

Écoulement capillaire et couplage hydromécanique dans les milieux fibreux à double échelle de pores

Capillary flows and hydromechanical couplings in double-scale fibrous media

Valentin Rougier^{1,2}, Moussa Gomina¹, Patricia Jouannot-Chesney¹ et Joël Bréard²

1 : CRISMAT UMR 6508
ENSICAEN, 6 Bd Maréchal Juin, F- 14050 Caen Cedex 4
e-mail : valentin.rougier@ensicaen.fr et moussa.gomina@ensicaen.fr

2 : LOMC UMR 6294
Université du Havre Normandie
53 Rue Prony, 76058 Le Havre
e-mail : joel.breard@univ-lehavre.fr

Résumé

Dans la mise en œuvre des matériaux composites par voie liquide, l'effet de la pression capillaire est encore souvent négligé. Des études ont pourtant démontré que ce phénomène devrait être pris en compte. Ce document étudie les grandeurs influençant la pression capillaire dans des milieux fibreux à double échelle de pores, par des mesures sur des composites polymère – fibres de lin. L'importance de la mouillabilité des renforts par le polymère est évaluée, ainsi que celle de la morphologie des pores interconnectés du milieu fibreux. L'effet d'une action mécanique sur la préforme, qui modifie la morphologie des pores et donc la perméabilité, est discuté. Les conclusions pourront donner des pistes d'optimisation pour les procédés par infiltration, et plus particulièrement par infusion de polymère.

Abstract

Capillary phenomena are often neglected in resin impregnation methods for composite processing. Studies have however shown that capillary pressure plays an important role and should be taken into account. This paper focuses on various terms in the expression of capillary pressure for a double-scale fibrous medium, using polymer – flax fabric composites as a reference material. The importance of the reinforcement wettability by the polymer is assessed. The morphology of the porous medium, which is the spatial complement of the fibrous reinforcement, is also considered. The influence of a mechanical solicitation on the morphology and permeability of a double-scale porous medium is discussed, in order to provide new leads to optimise the processing of composite materials.

Mots Clés : pression capillaire, morphologie, imprégnation, perméabilité, milieux fibreux
Keywords: capillary pressure, morphology, impregnation, permeability, fibrous media

1. Introduction

Parmi les méthodes de mise en œuvre des composites à matrice polymère, les procédés d'infiltration de polymère par voie liquide sont en constante progression. Leur part de marché a en effet augmenté de 7% (en volume) depuis 2010, au sein d'un secteur croissant lui-même d'année en année [1]. Compte tenu de ces tendances, la recherche pour l'optimisation de ces procédés de mise en œuvre des composites répond à une problématique actuelle.

Parmi les renforts utilisés de nos jours, les fibres végétales sont une alternative prometteuse. Au sein de cette famille, le lin constitue une option sérieuse dans certains pays de par son caractère local, sa disponibilité annuelle et ses propriétés mécaniques a priori satisfaisantes pour des applications structurales [2].

L'imprégnation des renforts par un polymère est une des étapes critiques pour cette famille de procédés. C'est en effet durant cette étape d'élaboration que les constituants vont entrer en contact

intime pour former les interfaces du matériau composite consolidé. Cela influencera le taux de vides et les propriétés mécaniques du matériau [3] (Fig. 1b). La dynamique du front de polymère constitue alors une information cruciale, puisqu'elle peut affecter la santé matière de la pièce, et également déterminer la cadence de production. Elle peut être caractérisée par le nombre capillaire $Ca = \eta v / \gamma$, un nombre adimensionnel qui relie la vitesse v du front aux forces visqueuse et capillaire, dépendantes de la viscosité η et de la tension de surface γ .

La perméabilité des préformes fibreuses, qui caractérise la facilité avec laquelle un liquide pourra les imprégner, est une grandeur d'intérêt dans un tel problème. Si celle-ci a déjà fait l'objet de nombreuses études pour des milieux idéalisés [4-9], elle reste difficile à évaluer dans des milieux complexes en tenant compte de la variabilité du réseau fibreux. Les mesures de perméabilité en cours d'imprégnation (milieu poreux insaturé) et en régime permanent (milieu poreux saturé) présentent par ailleurs des disparités notables [10-11].

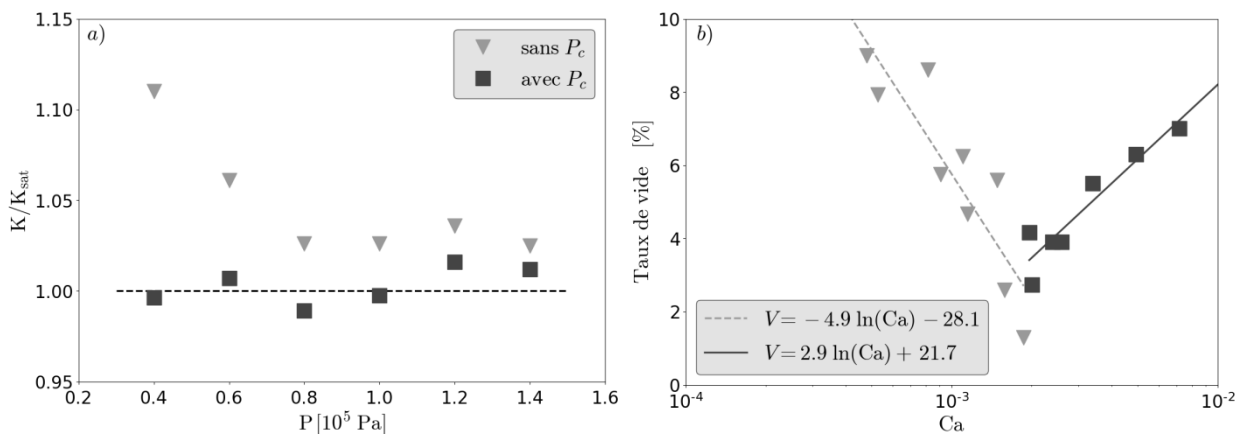


Fig. 1. (a) mesures du rapport entre la perméabilité insaturée et la perméabilité saturée dans une préforme de verre cousu ($V_f = 50\%$), avant et après prise en compte de la pression capillaire P_c . (b) mesures du taux de vides et compétition visco-capillaire pour une huile silicone – données issues de [10].

Des études [11, 12] ont laissé penser que cette différence pourrait s'expliquer, dans certains milieux poreux, par l'importance des effets capillaires (Fig. 1a). Ceux-ci se manifestent par l'apparition d'une pression capillaire P_c qui peut changer drastiquement la dynamique de l'imprégnation des milieux confinés. Elle est proportionnelle à la courbure de l'interface liquide-gaz. Dans un capillaire de section circulaire, en assimilant l'interface à une calotte sphérique, la pression capillaire dépend en première approximation du rayon R [13], avec :

$$P_c = \frac{2}{R} \gamma \cos \theta \quad (\text{Eq. 1})$$

Où θ est l'angle de contact dynamique de la phase imprégnant le milieu. Dans un milieu à double échelle de pores, quand leurs échelles sont suffisamment disparates (rayon des macropores $R_M \gg$ rayon des micropores R_m), l'influence des macropores peut être négligée.

Dans cette étude, nous discuterons des termes présents dans l'expression de la pression capillaire avant d'évaluer leur influence respective sur la perméabilité globale du milieu.

2. Matériaux et méthodes

Les renforts étudiés sont des tissus de lin d'architecture sergé 2×2 déséquilibrés (chaîne de 500 tex, trame de 40 tex), fournis par DEPESTELE. A l'instar de la plupart des renforts tissés, ils constituent un milieu poreux à double échelle de pores : on parlera de macropores pour l'espace inter-mèches,

et de micropores pour les zones intra-mèches. La présence de ces derniers constitue un point d'intérêt puisque leur faible dimension implique l'apparition d'effets capillaires importants.

Des empilements de tissus ont été compressés avec différentes forces imposées, puis imprégnés par une résine époxy Sicomin SR InfuGreen 810. Après consolidation, les stratifiés ont été découpés, polis et observés afin de caractériser leurs morphologies par analyse d'image quantitative.

Un ensemble de cinq liquides a été caractérisé et utilisé pour étudier le mouillage : trois grades de polyéthylène glycol partiellement mouillants (PEG) et différents par leur masse molaire ($M_n = 1450, 3350, 10000 \text{ g/mol}$), et deux huiles paraffines totalement mouillantes [14]. Leurs viscosités $\eta(T)$ et tensions de surfaces $\gamma(T, M_n)$ sont reportées (Fig. 2).

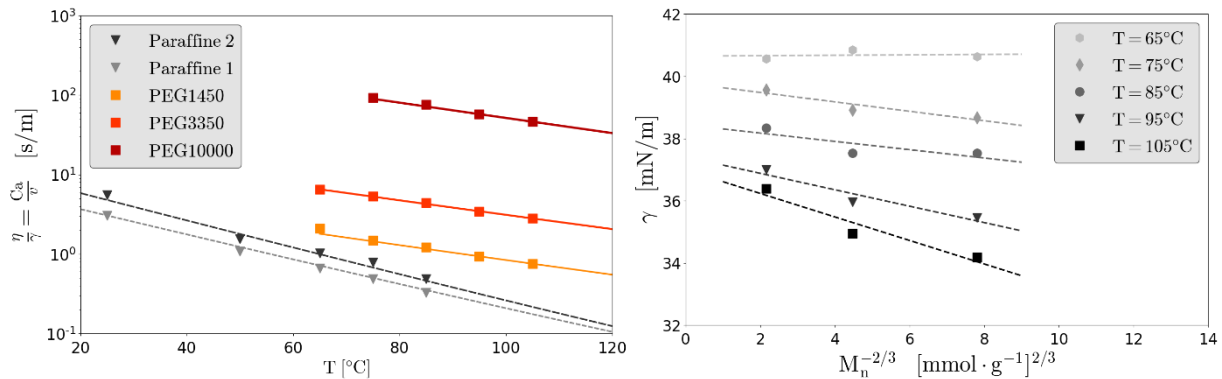


Fig. 2. Rapport des viscosités et des tensions de surface en température des liquides modèles de référence (gauche). Evolution des tensions de surface des PEG suivant la loi empirique de Le Grand et Gaines (droite).

Des liquides totalement mouillants ont souvent été utilisés pour caractériser l'imprégnation de renforts [11, 15-16]. Les PEG permettent de se rapprocher des propriétés de polymères thermoplastiques, utilisés dans la mise en œuvre des composites, et présentent l'avantage d'être newtoniens dans les conditions de cette étude. On se référera donc par la suite aux propriétés des PEG à 75°C pour estimer les profils d'évolution de la pression capillaire.

3. Dynamique du mouillage

Comme son expression l'indique (Eq. 1), la pression capillaire dépend du caractère mouillant du liquide sur les fibres. L'angle de contact, caractérisant la mouillabilité, dépend de la vitesse de la ligne triple, lieu du contact entre le liquide, le solide et le gaz. Cette dépendance est importante dans le cadre de l'imprégnation d'un milieu fibreux, puisqu'il s'agit d'une situation dans laquelle la ligne triple est en mouvement.

Dans la littérature, deux familles de modèles sont généralement considérées pour exprimer la relation entre l'angle de contact dynamique θ et le nombre capillaire Ca [17-18]. Les modèles hydrodynamiques (HD) considèrent que la variation de l'angle de contact découle d'une dissipation due aux forces visqueuses dans le ménisque liquide. On prendra pour référence la relation de Cox-Voinov [19] :

$$\theta^3 = \theta_m^3 + 9\Gamma Ca \quad (\text{Eq. 2})$$

Dans cette expression, Γ est un facteur dépendant de la disparité des échelles dans un ménisque, qui permet de lever le paradoxe de la ligne triple, et θ_m est un angle de contact microscopique, assimilé ici à l'angle de contact à l'équilibre θ_e .

La théorie de la cinétique moléculaire (MKT), une autre famille de modèles, met en jeu une dissipation par friction à l'échelle atomique, localisée sur la ligne triple. Une relation de référence a été proposée par Blake et Haynes [20] :

$$\cos \theta = \cos \theta_e - \frac{2k_B T}{\gamma \lambda^2} \sinh^{-1} \left(\frac{\gamma C a}{2\eta \kappa \lambda} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Les paramètres libres sont cette fois-ci une fréquence de déplacement moléculaire à l'interface κ et une distance moyenne λ entre les sites d'adsorption du substrat.

Ces modèles sont comparés (Fig. 3) pour un PEG 3350 (partiellement mouillant) et une huile paraffine (totalement mouillante).

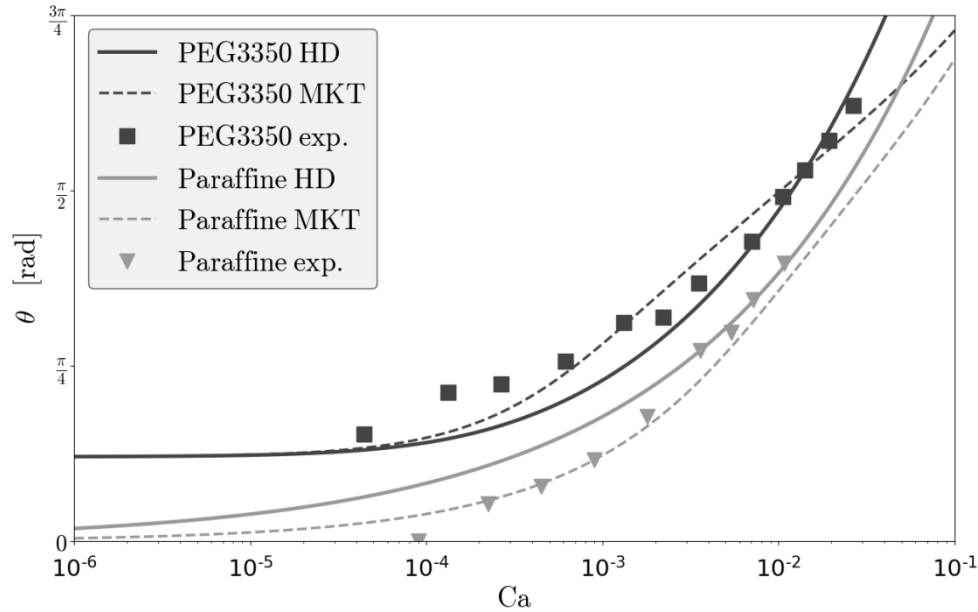


Fig. 3. Dynamique de l'angle de contact de deux liquides sur un substrat cellulosique pour les modèles HD et MKT.

Dans une étude parallèle menée par l'équipe de recherche, une approche hydrodynamique a été comparée à la théorie de la cinétique moléculaire pour caractériser la dynamique du mouillage des PEG – nous reviendrons sur ce point lors de la communication orale. Le modèle de Cox-Voinov sera utilisé dans la suite de ce document.

4. Morphologie des pores

Le premier facteur dans l'expression de la pression capillaire (Eq. 1) découle de la morphologie des canaux dans lesquels s'infiltrer le liquide. Celui-ci peut également être remplacé par la surface de solide par unité de volume du poreux [21], notée S_f . Dans une mèche constituée de fibres cylindriques, on peut retrouver S_f à partir du taux volumique de fibres intra-mèche $V_{f,\mu}$ et du rayon des fibres r_f [6] :

$$S_f = \frac{2}{r_f} \left(\frac{V_{f,\mu}}{1-V_{f,\mu}} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Si l'on néglige la tortuosité des pores, le taux surfacique de fibres est égal à son taux volumique. On utilisera plutôt son complémentaire, le taux surfacique de pores A_A (P), et son équivalent dans la mèche A_A (P_μ), afin de distinguer les deux échelles en présence. On peut également définir le taux surfacique de macropores A_A (P_M) à partir des précédents :

$$A_A(P_M) = \frac{A_A(P) - A_A(P_\mu)}{1 - A_A(P_\mu)} \quad (\text{Eq. 5})$$

Ce modèle validé sur des préformes unidirectionnelles [23, 25] permet d'estimer l'influence de la morphologie sur la pression capillaire. On détermine les paramètres morphologiques en procédant par analyse d'image quantitative sur des coupes d'une section de composite. Il est alors possible de déterminer l'évolution de la pression capillaire en fonction du taux surfacique de micropores $A_A(P_\mu)$ (Fig. 4), ou encore de la vitesse du front de liquide (Fig. 5). Cette approche constitue une alternative aux méthodes habituellement utilisées dans la littérature, qui nécessitent souvent d'estimer une valeur de la perméabilité des renforts [22].

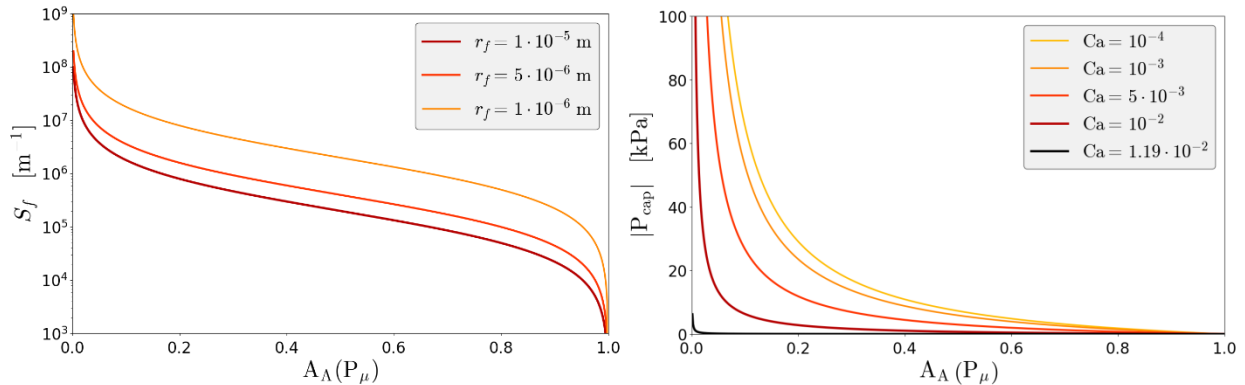


Fig. 4. Surface spécifique et pression capillaire d'un PEG 3350 dans une mèche en fonction de son taux de pores.

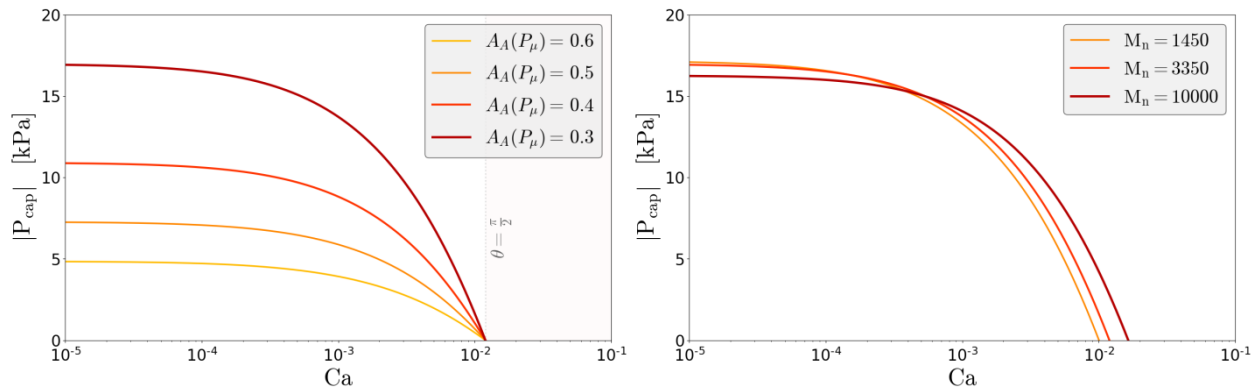


Fig. 5. Pression capillaire en fonction du nombre capillaire.

A gauche : PEG3350 pour différents taux de pores. A droite : différents PEG pour 30% de pores.

Plusieurs remarques peuvent déjà être faites. L'importance de la pression capillaire dans des espaces confinés est bien retrouvée, et une forte dépendance à la vitesse du front de liquide apparaît par le biais de l'augmentation de l'angle de contact. A partir d'une vitesse critique, le liquide devient non-mouillant et la pression capillaire travaille contre l'imprégnation. La nature du liquide est également importante, puisque la tension de surface joue sur l'intensité de la pression capillaire et la viscosité sur le nombre capillaire.

5. Perméabilité longitudinale d'un milieu à double échelle de pores

A l'échelle du composite, la facilité avec laquelle un liquide (soit un polymère dans le cas présent) peut imprégner les renforts est traduite par la perméabilité de ce dernier. Une étude sur des milieux réels, nécessitant une prise en compte de la morphologie dans les trois dimensions, fait l'objet d'une

simulation numérique de par son caractère complexe. On s'intéressera ici plutôt à la perméabilité longitudinale, qui concerne la direction principale du renfort dans le cadre de notre étude.

De par la disparité des échelles, les lois habituellement utilisées dans la littérature pour prédire la perméabilité globale sont inadaptées à l'architecture étudiée. Un ensemble de travaux menés à l'Université du Havre [11, 16, 23] a permis de modifier le modèle de Kozeny-Carman [4-5] et de Bear *et al.* [24] pour l'adapter à des milieux quasi-unidirectionnels. Ce modèle, dit modèle de Kozeny-Carman à deux échelles (KC2E), permet une estimation de la perméabilité longitudinale globale K_{geo} , intrinsèque à la morphologie du milieu. Il a fait l'objet de validations par comparaison à des études numériques et expérimentales [25].

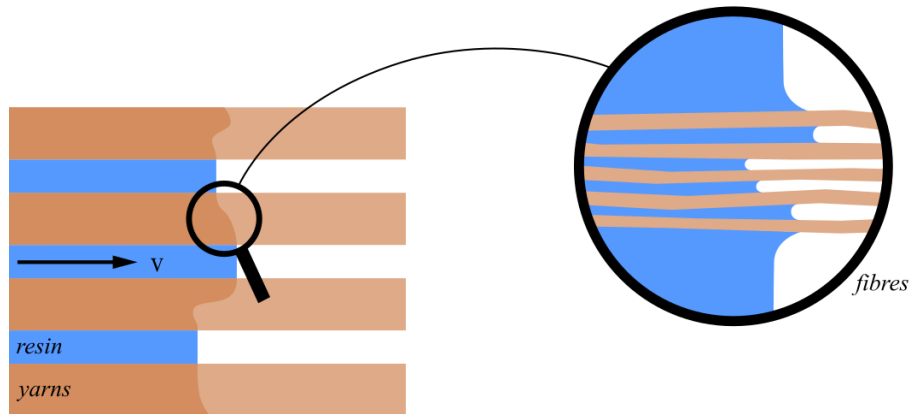


Fig. 6. Imprégnation d'un milieu à double échelle : mèches d'un renfort tissé.

Ce modèle met en jeu une perméabilité K_M dans les macropores, et une perméabilité K_μ dans les micropores. La perméabilité globale K_{geo} est alors dépendante de la répartition des fractions surfaciques de macropores $A_A(P_M)$ et de micropores $A_A(P_\mu)$ dans la fraction surfacique de pores globale $A_A(P)$:

$$K_{geo} = \frac{1}{A_A(P)} \left(K_\mu A_A(P_\mu) [1 - A_A(P_M)] + K_M A_A(P_M) \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

De manière similaire à l'estimation du taux volumique de pores intra-mèches, il est nécessaire d'estimer le taux volumique des macropores. Cela peut également être réalisé par analyse d'image quantitative après segmentation de l'image (Fig. 7).

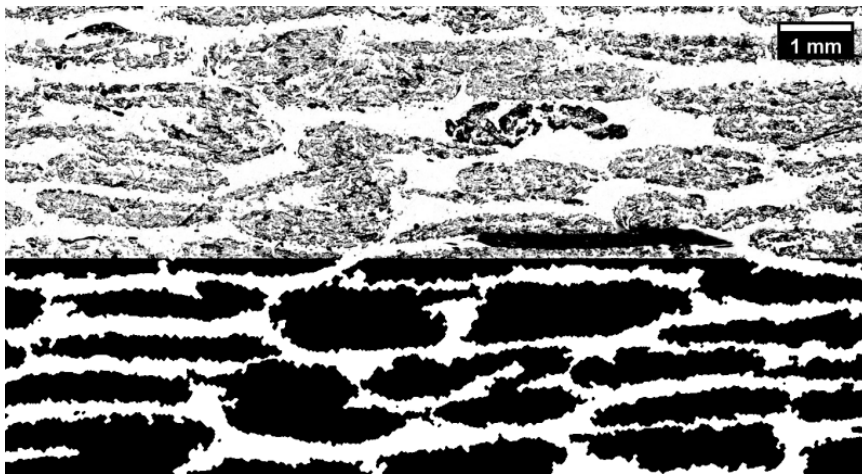


Fig. 7. Coupe de composite lin-époxy. L'image originale est filtrée (partie supérieure), et les macropores sont segmentés par une succession de transformations morphologiques (partie inférieure).

La répartition des micropores et des macropores dans les renforts utilisés est résumée dans la figure suivante (Fig. 8). Comme on pouvait s’y attendre du fait des faibles taux volumiques de fibres mis en jeu dans cette étude, les macropores sont les plus susceptibles de se refermer lorsqu’un effort relativement faible est appliqué.

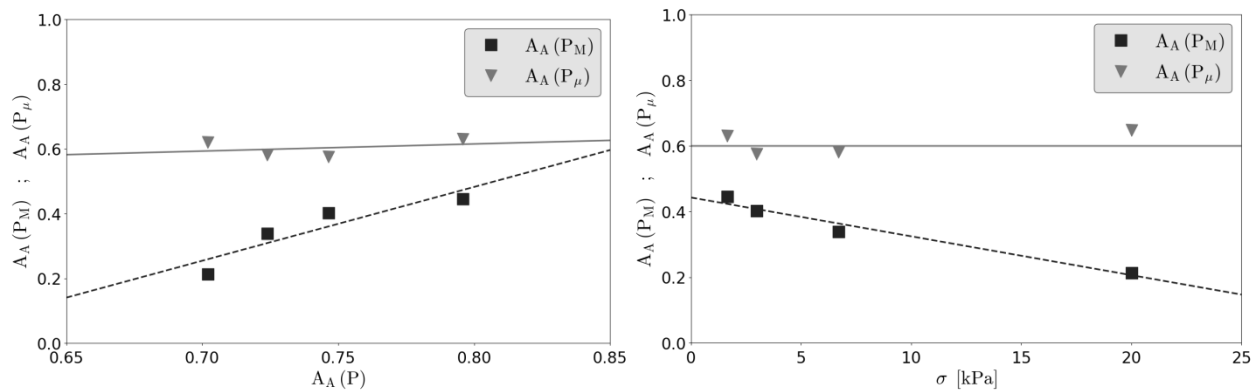


Fig. 8. Répartition des micropores et des macropores en fonction de la porosité et de la contrainte imposée.

6. Conséquences et conclusions

Les propriétés mécaniques d’un composite dépendent au premier ordre du taux volumique de fibres V_f . Par conséquent, beaucoup d’applications fixent une valeur de V_f à atteindre pour la réalisation de pièces. La répartition des pores, espace complémentaire au renfort, reste cependant variable pour un taux volumique de fibres donné. A partir de l’expression précédente (Eq. 5), on peut estimer, pour un V_f donné, l’influence de la taille des mèches sur la perméabilité globale du renfort (Fig. 9).

Comme décrit par de nombreuses données expérimentales et par les modèles de perméabilité mono-échelle [9], l’augmentation du taux volumique de fibres global entraîne une diminution de la perméabilité géométrique. Pour un même V_f , la perméabilité peut cependant prendre des valeurs variant d’une décade. La présence de deux échelles de pores représente une source importante de variabilité, expliquant en partie cette tendance.

Pour un V_f donné, l’influence du taux de fibres intra-mèches $V_{f,\mu}$ prédite par le modèle est importante. Dans la limite des $V_{f,\mu}$ faibles (milieu homogène pour $V_f = V_{f,\mu}$), la perméabilité est minimale. La compaction des mèches, qui se traduit par une augmentation relative de $V_{f,\mu}$ et donc une augmentation de l’hétérogénéité du renfort, améliore drastiquement la perméabilité globale. Cette variation importante due à la coexistence de deux échelles dans le milieu poreux semble à même d’expliquer la différence entre les perméabilités saturée et insaturée. Le rétrécissement des micropores entraîne une forte augmentation de la pression capillaire. La valeur de la pression capillaire devient alors importante relativement à celle de la pression imposée, et modifie de fait la perméabilité mesurée.

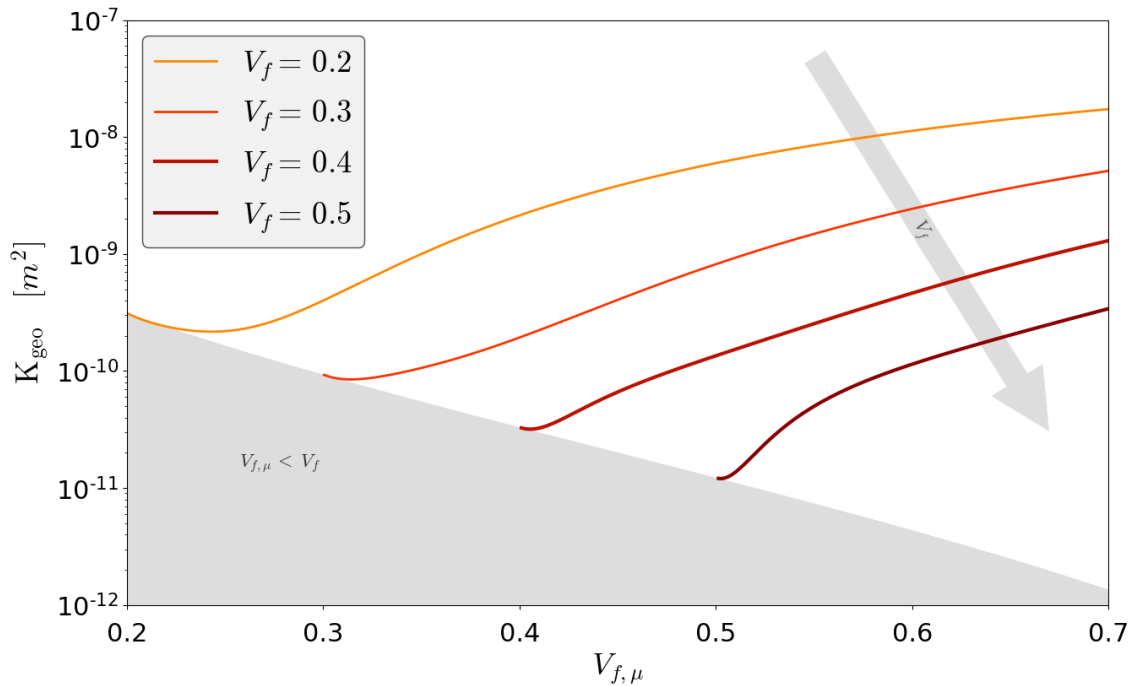


Fig. 9. Perméabilité géométrique en fonction du taux de fibres intra-mèches ($V_{f,\mu}$) et global (V_f).

La prise en compte des effets capillaires dans la mise en œuvre de tels renforts nécessite une réflexion sur les paramètres du procédé et sur les matériaux utilisés pour en tirer profit. Plusieurs voies peuvent être envisagées pour accroître son influence, en amont ou pendant la phase de mise en œuvre. La pression capillaire peut être optimisée par une amélioration de la mouillabilité du renfort. On peut par exemple recourir à un traitement de surface des fibres, une meilleure compatibilisation du polymère, mais aussi augmenter la température de mise en œuvre pour faire diminuer la viscosité du liquide, le nombre capillaire, et donc l'angle de contact dynamique.

La réduction de l'espace poral dans les mèches a également une influence cruciale. Celui-ci peut être modifié de différentes manières : on peut recourir à une action mécanique en cours de procédé, comme une compression transverse sur des pièces simples [12], ou par effet de tension et de cisaillement sur des pièces plus complexes. Cette piste doit cependant être étudiée pour une gamme d'efforts et des taux volumiques de fibres plus large, puisque la compression d'un milieu fibreux à double échelle passe d'abord par la réduction de la taille des macropores. En parallèle, une compression des mèches peut être réalisée par ingénierie textile (ajout de *spacers*) [23]. Il est clair que l'optimisation de l'architecture joue un rôle prépondérant sur l'intensité de la pression capillaire et représente une piste pour l'économie d'énergie par rapport à une action mécanique durant le procédé.

A terme, on peut imaginer qu'une optimisation de la pression capillaire devrait permettre de réduire les pressions imposées dans les procédés d'infiltration, notamment par infusion. Une injection à débit contrôlé entraîne une forte augmentation de la pression et pose donc des problèmes supplémentaires. Une mise en œuvre à pression imposée bien maîtrisée pourrait cependant mettre à profit la pression capillaire pour favoriser l'imprégnation dans les procédés d'infusion (LRI).

Remerciements

Les auteurs remercient DEPESTELE pour la fourniture des fibres de lin et BpiFrance pour son appui financier au projet TRAMPLIN. Ils remercient les partenaires de ce projet BMP, Fantex et MFTech pour leurs apports respectifs dans la conduite de ces travaux.

Références

- [1] F. Reux « Evolution of the Composites Market » *JEC Composites Magazine* n°127, pp. 37-40, Mars 2019.
- [2] A. Barbulée « Compréhension des effets du défibrage sur la morphologie, les propriétés et le comportement mécanique des faisceaux de fibres de lin. Etude d'un composite dérivé lin/époxyde », Ph.D. thesis, Université de Caen Basse-Normandie, 2015.
- [3] A. W. Chan, R. J. Morgan « Tow impregnation during resin transfer molding of bi-directional nonwoven fabrics », *Polymer Composites* Vol. 14 n°4, pp. 335-340, 1993
- [4] J. Kozeny « Über Kapillare Leitung des Wassers im Boden » *Sitzungsber Akad. Wiss. Wien.* Vol. 136, pp. 271-306, 1927.
- [5] P. C. Carman « Fluid flow through granular beds » *Transactions, Institution of Chemical Engineers* Vol. 15, pp. 150-166, 1937.
- [6] J. Bear « Dynamics of Fluids in Porous Media » Courier Corporation, 1972.
- [7] B. R. Gebart « Permeability of Unidirectional Reinforcements for RTM » *Journal of Composite Materials* Vol. 26 n°8, pp. 1100-1133, 1992.
- [8] E. Syerko « A numerical approach to design dual-scale porosity composite reinforcements with enhanced permeability » *Materials & Design* Vol. 131, pp. 307-322, 2017.
- [9] M. Bodaghi « On the variability of permeability induced by reinforcement distortions and dual scale flow in liquid composite moulding: A review » *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Vol. 120, pp. 188-210, 2019.
- [10] J. Bréard *et al.* « Analysis of dynamic flows through porous media. Part I: Comparison between saturated and unsaturated flows in fibrous reinforcements » *Polymer Composites* Vol. 24 n°3, pp 391-408, 2003.
- [11] S. Guéroult « Analyse expérimentale de la saturation des milieux fibreux à double échelle de pores : application à la mise en œuvre des matériaux composites par procédé RTM », Ph.D. thesis, Université du Havre, 2012.
- [12] D. Salvatori « Permeability and capillary effects in a channel-wise non-crimp fabric » *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Vol. 108, pp. 41-52, 2018.
- [13] M.A. Ben Abdelwahed « Mécanismes d'imprégnation en milieux fibreux : modélisation et application à la mise en oeuvre des matériaux composites à fibres longues », Ph.D. thesis, Université du Havre, 2011.
- [14] M. F. Pucci *et al.* « Temperature effect on dynamic wetting of cellulosic substrates by molten polymers for composite processing » *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Vol. 114, pp. 307-315, 2018.
- [13] M.A. Ben Abdelwahed *et al.* « Bubble formation and transport in t-junction for application to liquid composite molding: Wetting effects » *J. Compos. Mater.* Vol. 48, pp. 37-48, 2014.
- [14] C. Re « Composites à fibres longues de lin : évaluation des procédés par infiltration », Ph.D. thesis, Université du Havre, 2012.
- [15] G. Lu *et al.* « A Critical Review of Dynamic Wetting by Complex Fluids: From Newtonian Fluids to Non-Newtonian Fluids and Nanofluids » *Advances in Colloid and Interface Science* Vol. 236, pp. 43-62, 2016.
- [16] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré « Capillarity and Wetting Phenomena », *Springer*, New York, 2004.
- [17] R. G. Cox « The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow » *Journal of Fluid Mechanics* Vol. 168, pp. 169-194, 1986.
- [18] T. D. Blake, J. M. Haynes « Kinetics of liquid-liquid displacement » *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 30 n°3, pp. 421-423, 1969.
- [19] A. Mortensen, T. Wong « Infiltration of fibrous preforms by a pure metal: Part III. capillary phenomena » *Metallurgical Transactions A* Vol. 21 n°8, pp. 2257-2263, 1990.
- [20] K. Andriamananjara *et al.* « Numerical modeling of local capillary effects in porous media as a pressure discontinuity acting on the interface of a transient bi-fluid flow » *International Journal of Material Forming* pp. 1-17, 2018.
- [21] L. Bizet « Analyse d'un renfort à fibres pour matériau composite. Microstructure et perméabilité », Ph.D. thesis, Université du Havre, 2004.
- [22] J. Bear, Y. Bachmat « Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media », *Springer*, 1990.
- [23] G. Cazaux *et al.* « Permeability enhancement with different glass fiber quasi-ud structure arrangements for RTM-TP process » 20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen, 2015.