que par de la résine.

Annexe 10: Déconsolidation de plaques de PEKK (résine seule)

Un essai préliminaire de « déconsolidation » a été réalisée sur la résine seule afin d'avoir une première vision de l'influence que peuvent avoir les volatils *a fortiori* sur la consolidation des composites. Dans ce sens, six plaques de PEKK 7002, chacune de 100 mm x 100 mm x 2 mm (comme celles utilisés dans l'étude de l'écoulement de la résine seule du chapitre 3), ont été utilisés dans l'étude. Les trois premières ont été séchées préalablement à 130 °C pendant 7 jours avant d'être empilées manuellement (sans soudure). Les trois autres ont été directement empilées manuellement, sans séchage préalable. On obtient alors une « préforme » de 3 plaques de PEKK séchée et une autre de 3 plaques non séchée. Ces deux « préformes » sont ensuite consolidées sous VBO (montage du PIMM) selon le cycle de référence présenté précédemment.

Pendant la consolidation, en ouvrant l'étuve, on s'aperçoit un gonflement sous la bâche à vide pour la « préforme » non séchée (Figure 10-1.a), alors que celle séchée reste plate (Figure 10-1.b). Ce gonflement indique que les volatils ont été piégés au sein de cette plaque. Après la consolidation, la plaque non séchée préalablement présentait un cratère au centre (Figure 10-1.c) ainsi qu'une très grosse porosité (3 mm de large, résidu du gonflement rétracté lors du refroidissement) à sa section comme le montre la Figure 10-1.e. A l'inverse, la plaque préalablement séchée est homogène après consolidation (Figure 10-1.d) et ne présente pas de porosités visibles au microscope optique (Figure 10-1.f).

Le PEKK 7002 non séché était en équilibre avec l'environnement ambiant. La quantité d'eau présente dans le polymère a participé à la création de macroporosités comme on le voit dans la Figure 10-1.e. Lorsque l'on sèche, ces problèmes n'ont pas l'air d'avoir lieu dans le cas du PEKK seul. On peut alors envisager que des phénomènes similaires ont lieu lors de la consolidation de composites.

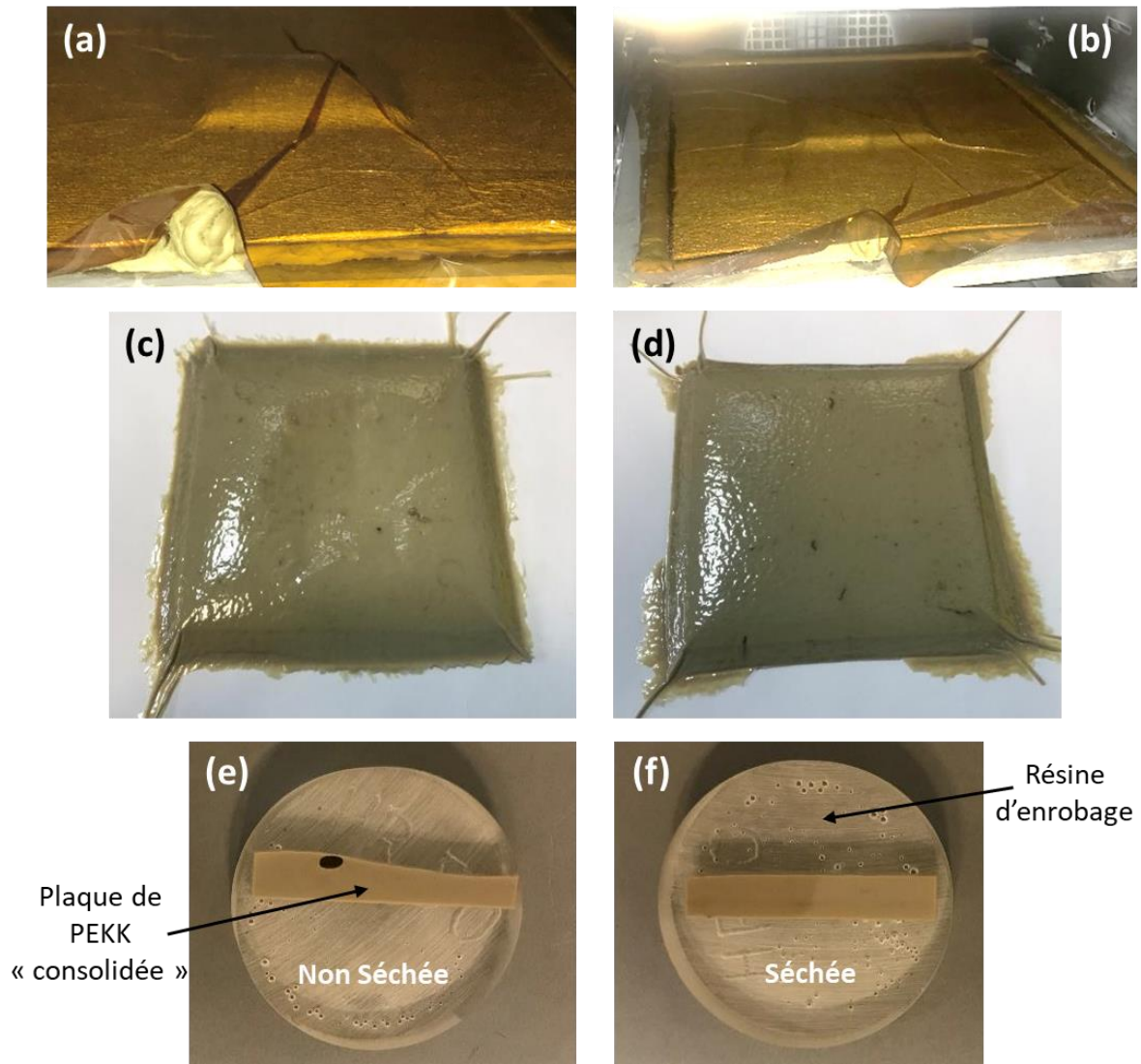


Figure 10-1 : Photos de la plaque de PEKK 7002 non séchée (a) pendant sa consolidation, (c) après sa consolidation et (e) après enrobage ; Photos de la plaque de PEKK 7002 séchée préalablement (b) pendant sa consolidation, (d) après sa consolidation et (f) après enrobage

Annexe 11: Cristallinité des nappes 2 (avant et après recuit)

La Figure 11-1 montre une analyse DSC (cycle de la Figure IV-20 du Chapitre IV) de la nappe 2 après un recuit de 4h à 200 °C. Aucun pic de cristallisation froide n'est visible pendant la chauffe de + 5 °C/min. Tous les cristaux étaient déjà donc présents. Le recuit avait permis à la nappe d'atteindre son taux de cristallinité maximale.

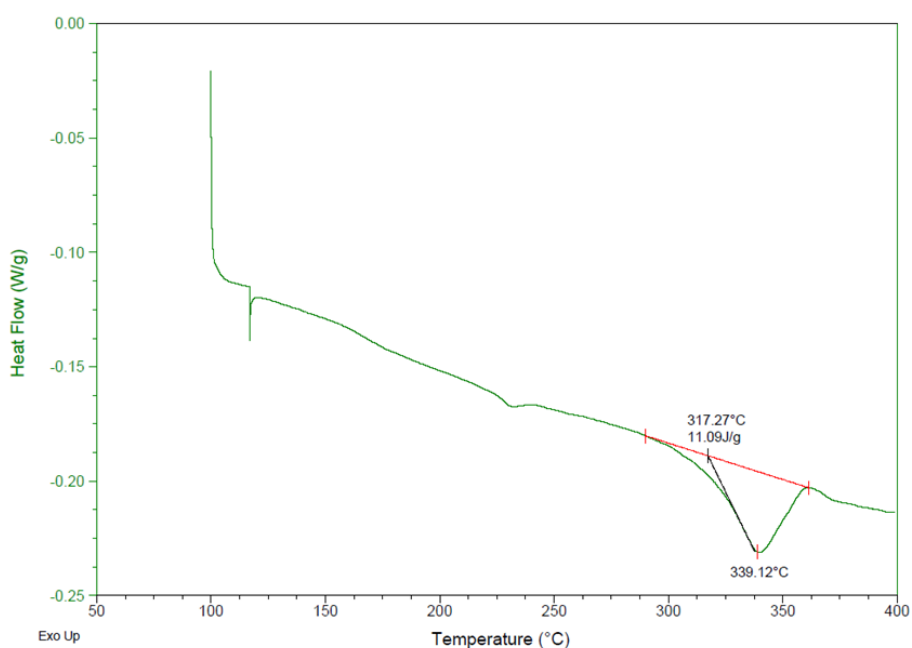


Figure 11-1 : DSC de la nappe 2 après un recuit de 4h à 200 °C

Des essais similaires en DSC ont été réalisés sur la nappe 2 à l'état initial (en sortie de pré-imprégnation) et sont donnés dans la Figure 11-2. Un léger pic de cristallisation froide est visible. Ces nappes 2, en sortie de pré-imprégnation, ont une cristallinité relative supérieure à 80 % mais n'ont pas atteint leur cristallinité maximale.

Annexes

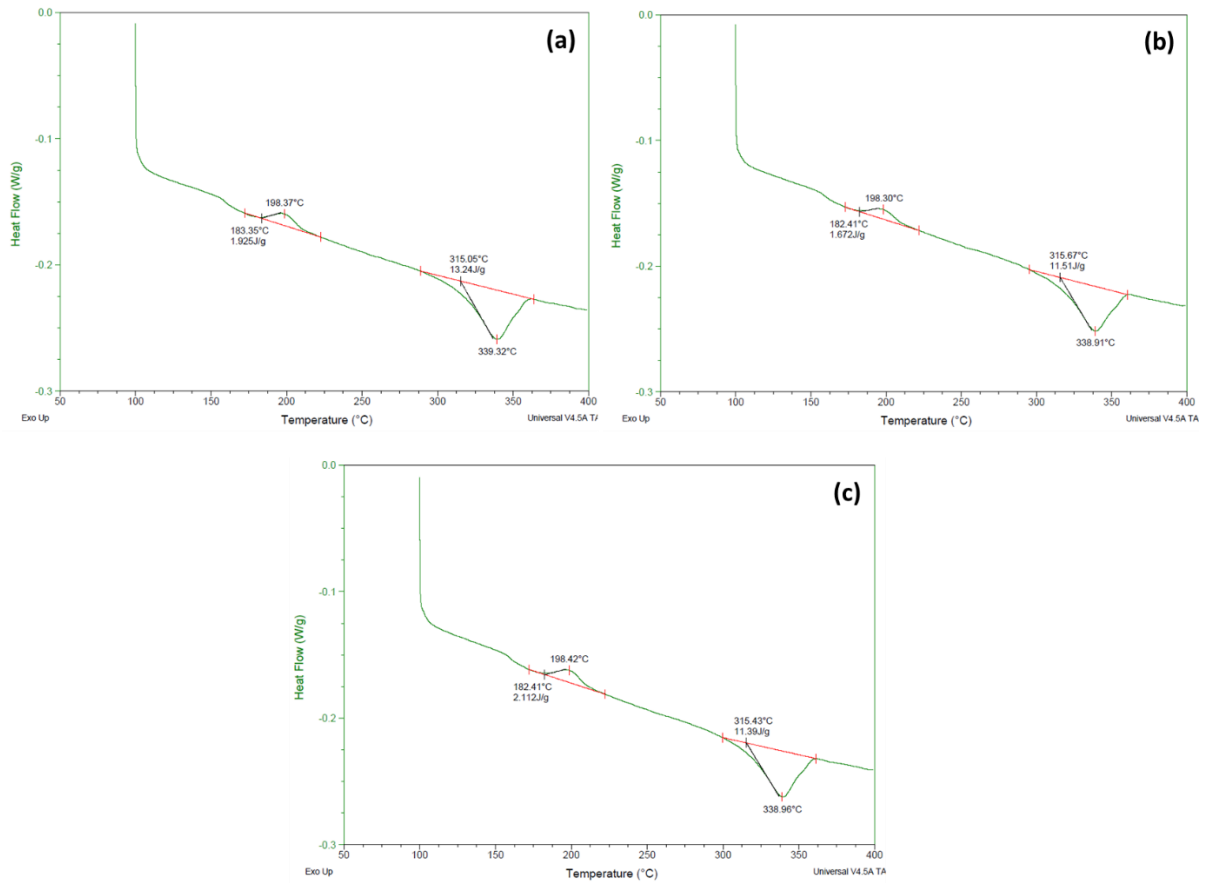


Figure 11-2 : Trois DSC de trois échantillons de nappes 2, à l'état initial (en sortie de pré-impregnation)

Etude des phénomènes physico-chimiques en jeu lors de la consolidation hors autoclave de composites PEKK/FC

Résumé

Les composites à matrice thermoplastique haute performance présentent un intérêt fort pour l'industrie aéronautique, pour la diminution des temps de procédé et leur potentielle aptitude à être soudés et recyclés. Dans ce contexte, un consortium industriel et académique a été mis en place pour développer toute la chaîne permettant d'aboutir à un composite fibres de carbone continues à matrice PEKK consolidable hors autoclave (voire *in-situ*) et soudable. Au cours de ce travail de thèse dans le cadre de ce projet, des essais rhéologiques ainsi que leur modélisation ont permis de comprendre l'écoulement d'ensemble du composite permettant la résorption des porosités pendant la consolidation. La mise en place d'essais de consolidation sous bêche à vide ainsi que d'essais modèles reproduisant le même cycle temps-température-pression, ont servi à caractériser les relations microstructure/propriétés induites ainsi que le rôle joué par les volatils dans la consolidation du composite.

Mots clefs : Composites PEKK/FC, consolidation hors autoclave, rhéologie, interface, volatils.

Résumé en anglais

Carbon Fiber/High performance thermoplastic matrix composites are of great interest for the aeronautical industry, for the reduction of process times as well as for their potential ability to be welded and recycled. In this context, an industrial and academic consortium aims at developing the entire production chain leading to a continuous carbon fiber composite with a PEKK matrix that can be consolidated out-of-autoclave (or even *in-situ*) and welded. In this PhD work, rheological (squeeze flow) tests have been modeled to understand the overall flow of the composite allowing the resorption of porosities during consolidation. The implementation of vacuum-bag-only consolidation tests as well as model tests reproducing the same time-temperature-pressure cycle were used to characterize the microstructure/properties relationships induced as well as the role played by the volatiles in the consolidation of the composite.

Key words: CF/PEKK composites, out-of-autoclave consolidation, rheology, interface, volatiles.