Prédiction des retraits et déformationsdes pièces thermoplastiques injectées et renforcées par des fibres naturelles : optimisation sur des pièces de grandes dimensions en utilisant la simulation 3D.

Antoine Dupuis

▶ **To cite this version:**

Antoine Dupuis. Prédiction des retraits et déformationsdes pièces thermoplastiques injectées et renforcées par des fibres naturelles : optimisation sur des pièces de grandes dimensions en utilisant la simulation 3D.. Mécanique des structures [physics.class-ph]. HESAM Université, 2021. Français. NNT : 2021HESAE011 . tel-03926675

HAL Id: tel-03926675
https://pastel.hal.science/tel-03926675

Submitted on 6 Jan 2023

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.

HESAM UNIVERSITÉ

Arts et Métiers Sciences et Technologies

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

THÈSE

présentée par : **Antoine DUPUIS**

soutenue le : **25 février 2021**

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

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

Spécialité : **Mécanique - Matériaux**

Prédiction des retraits et déformations des pièces thermoplastiques injectées et renforcées par des fibres naturelles : optimisation sur des pièces de grandes dimensions en utilisant la simulation 3D

THÈSE dirigée par :
M. REGNIER Gilles

et co-encadrée par :
M. PESCE Jean-Jacques

Jury

Mme Valérie GAUCHER, Professeur des Universités, UMET, Université de Lille	Présidente
M. Jean-Yves CHARMEAU, Professeur des Universités, IMP, INSA Lyon	Rapporteur
M. Luc CHEVALIER, Professeur des Universités, MSME, UPEM	Rapporteur
M. Nicolas SCHMITT, Professeur des Universités, LMT, ENS Paris-Saclay	Examinateur
M. Gilles REGNIER, Professeur des Universités, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Encadrant
M. Jean-Jacques PESCE, Ingénieur R&D, CREA Méru, Faurecia Intérieur Industrie	Encadrant
M. Pierre-Loïc BOLON, GTS Director, CREA Méru, Faurecia Intérieur Industrie	Invité

THÈSE

Remerciements

Une thèse ne correspond pas seulement à trois années de travail sur une problématique scientifique bien spécifique. Ce fut également une expérience incroyable ayant permis d'effectuer de belles rencontres humaines et de travailler avec des personnes passionnées et passionnantes. Je tiens à les remercier chaleureusement.

Tout d'abord, je remercie les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse et pour avoir apporté leur regard critique et leur expertise. Mme Gaucher, M. Charmeau, M. Chevalier, M. Schmitt et M. Bolon, merci pour votre lecture attentive de mon manuscrit et pour les nombreux échanges très intéressants au sujet de ces travaux.

Je tiens évidemment à remercier mon équipe encadrante. Gilles, je te remercie pour le temps consacré aux différents échanges techniques et scientifiques sur mon sujet de thèse, pour ces réunions à l'issue desquelles nous n'en sommes jamais ressortis sans nouvelles idées ou dépourvus d'objectifs et perspectives. Ce qui a permis un atterrissage en toute tranquillité ! Jean-Jacques, merci de m'avoir si bien encadré chez Faurecia avec ta gentillesse et ta bienveillance. Les débuts de la thèse ont sans doute été un peu hésitants car il y avait un travail de préparation assez conséquent à produire, mais je pense que nous pouvons être assez fiers en regardant d'où nous sommes partis, les éléments et méthodes mis en place au cours de la thèse et les résultats très encourageants finalement obtenus.

Je remercie également les membres de l'équipe calcul chez Faurecia dirigée par Eric Michau pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe et leurs encouragements au cours de ces trois années : Vincent, Mariem, Julien, Ali.

Ce projet de thèse n'aurait sans doute pas été autant abouti sans l'expertise et l'appui technique de certaines personnes. Ainsi, je tiens à remercier particulièrement Stéphane Roux pour avoir partagé tes connaissances et ton expertise infinies dans le domaine de la corrélation d'images. Grâce à cela, nous avons pu en faire une utilisation originale et inédite pour les mesures de retraits des plaques injectées. Pour la simulation numérique, je remercie Franco Costa de la société Moldflow d'Autodesk pour son support technique côté logiciel et ses réponses toujours extrêmement rapides et claires à mes interrogations. Enfin, merci également à Fabrice Deruywe de la société OPMM pour la qualité des échanges que nous avons pu effectuer au cours des premiers mois de la thèse et à l'issue desquels la conception et la fabrication du moule d'injection ont pu se réaliser idéalement.

J'en viens maintenant à remercier mes collègues du PIMM avec lesquels j'ai vraiment passé trois années fantastiques. Tout d'abord, Paulo : merci pour tout ce que tu m'as apporté au cours de cette expérience. J'ai réellement adoré travailler avec toi, toujours dans la bonne humeur mais avec, il faut quand même le dire, beaucoup de sérieux. Merci pour ta complicité et m'avoir toujours encouragé, même dans les moments un peu plus difficiles. Merci également à Alain pour son aide précieuse. Tu fais preuve d'une joie de vivre quotidienne extraordinaire, voyant toujours le côté positif des choses, ce qui est essentiel surtout après l'année que nous venons de vivre. Grâce à toi, j'ai également eu la chance de découvrir les soirées zouk, qui sont incroyables : j'attends de pouvoir y retourner avec impatience, et je ne pense pas être le seul… Je tiens aussi à remercier Jean-Baptiste (le roi du Python !) qui a dû s'armer de patience et grâce à qui j'ai pu faire des progrès considérables en programmation (je partais pratiquement de zéro).

Un grand merci à tous les doctorants et post-doctorants du PIMM pour cette superbe ambiance au cours de ces 3 années ! On a vraiment plaisir de se rendre au labo chaque jour. Je n'oublierai bien évidemment pas les soirées du vendredi à la « Fugueuze » ; sans jamais d'excès, je tiens à préciser… J'espère avoir l'opportunité de vous y revoir lorsque la situation le permettra de nouveau. Merci tout d'abord aux post-doctorants : Tiphaine, Laura, Clément, Pierre. Merci aux doctorants passés au PIMM qui m'ont montré la voie (Eeva, Nyhal, Gabriel, Antoine B.) et à tous les doctorants encore présents au labo et à qui je souhaite bon courage : sur le point de soutenir leurs travaux de thèse (Anne, Antoine-Emmanuel, Fred, Hajar), ou soutiendront d'ici la fin de l'année (Alexis C., Camille, Agathe, Corentin, Romain, Sarah). Merci enfin à mes co-bureaux Simon et Alexis T.

Je remercie du fond du cœur mes parents et ma famille pour leur soutien inconditionnel tout au long de cette thèse, même au cours de cette phase de questions pendant la soutenance qui a due vous paraître bien longue ! Il y a eu des moments difficiles, notamment lors des débuts où l'on se remet en question et se demande si l'on a bien fait de s'être embarqué dans cette thèse ! Heureusement, j'ai la chance d'être extrêmement bien entouré, ce qui est une grande source de joie et de motivation.

Enfin, Zhige, je te remercie pour ton soutien tout au long de cette période et tous ces moments de bonheur vécus avec toi. Je te souhaite également bon courage pour la suite de ta thèse, et à mon tour je ne manquerai pas de te soutenir. Et promis, je compte faire des progrès en chinois dans les semaines et mois à venir !

Sommaire

Introduction générale ii

Contexte scientifique et objectifs de la thèse iv

Structure du document de thèse vi

Chapitre 1 : Etat de l'art sur les phénomènes prépondérants influençant les retraits d'un polymère injecté 2

1.1 Procédé de moulage par injection 2

1.1.1 Principe de l'injection 2

1.1.2 Evolution du retrait volumique au cours du cycle d'injection 3

1.1.3 Effet de la pression de maintien 5

1.2 Mécanismes de solidification et d'établissement des contraintes 6

1.2.1 Refroidissement d'une plaque libre 6

1.2.2 Refroidissement d'une plaque contrainte dans un moule 7

1.3 Influence de la relaxation des contraintes à l'état solide durant le refroidissement 11

1.3.1 Effet du glissement dans le moule 11

1.3.2 Influence des conditions de refroidissement 11

1.4 Contacts thermiques entre le moule et le polymère 13

1.4.1 Mécanismes des transferts de chaleur au cours du cycle d'injection 13

1.4.2 Influence des paramètres du procédé d'injection 15

1.4.3 Modélisation de la Résistance Thermique de Contact (RTC) 15

1.5 Problématique des polymères semi-cristallins 16

1.5.1 Cristallisation à haute vitesse de refroidissement 16

1.5.2 Cristallisation induite par l'écoulement 19

1.5.3 Effet de la pression sur la cinétique de cristallisation 23

1.5.4 Effet des fibres sur la cristallisation : le phénomène de transcristallisation 23

1.5.5 Modélisation du changement de phase 24

1.6 Orientation des fibres 26

1.6.1 Mécanismes d'orientation des fibres pendant l'écoulement 27

1.6.2 Définition et modélisation de l'état d'orientation des fibres 28

1.6.3 Modélisation micromécanique 32

1.6.4 Influence des fibres sur la viscosité du composite 34

1.6.5 Fibres naturelles 35

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales 44

2.1 Le matériau d'étude et sa caractérisation 44

2.1.1 Présentation du matériau d'étude 44

2.1.2 Calorimètre différentiel à balayage (DSC) 44

2.1.3 Caractérisation Pression-volume-Température (PvT) 45
2.1.4 Mesures de densité 46
2.1.5 Dissolution de la matrice polymère 47
2.1.6 Caractérisation du comportement rhéologique 48
2.1.7 Microtomographie par rayons X 51
2.1.8 Détermination des Coefficient d'expansion thermique (CET) 51
2.1.9 Essais de traction quasi-statiques 52
2.1.10 Banc ultrasons 53
2.2 Conception du moule instrumenté WARP3D 54
2.2.1 Présentation du moule 54
2.2.2 Dimensionnement de la cavité moule 55
2.2.3 Présentation des capteurs équipant le moule 58
2.2.4 Présentation des configurations d'injection 59
2.2.5 Dispositifs de marquage pour l'évaluation des retraits dans le plan 61
2.2.6 Mesure des retraits par profilomètre 62
2.3 Utilisation d'une technique de corrélation d'images pour la mesure des retraits 62
2.3.1 Description du montage pour la prise d'images 63
2.3.2 Première étape : le traitement d'images 64
2.3.3 Seconde étape : la technique de corrélation d'images sur le logiciel CORRELI 65
Chapitre 3 : Article "*Fiber Orientation and Concentration in an Injection-Molded Ethylene-Propylene Copolymer Reinforced by Hemp*" 69
3.1 Article 69
3.2 Retour sur les principaux résultats 90
3.3 Etude complémentaire 91
3.3.1 Méthodologie de calcul des propriétés thermoélastiques d'un composite orienté, renforcé par des fibres anisotropes 92
3.3.2 Estimation des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre par la procédure en deux étapes 93
3.3.3 Limites de l'orientation expérimentale 97
Chapitre 4 : Développement d'un critère de solidification pour la simulation numérique 100
4.1 Caractérisation du comportement rhéologique 101
4.1.1 Viscosité transitoire du biocomposite 101
4.1.2 Combinaison avec rhéomètre capillaire 102
4.1.3 Modélisation du comportement rhéologique 103
4.1.4 Comparaison avec le modèle de viscosité caractérisé dans le code Moldflow 104
4.2 Développement du critère de solidification 106

4.2.1 Influence de la vitesse de refroidissement 107
4.2.2 Influence du taux de cisaillement 108
4.2.3 Influence de la pression 111
4.2.4 Modélisation du critère de solidification semi-empirique 112
4.3 Comparaison données numériques/expérimentales 115
4.3.1 Estimation du temps de solidification 115
4.3.2 Données en pression 117
Chapitre 5 : Article "*Use of a Digital Image Correlation method for Shrinkage full-field measurement in Injection Molding*" 120
5.1 Article 120
5.2 Etude complémentaire 140
5.2.1 Simulation thermique du moule 140
5.2.2 Simulations du procédé sur plaque simple et optimisation sur une pièce industrielle 145
Conclusions et perspectives de l'étude 152
Conclusions 152
Perspectives 155
Table des illustrations 157
Table des tableaux 161
Références 162

Introduction générale

Introduction générale

Le moulage par injection de pièces thermoplastiques est un procédé de mise en forme de grande productivité pour des pièces pouvant avoir des géométries très complexes ; il s'est naturellement imposé dans l'automobile [Karus and Kaup, 2002], [Holbery and Houston, 2006]. Pour pallier le faible module des polymères, des renforts discrets, et bien souvent des fibres courtes, sont mélangés en grande quantité aux polymères. L'emploi de ces composites a considérablement augmenté au cours des dernières décennies, devenant la norme dans la plupart des secteurs industriels. Au sein du marché mondial des composites, les fibres de verre sont encore largement utilisées en tant que renforts dans des applications d'ingénierie industrielle (88%). Les fibres naturelles représentent 11%, mais acquièrent une part grandissante sur ce marché. En effet, le domaine de connaissances sur les composites renforcés de fibres naturelles s'est considérablement étendu depuis les années 90 et notamment au cours de la dernière décennie, où les réglementations européennes et mondiales incitent à l'utilisation de matériaux issus de ressources naturelles et renouvelables. Ces préoccupations environnementales et économiques ont stimulé la recherche qui a démontré la compétitivité des fibres naturelles face aux fibres de verre généralement utilisées et permis leur essor dans les industries du bâtiment, du conditionnement ou du transport [Bourmaud et al., 2018]. Elles possèdent des propriétés attractives telles qu'un faible coût, une production à faible émission de CO_2, une faible densité et de bonnes caractéristiques mécaniques spécifiques. Ainsi, les fibres naturelles, telles que le chanvre, le lin, le jute ou le kénaf, apparaissent être une alternative respectueuse de l'environnement par rapport à l'utilisation des fibres synthétiques comme le verre ou le carbone dans les composites en ingénierie.

Dans cette optique, l'équipementier FAURECIA, fabricant de pièces thermoplastiques injectées de grandes dimensions à destination de l'industrie automobile, a récemment développé un polypropylène renforcé par des fibres de chanvre. En plus de respecter les réglementations environnementales actuellement en vigueur dans le secteur, qui encouragent l'utilisation de matériaux renouvelables, ce matériau permet une réduction de poids pouvant aller jusqu'à 25% par rapport au polypropylène chargé de talc, utilisé auparavant dans certaines pièces automobiles (**Figure i**). Cela procure à ce matériau biocomposite un argument non-négligeable actuellement face à la course à la réduction de consommation des véhicules. Le déploiement du biocomposite pour la fabrication de pièces intérieures automobiles, telles que des bandeaux de porte ou des structures de planche de bord et de console centrale, a débuté en 2013.

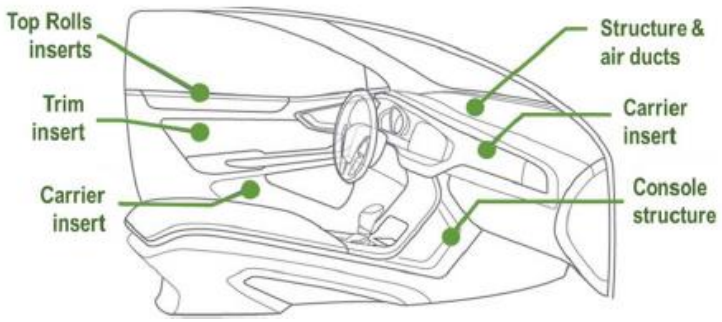


Figure i Applications du biocomposite dans l'habitacle automobile

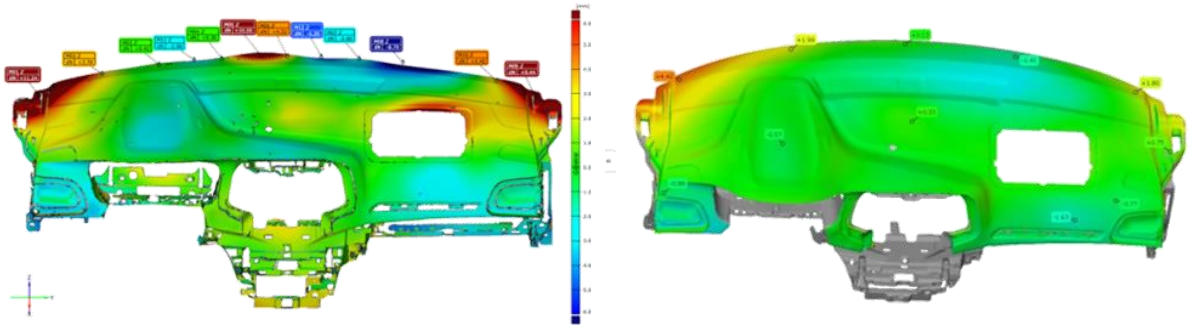
Parmi les différentes fibres naturelles existantes, le chanvre est sans doute une de celles qui possèdent les meilleures caractéristiques mécaniques (**Tableau i**). Avec leur densité faible (1,4-1,5 g/cm^3), ces fibres procurent au composite fabriqué des propriétés mécaniques spécifiques comparables aux

composites fibres de verre, ainsi que de bonnes performances d'amortissement et une meilleure capacité d'absorption d'énergie [Puech et al., 2018]. En plus des apports mécaniques, il est toujours intéressant d'utiliser des fibres naturelles si la source de production est à proximité, afin de minimiser les coûts et de favoriser les circuits courts et une industrie locale. Néanmoins, on retrouve, d'une production à une autre mais également au sein d'une même production, des propriétés morphologiques et thermomécaniques très variables. Cela rend la prédiction des caractéristiques du composite plus difficile, mais des études récentes ont permis d'établir les liens entre les caractéristiques structurales des fibres et les propriétés mécaniques résultantes du composite [Marrot et al., 2013], [Del Masto et al., 2013], [Tanguy et al., 2018]. De plus, les fibres naturelles ayant un caractère hydrophile, elles auront tendance à gonfler sous atmosphère humide, ce qui va modifier et bien souvent réduire ses propriétés mécaniques [Bouzouita, 2011]. L'emploi de ce matériau dans une structure automobile ne peut donc s'effectuer que pour des pièces non-exposées à l'environnement extérieur (non-visibles ou recouvertes).

Tableau i Propriétés mécaniques de fibres naturelles et synthétiques. D'après [Pickering et al., 2016]

Fibre	Density (g/cm^3)	Length (mm)	Failure strain (%)	Tensile strength (MPa)	Stiffness/Young's modulus (GPa)	Specific tensile strength ($MPa/g\,cm^{-3}$)	Specific Young's modulus ($GPa/g\,cm^{-3}$)
Ramie	1.5	900–1200	2.0–3.8	400–938	44–128	270–620	29–85
Flax	1.5	5–900	1.2–3.2	345–1830	27–80	230–1220	18–53
Hemp	1.5	5–55	1.6	550–1110	58–70	370–740	39–47
Jute	1.3–1.5	1.5–120	1.5–1.8	393–800	10–55	300–610	7.1–39
Harakeke	1.3	4–5	4.2–5.8	440–990	14–33	338–761	11–25
Sisal	1.3–1.5	900	2.0–2.5	507–855	9.4–28	362–610	6.7–20
Alfa	1.4	350	1.5–2.4	188–308	18–25	134–220	13–18
Cotton	1.5–1.6	10–60	3.0–10	287–800	5.5–13	190–530	3.7–8.4
Coir	1.2	20–150	15–30	131–220	4–6	110–180	3.3–5
Silk-	1.3	Continuous	15–60	100–1500	5–25	100–1500	4–20
Feather	0.9	10–30	6.9	100–203	3–10	112–226	3.3–11
Wool	1.3	38–152	13.2–35	50–315	2.3–5	38–242	1.8–3.8
E-glass	2.5	Continuous	2.5	2000–3000	70	800–1400	29

L'injection d'un matériau thermoplastique à l'état fondu à haute température dans un moule comparativement froid va entrainer des retraits et des déformations des pièces injectées [Delaunay et al., 2000a]. Le coût des moules d'injection utilisés pour les pièces de grandes dimensions étant très élevé, une étape de simulation du procédé d'injection est indispensable pour estimer les dimensions finales de ces pièces et donner des informations préliminaires sur la conception du moule et les conditions d'injection. Actuellement, les simulations utilisant les approximations d'Hele-Shaw (dites en 2D ½) sur le code Moldflow d'Autodesk® ne présentent pas une précision suffisante pour la détermination des dimensions de pièces en biocomposite injectées selon une étude menée en 2016 par FAURECIA, en collaboration avec Moldflow : les retraits et gauchissements prédits restaient assez éloignés des mesures relevées par scanner 3D sur la pièce réelle et ne permettaient pas de dimensionner le moule avec suffisamment de confiance pour les pièces de grandes dimensions (**Figure ii**). Lorsque les distorsions de la pièce après éjection deviennent conséquentes, son assemblage est rendu difficile ou n'est même plus permis. Cela occasionne de nombreuses pertes de production, notamment pour cette industrie où les cadences sont très élevées. Il apparait ainsi important de comprendre, en premier lieu, les origines de ces écarts entre les données expérimentales et les valeurs numériques prédites.



(a) (b)

Figure ii Comparaison entre (a) un scan 3D d'un tableau de bord injecté en biocomposite et (b) la prédiction des déformations en 3D sur le logiciel Moldflow®

Contexte scientifique et objectifs de la thèse

Les propriétés dimensionnelles et thermo-physiques qui conduisent aux retraits et aux déformations des pièces injectées sont très complexes à prédire et modéliser. Cela est d'autant plus vrai lorsque ces pièces sont renforcées de fibres, dont l'état d'orientation et de distribution intensifient le caractère anisotrope du comportement mécanique.

Le remplissage du moule

Pour renforcer les propriétés mécaniques des polymères injectés, des fibres sont souvent ajoutées dans le matériau. A l'état fondu, les fibres vont principalement s'orienter dans la direction de l'écoulement et dans le plan de l'écoulement [Dray et al., 2007]. Cependant, l'effet fontaine au front de matière va engendrer un écoulement élongationnel qui induit une orientation perpendiculaire des fibres à la direction de l'écoulement au cœur de la pièce. Ainsi, on peut observer un effet cœur/peau dans les pièces injectées avec en peau, une orientation des fibres principalement dans la direction de l'écoulement et à cœur, perpendiculairement à l'écoulement (**Figure iii**).

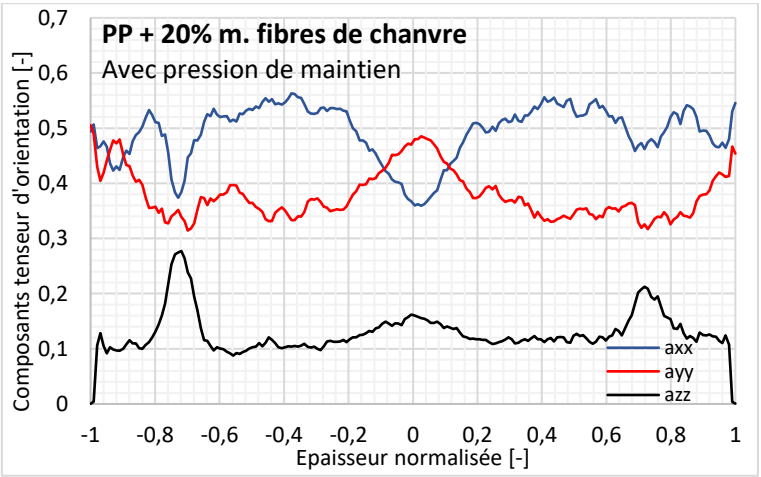


Figure iii Structure cœur/peau caractéristique de l'orientation des fibres dans une pièce injectée (a_{xx}: écoulement ; a_{yy}: transverse ; a_{zz}: épaisseur)

Pour la prédiction de l'orientation des renforts dans un écoulement, l'ensemble des modèles développés est basé sur l'équation de mouvement d'une particule ellipsoïdale immergée dans un fluide Newtonien [Jeffery, 1922]. *Folgar et Tucker* (1984) ont ensuite ajouté un terme de diffusion

pour tenir compte de l'interaction entre renforts. Ce type de modèle est implémenté dans les codes de calcul et permet notamment de prédire la variation de l'orientation des fibres dans l'épaisseur d'une pièce injectée. Néanmoins, des écarts subsistent entre les prédictions et les mesures, sans doute pour des hypothèses pas toujours pleinement vérifiées comme le comportement purement visqueux de la matrice ou la concentration en fibres, loin de la concentration diluée ou semi-diluée.

Les retraits du matériau en moulage par injection

La phase de maintien en pression, faisant suite au remplissage, génère un post-remplissage permettant de compenser le retrait volumique du polymère au refroidissement [Bushko and Stokes, 1995] et à la cristallisation [Jansen and Titomanlio, 1996]. Ce retrait volumique est identifié avec précision par des mesures dites PvT [Fulchiron et al., 2001], [Luyé et al., 2001]. Cependant, la variation de retrait volumique due à la cristallisation est directement liée au taux de cristallinité induit par les conditions de solidification, avec un fort effet cinétique. Au premier ordre, le retrait volumique dépend donc des conditions de la phase de maintien en pression. La prédiction des retraits volumiques R_v en moulage par injection demande donc de prédire avec précision la quantité de matière qui sera figée dans le moule. Cela implique :

- une bonne prédiction du comportement thermomécanique du fluide, modélisé par un comportement visqueux dans les codes aujourd'hui,
- un bon critère de solidification.

Même si le retrait volumique était bien prédit, l'anisotropie liée à l'orientation macromoléculaire, cristalline ou des fibres induit des retraits anisotropes et leur répartition doit être évaluée :

$$R_v = 1 - (1 - R_p)(1 - R_t)(1 - R_z) \approx R_p + R_t + R_z \qquad \textbf{\textit{Eq. i}}$$

où les R_i sont respectivement les retraits linéiques dans la direction parallèle à l'écoulement R_p, transverse R_t et normal au plan d'écoulement, dans l'épaisseur de la pièce R_z.

Lorsque le polymère est injecté dans une cavité à géométrie complexe, les retraits sont en général bloqués dans le moule. Des contraintes de traction s'y développent lorsque le matériau se refroidie et se solidifie ; le polymère étant à haute température, celles-ci se relaxent fortement jusqu'à l'éjection de la pièce [Giroud, 2001] et expliquent un retrait dans l'épaisseur R_z très supérieur aux retraits dans le plan. La modélisation de ce phénomène nécessite la prise en compte d'un comportement viscoélastique linéaire dans le matériau solidifié [Isayev and Hieber, 1980], [Bushko and Stokes, 1995].

Les transferts thermiques jouent un rôle considérable dans l'établissement des contraintes et des retraits et il est important de bien identifier la nature du contact entre le moule et le polymère tout au long du cycle [Le Bot, 1998], [Delaunay et al., 2000a]. Leur modélisation passe par l'ajout de résistances de contact entre le polymère et le moule qui varient suivant la phase du procédé : remplissage, maintien, refroidissement dans le moule sans pression.

Enfin, les retraits dans le plan ne sont pas uniformes du fait de l'orientation des fibres induites par l'écoulement. Bien que la prédiction de l'orientation des fibres reste un sujet difficile, les retraits dans le plan associés à l'anisotropie des fibres peuvent être mieux prédits car les propriétés thermomécaniques anisotropes sont mieux modélisées et les phénomènes de relaxation moins importants que dans les thermoplastiques non renforcés. Pour ces raisons et pour pallier la faiblesse de la modélisation des phénomènes physiques et de leurs couplages, le code Moldflow® a proposé un

recalage des prédictions de simulation en 2D ½ avec des mesures de retraits sur des plaques pour chaque matériau injecté : méthode CRIMS [Cellere et al., 2005].

Cette anisotropie des retraits linéiques et leur non-uniformité dans les pièces conduisent à des déformations tridimensionnelles, autrement dit des gauchissements qui sont la conséquence des retraits tridimensionnels anisotropes du matériau. La simulation du procédé d'injection jusqu'à la prédiction des retraits et des déformations est une modélisation multiphysique couplée, chaînée et extrêmement complexe.

D'un point de vue industriel, l'objectif de la thèse est d'améliorer la prédiction des retraits et des déformations des thermoplastiques renforcés par fibres naturelles et moulées par injection. Scientifiquement, il s'agit de mieux comprendre les physiques jouant un rôle dans le procédé, plus particulièrement celles en interaction avec les fibres naturelles et d'en améliorer la modélisation afin de mieux prédire les retraits du matériau injecté.

Expérimentalement, la stratégie adoptée est de mouler par injection le matériau développé par FAURECIA, un polypropylène renforcé par des fibres de chanvre, dans un moule qui puisse à la fois mettre en évidence l'influence des paramètres de mise en œuvre sur les retraits et permettre une comparaison aisée avec les simulations.

Structure du document de thèse

Le premier chapitre de ce manuscrit expose l'état de l'art sur les phénomènes prépondérants influençant les retraits d'un thermoplastique injecté. L'évolution du retrait volumique au cours du procédé d'injection y sera notamment abordée, avec l'influence des paramètres d'injection prépondérants et les mécanismes de solidification mis en jeu. L'effet de l'écoulement sur la cristallisation du polymère injectée ainsi que sur l'orientation des fibres est également traité dans ce chapitre. De plus, le phénomène de relaxation des contraintes au cours du refroidissement du polymère est expliqué en détail. Ce chapitre se conclut sur les caractéristiques structurelles et les propriétés physico-mécaniques des fibres naturelles, ainsi que leurs apports au sein des bio-composites.

Le second chapitre détaille les matériaux étudiés dans ces travaux de thèse ainsi que les méthodes expérimentales employées pour la caractérisation thermo-physique fine du biocomposite. En particulier, un moule spécifique de géométrie simple et instrumenté en pression, température et flux thermique a été conçu et développé. Ce moule possède une alimentation versatile et offre la possibilité d'imposer ou non des contraintes géométriques, afin d'en étudier l'influence sur les retraits. Ce moule permet d'établir un dialogue entre la simulation du procédé d'injection et les mesures du champ de retraits dans le plan d'écoulement sur l'ensemble d'une plaque par une technique de corrélation d'images (DIC), mise en place dans le cadre de cette étude. Cette technique s'appuie sur un dispositif de marquage réalisé par électroérosion en surface de l'empreinte moule.

Le troisième chapitre s'appuie sur l'article publié dans le journal ***Polymers*** en novembre 2020 et intitulé : « *Fiber Orientation and Concentration in an Injection-Molded Ethylene-Propylene Copolymer Reinforced by Hemp* ». Cet article s'intéresse à la caractérisation et à l'analyse des microstructures de pièces en biocomposite injectées, afin de comprendre les variations induites par le procédé sur les propriétés thermomécaniques. Les caractéristiques observées dans cette étude doivent être pris en compte dans les codes de simulation du procédé d'injection afin de mieux prédire les propriétés

thermomécaniques ainsi que les retraits et le gauchissement des pièces. Une étude complémentaire de l'article est ensuite réalisée avec l'utilisation du modèle micromécanique de Mori-Tanaka pour estimer les propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre à partir des propriétés du biocomposite orienté et de la matrice polypropylène pure.

Le quatrième chapitre développe le critère de solidification mise en place pour la simulation numérique. La caractérisation de la cinétique de cristallisation en injection constitue encore un verrou scientifique à l'heure actuelle, et cette difficulté s'accroit avec la présence de fibres, dont les conséquences sur la cristallisation ne sont pas encore comprises. De plus, la littérature a montré la difficulté d'effectuer le lien entre taux de cristallinité et augmentation de viscosité du polymère thermoplastique semi-cristallin. Ce modèle semi-empirique développé dans cette étude a l'avantage d'être facilement caractérisable et implémentable sur un code de calcul numérique, et permet de décrire macroscopiquement l'effet de la cristallisation sur la viscosité du polymère.

Le cinquième chapitre détaille la technique de corrélation d'images utilisée pour mesurer la variation des retraits locaux sur l'ensemble de la surface d'une plaque injectée. Cette méthodologie rapide et robuste de mesures des retraits locaux permet d'examiner les effets de différents paramètres ou conditions d'injection tels que le niveau de pression de maintien, la vitesse d'injection, les blocages géométriques et la configuration du seuil d'injection. Ce chapitre est complété d'une étude visant à confronter les mesures expérimentales de retraits par la technique de corrélation d'images aux retraits calculés par le code de calcul Moldflow. De façon progressive, la caractérisation fine du biocomposite est intégrée aux paramètres d'entrée du calcul numérique afin de voir leurs effets sur les variations locales de retraits à l'échelle d'une plaque simple, puis à l'échelle d'une pièce industrielle, présentant une géométrie tridimensionnelle plus complexe.

Chapitre 1 : Etat de l'art sur les phénomènes prépondérants influençant les retraits d'un polymère injecté

Chapitre 1 : Etat de l'art sur les phénomènes prépondérants influençant les retraits d'un polymère injecté 2

1.1 Procédé de moulage par injection 2

1.1.1 Principe de l'injection 2

1.1.2 Evolution du retrait volumique au cours du cycle d'injection 3

1.1.3 Effet de la pression de maintien 5

1.2 Mécanismes de solidification et d'établissement des contraintes 6

1.2.1 Refroidissement d'une plaque libre 6

1.2.2 Refroidissement d'une plaque contrainte dans un moule 7

1.3 Influence de la relaxation des contraintes à l'état solide durant le refroidissement 11

1.3.1 Effet du glissement dans le moule 11

1.3.2 Influence des conditions de refroidissement 11

1.4 Contacts thermiques entre le moule et le polymère 13

1.4.1 Mécanismes des transferts de chaleur au cours du cycle d'injection 13

1.4.2 Influence des paramètres du procédé d'injection 15

1.4.3 Modélisation de la Résistance Thermique de Contact (RTC) 15

1.5 Problématique des polymères semi-cristallins 16

1.5.1 Cristallisation à haute vitesse de refroidissement 16

1.5.2 Cristallisation induite par l'écoulement 19

1.5.3 Effet de la pression sur la cinétique de cristallisation 23

1.5.4 Effet des fibres sur la cristallisation : le phénomène de transcristallisation 23

1.5.5 Modélisation du changement de phase 24

1.6 Orientation des fibres 26

1.6.1 Mécanismes d'orientation des fibres pendant l'écoulement 27

1.6.2 Définition et modélisation de l'état d'orientation des fibres 28

1.6.3 Modélisation micromécanique 32

1.6.4 Influence des fibres sur la viscosité du composite 34

1.6.5 Fibres naturelles 35

Chapitre 1 : Etat de l'art sur les phénomènes prépondérants influençant les retraits d'un polymère injecté

1.1 Procédé de moulage par injection

1.1.1 Principe de l'injection

La mise en forme par injection est un procédé de production de pièces de géométrie complexe en grande série, très utilisé dans le milieu industriel. La presse à injecter est constituée d'une unité de plastification/injection et d'une unité de fermeture (**Figure 1.1**).

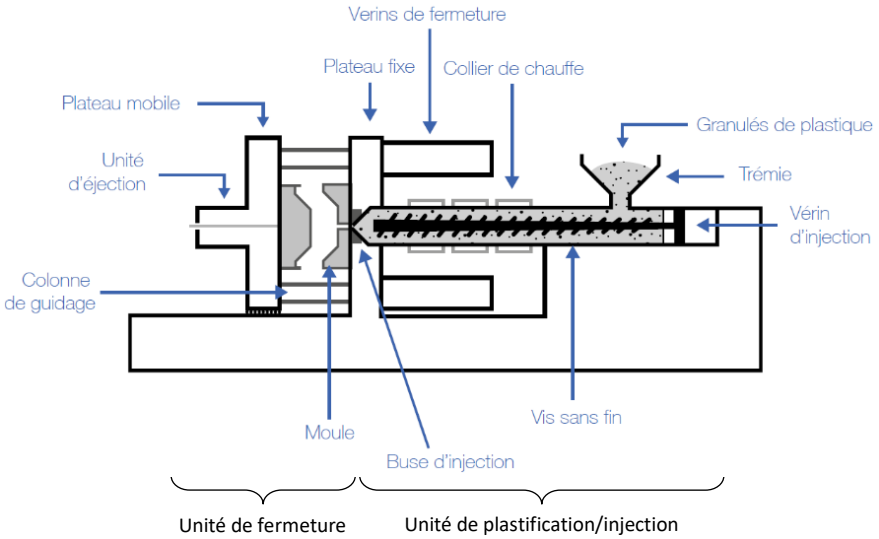


Figure 1.1 Schéma d'une presse à injecter. D'après Plastisem.fr

Qu'il s'agisse de polymères thermoplastiques amorphes, semi-cristallins ou renforcés par des charges, le principe du procédé d'injection reste identique. La matière est d'abord introduite dans la trémie sous forme de poudre ou de granulés. Elle est ensuite admise dans le dispositif vis/fourreau où elle sera fondue par effet combinés de colliers chauffants autour du fourreau et d'une dissipation de chaleur due au cisaillement par rotation de la vis : c'est la phase de plastification. Lorsque la matière est entièrement fondue et dosée, la vis, équipée d'un clapet pour empêcher le reflux de matière, est utilisée comme un piston pour injecter le matériau fondu dans la cavité du moule froid. Cette phase de remplissage est suivie d'une phase de compactage/maintien lorsque la cavité est remplie, qui consiste en l'application d'une pression supplémentaire jusqu'au figeage de la matière. L'intérêt de cette phase est d'injecter un supplément de matière pour compenser le retrait volumique du matériau lors de son refroidissement dans la cavité. Le refroidissement de la pièce se poursuit dans le moule jusqu'à atteindre une rigidité mécanique suffisante pour être éjectée du moule [Kennedy, 2008]. La durée de ce refroidissement est au premier ordre fonction du carré de l'épaisseur maximale de la pièce et se situe entre quelques secondes et dizaines de secondes [Agassant et al., 1996]. Une fois éjectée, la pièce achève son refroidissement à l'air libre.

La compréhension de chaque étape du procédé d'injection permet de faire le bilan des divers phénomènes physiques qui accompagnent les transformations que subit la matière depuis la trémie jusqu'à la solidification de la pièce. Ces phénomènes physiques peuvent être modélisés en reliant l'évolution dans le temps et/ou dans l'espace des propriétés thermiques et physico-chimiques du matériau. La suite de cette partie est consacrée au retrait volumique d'une pièce moulée par injection et à la description plus détaillée des différentes étapes du procédé d'injection.

1.1.2 Evolution du retrait volumique au cours du cycle d'injection

Le retrait désigne la contraction dimensionnelle d'une pièce pendant et après le procédé de mise en forme, jusqu'au refroidissement complet de la pièce, par rapport à l'empreinte du moule. Pour comprendre ce phénomène, il est intéressant de suivre les différentes étapes du cycle d'injection sur un diagramme PvT (pression – volume – température), représentant l'évolution du volume spécifique du polymère en fonction de la pression imposée et de la température (**Figure 1.2**) [Fulchiron et al., 2001], [Luyé et al., 2001]. L'intérêt de ce suivi est d'identifier l'histoire thermomécanique subie par le polymère injecté, dont résulte la microstructure et le dimensionnel final de la pièce.

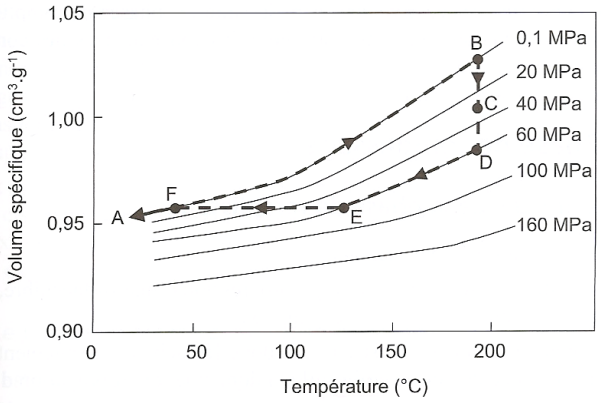


Figure 1.2 Représentation d'un cycle d'injection simplifié sur un diagramme PvT d'un amorphe. D'après [Agassant et al., 1996]

Sur ce diagramme, on distingue au cours d'un cycle d'injection, de façon schématique, les étapes suivantes :

- Fusion, trajet **AB** : au sein du fourreau de la presse, la pression est relativement faible et est proche de la pression atmosphérique.
- Remplissage, trajet **BC** : l'étape est courte et correspond à une montée très rapide de la pression tout en considérant la température constante.
- Compactage, trajet **CD** : il s'agit d'un rééquilibrage rapide des pressions régnant dans la cavité, toujours considérée à température constante.
- Maintien, trajet **DE** : la pression ne décroit que très légèrement au cours de cette phase jusqu'au figeage en amont du seuil d'injection ; la température décroît.
- Refroidissement, trajet **EF** : considéré comme isochore, le polymère occupe tout l'espace de la cavité, considérée parfaitement rigide. Le point F correspond au décollement du polymère des parois du moule, modifiant par conséquent le transfert thermique.

Le retrait volumique R_v correspond à la variation relative de volume ou de volume spécifique entre celui de la cavité v_E et celui de la pièce v_P :

$$R_V = \frac{\Delta v}{v_E} = \frac{v_E - v_P}{v_E} \qquad \textit{Eq. 1.1}$$

Sur le diagramme PvT (**Figure 1.2**), la différence de volume spécifique entre le point initial A et le point final F donne le retrait volumique final. Sans application d'une phase de maintien en pression, correspondant à un remplissage seul de la cavité moule, le retrait volumique serait beaucoup plus important et correspondrait à la différence relative de volume entre le point A et le point B en fin de remplissage. On voit donc ici l'intérêt de la phase de compactage/maintien qui engendre un post-remplissage. Cette phase peut permettre un rééquilibrage de la pression entre le seuil et le fond de

l'empreinte lorsque le polymère commence à se rétracter au sein de la cavité, et ainsi de compenser le retrait volumique et d'optimiser les dimensions de la pièce finale. Il en ressort que le paramètre le plus important pour le contrôle des retraits d'une pièce injectée est la phase de maintien en pression.

Le retrait volumique d'un polymère injecté peut donc être directement déterminé à partir de données PvT à condition de connaître précisément la quantité de polymère dans la cavité. La **Figure 1.3** présente un diagramme PvT d'un polypropylène (polymère semi-cristallin). Le retrait volumique de cette famille de polymère à l'issue du cycle d'injection est bien plus important que dans le cas des polymères amorphes (**Figure 1.2**). En effet, sur le diagramme ci-dessous, deux types de retrait sont identifiables : le retrait thermique qui correspond à la contraction du matériau et de ses chaînes moléculaires au refroidissement, et le retrait de cristallisation engendré par un agencement ordonné des chaînes moléculaires. Ce dernier retrait se manifeste par une chute importante du volume spécifique du polypropylène sur une plage de température de 20-30°C (**Figure 1.3**). Du fait de ce retrait de cristallisation, le retrait volumique d'un polymère semi-cristallin est plus élevé que celui d'un amorphe pour des paramètres d'injection identiques.

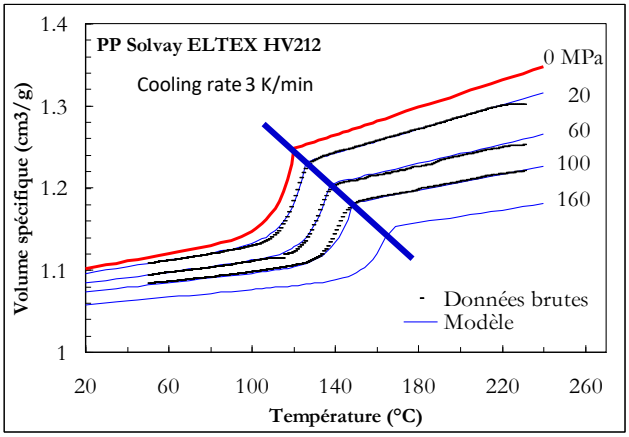


Figure 1.3 Diagramme PvT du polypropylène en refroidissement isobare, à différents niveaux de pression. D'après [Cours Master MAGIS, 2015]

Le retrait volumique R_v se répartit selon les trois directions de l'espace et les directions suivantes sont privilégiées tout au long de ces travaux :

- R_p, retrait parallèle à la direction d'écoulement ($\vec{x}$).
- R_t, retrait normal à la direction d'écoulement, dans la direction transverse ($\vec{y}$).
- R_z, retrait dans l'épaisseur de la plaque ($\vec{z}$).

En adoptant les notations issues de la **Figure 1.4**, on a les retraits linéiques et la relation suivante :

$$R_v = 1 - (1 - R_p)(1 - R_t)(1 - R_z) \qquad \textit{Eq. 1.2}$$

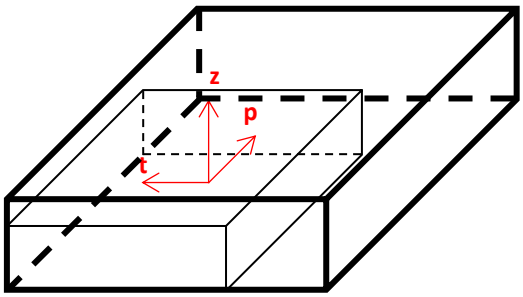


Figure 1.4 Retrait volumique d'une plaque

1.1.3 Effet de la pression de maintien

Les paramètres de mise en œuvre influencent grandement les retraits et la déformation résultante de la pièce. Comme observé précédemment, la pression de maintien est le paramètre d'injection le plus influent sur le retrait volumique du matériau, suivi par la température d'injection [Jansen et al., 1998a], [Jansen et al., 1998b]. L'augmentation de la pression de maintien réduit de façon assez linéaire les retraits à l'issue de l'injection. Le maintien permet en effet l'ajout d'une quantité de matière supplémentaire dans la cavité, cet ajout compensant la diminution du volume spécifique durant le refroidissement du polymère (**Figure 1.2**, trajet **DE**). Plus la pression de maintien est élevée, plus la quantité de matière dans l'empreinte sera importante et le retrait compensé. Plus précisément, *Bushko et Stokes* (1995) ont montré que la pression de maintien diminuait le retrait dans le plan d'injection et surtout dans l'épaisseur.

Cependant, l'application de pression au cours du compactage entraîne l'apparition d'un gradient de pression dans l'empreinte du moule dû aux pertes de charges. Les conditions de post-remplissage dépendent de la longueur d'écoulement avec la solidification du matériau sous différentes conditions de pression, créant des retraits non-uniformes dans les pièces ainsi que des contraintes résiduelles si la géométrie est complexe. Ces retraits non-uniformes sont en partie à l'origine des déformations et des gauchissements de la pièce. L'application d'une pression de maintien élevée puis rapidement décroissante permet de minimiser ce gradient de pression dans l'empreinte et ainsi mieux uniformiser les retraits [Leo and Cuvelliez, 1996]. Les auteurs ont notamment pu remarquer que la distribution d'épaisseur le long de la plaque injectée, qui donne une évaluation de l'efficacité locale du compactage, était bien plus homogène que dans le cas d'une pression de maintien constante.

Le paramètre le plus influent sur le retrait des pièces injectées est donc le niveau de pression de maintien. Néanmoins, sous des pressions très élevées, une déflection de la cavité du moule peut se produire et influencer les propriétés dimensionnelles. En effet, une déformation élastique du moule au cours du procédé implique une modification de l'historique de pression et du retrait volumique par l'injection d'un surplus de matière. Les modèles classiques, considérant un moule très rigide, ne permettent plus de prédire les valeurs de retraits. *Baaijens* (1991) fut l'un des premiers auteurs à considérer l'effet de l'élasticité du moule en ajoutant un terme à l'équation de pression. Cette approche considère une déformation du moule uniforme alors que celle-ci n'est significative que dans les zones où les gradients de pression sont très élevés, notamment près du seuil d'injection. Par la suite, *Leo et Cuvelliez* (1996) ont démontré que les écarts de pression lors de la simulation de la phase de maintien/refroidissement pouvaient être induits par une déformation élastique du moule. La chute de pression dans l'empreinte lors du refroidissement est un facteur essentiel pour la prédiction du retrait et du gauchissement. D'autres études ont montré l'influence de la déflection du moule sur les prédictions de pression dans la cavité et sur les propriétés dimensionnelles [Delaunay et al., 2000b], [Pantani et al., 2001], [Costa, 2014].

1.2 Mécanismes de solidification et d'établissement des contraintes

Les pièces produites par le procédé de moulage par injection se déforment à la sortie du moule, lors de la phase d'éjection. Ces déformations sont la conséquence des contraintes qui se sont établies au cours du procédé et possèdent deux origines [Jansen, 1994] :

- Les contraintes induites par l'écoulement qui sont issues de l'orientation des molécules du polymère dans la direction des plans cisaillés, dont une partie ne peut pas se relaxer et reste figée après la solidification.
- Les contraintes thermomécaniques qui sont causées à la fois par les différences de contraction thermique durant la solidification et par la pression appliquée lors du cycle d'injection, et notamment la pression existante au moment de la solidification du polymère.

Il est important de noter que les contraintes induites par l'écoulement induisent une anisotropie et une hétérogénéité des propriétés thermomécaniques du polymère à l'état solide [Struik, 1990]. Néanmoins, dans le cas du procédé d'injection, ces contraintes sont d'un ordre de grandeur inférieur aux contraintes thermiques et à celles induites par la pression [Baaijens, 1991]. Ainsi, les contraintes induites par l'écoulement sont négligées dans la majorité des calculs de contraintes, qui concernent en général dans les études évoquées des polymères amorphes [Baaijens, 1991], [Bushko and Stokes, 1995], [Kabanemi et al., 1998], [Chen et al., 2000]. Dans cette partie, les principaux mécanismes de solidification qui conduisent à l'établissement de ces contraintes vont être décrits en considérant des cas simplifiés de refroidissement.

1.2.1 Refroidissement d'une plaque libre

Considérons tout d'abord le cas du retrait d'une plaque en trempe libre, sans entrave de parois métalliques, qui est assez proche de ce que subit un polymère en sortie d'une filière d'extrusion sans étirage. Supposons que le polymère se comporte comme un solide purement élastique en-dessous d'une température de solidification T_s, et comme un liquide purement visqueux au-dessus de T_s, qui ne gêne pas le retrait de la partie solide. Au cours du refroidissement, un gradient de température apparait dans l'épaisseur et le front de solidification progresse au sein du composant jusqu'à ce que sa température atteigne la température ambiante T_f.

Au début du refroidissement, les premières couches se solidifient rapidement en surface et sont libres d'effectuer leur retrait thermique. Les couches de polymère situées à cœur vont se solidifier plus tard et seront soumises à la même déformation. Néanmoins, leur retrait sera bloqué par les couches externes du composant, ayant déjà subi le retrait. Des contraintes de compression seront donc présentes dans les couches à cœur, alors que les couches externes se retrouveront dans un état de traction. A partir d'une loi thermoélastique, *Struik* (1978) a calculé le profil de contrainte dans l'épaisseur en refroidissement (**Figure 1.5**). Les valeurs de contrainte s'établissant dans l'épaisseur de la pièce dépendent du différentiel de température entre le début de solidification et la température ambiante, ainsi que du coefficient d'expansion thermique linéaire α.

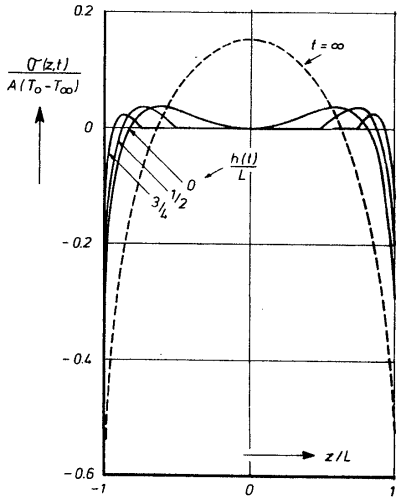


Figure 1.5 Profil de contrainte dans l'épaisseur en refroidissement, à la fin du remplissage (t=∞) et en cours de refroidissement. D'après [Struik, 1978]

Ce cas de figure ne présente que les contraintes induites par le retrait thermique. Cette problématique simple de plaque libre se refroidissant permet de bien comprendre l'effet d'une solidification dans l'épaisseur décalée dans le temps, mais reste éloignée de ce qui est rencontré en injection. D'une part, les parois du moule vont permettre de bloquer ce retrait. D'autre part, la pression appliquée au cours du procédé va compenser le retrait volumique et modifier l'établissement des contraintes.

1.2.2 Refroidissement d'une plaque contrainte dans un moule

1.2.2.1 Sans pression de maintien

La pièce est maintenant considérée dans un moule lors de l'opération. Le contact moule/polymère est considéré collant, c'est-à-dire que tant que la pièce est dans le moule, aucun retrait dans le plan ne peut s'effectuer au cours du refroidissement. Le comportement du polymère à l'état solide est toujours supposé purement élastique. En se refroidissant, la pièce se retrouve alors dans un état de traction dans le plan durant le refroidissement dans le moule. A partir de cet état, trois cas de figure se présentent :

1) L'éjection a lieu lorsque l'ensemble de la pièce a atteint la température ambiante (régulation du moule à température ambiante et temps de refroidissement très long). Le retrait s'effectue de façon homogène juste après l'éjection, et la pièce ne sera le siège d'aucune contrainte résiduelle [Agassant et al., 1996].

2) L'éjection a lieu avant que la pièce n'atteigne la température ambiante, mais après qu'elle soit solidifiée sur toute son épaisseur. L'ensemble de la pièce est en traction mais les couches externes ont subi un refroidissement plus important que les couches à cœur, et présentent donc un état de traction plus élevé. A l'éjection, un retrait moyen s'opère et des contraintes non-nulles subsistent dans chaque couche. Lorsque l'ensemble de la pièce atteint la température ambiante, chaque couche aura subi le même retrait total et la pièce ne présentera plus aucune contrainte.

3) L'éjection a lieu alors que le polymère n'est pas solidifié dans toute son épaisseur. Les couches solides, situées en peau sont en traction avant l'éjection. Après cette étape, ces couches vont

pouvoir effectuer leur retrait librement et les contraintes disparaissent. Les couches refroidissent ensuite jusqu'à la température ambiante, avec un retrait des couches à cœur plus importants que les couches externes, la température au moment de l'éjection y étant plus élevée. Les couches restent solidaires et on retrouve un état de traction/compression comparable au cas du refroidissement libre.

Pour les cas 1 et 2, le retrait linéique équivaut à :

$$R_l = \alpha_l(T_s - T_f) \qquad \textit{Eq. 1.3}$$

où α_l est le coefficient d'expansion thermique linéaire.

Ce cas de figure est toutefois à tempérer. En effet, l'hypothèse de contact collant entre le moule et le polymère est sans doute vérifiée lorsqu'une forte pression de maintien est appliquée. Lorsque la pression dans la cavité diminue, s'il n'existe pas de blocage géométrique au sein de la cavité (seuil, nervure, courbure, …), un glissement dans le moule peut intervenir, voire un décollement en certains endroits. Ces blocages géométriques réduisent les retraits dans le plan d'injection de la pièce, augmentant nécessairement les retraits dans l'épaisseur. De plus, le champ de température initial n'est jamais parfaitement homogène, que cela soit dans l'épaisseur ou dans les autres dimensions. Le profil de contrainte au refroidissement sera donc plus complexe qu'un état de traction/compression, symétrique dans l'épaisseur.

Pour les polymères semi-cristallins, la température de cristallisation, qui dépend de la vitesse de refroidissement, va influencer l'établissement des contraintes lors de la solidification. Ainsi, en paroi, la vitesse de refroidissement est très élevée. La température de cristallisation y sera donc très basse et le retrait faible (voir **Eq. 1.3**). En supposant ce retrait toujours bloqué par le moule dans la première étape de refroidissement, la mise sous contrainte, en traction, sera faible. A cœur, en revanche, le refroidissement est beaucoup plus lent et la température de cristallisation sera élevée, proche de la température d'équilibre thermodynamique. Par conséquent, le retrait est plus élevé, tout comme la mise sous contrainte. Après éjection et rééquilibrage, le cœur sera en traction et la peau en compression (**Figure 1.6**).

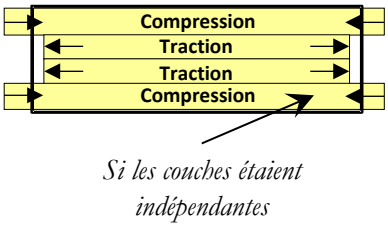


Figure 1.6 Etat de contrainte compression-traction-compression en refroidissement pour un polymère semi-cristallin ou par effet de la relaxation des contraintes

Dans les cas de figure présentés ci-dessus, nous avons considéré que le comportement du matériau était élastique en dessous d'une température T_s, ce qui signifie que le module d'élasticité et le coefficient de dilatation linéique α_l restent constants. En réalité, le polymère solide a un comportement viscoélastique. Les couches de polymères se solidifient à différents instants et leur histoire thermomécanique est différente. Il en résulte que la relaxation des contraintes intervient de façon hétérogène dans la pièce injectée. Si, dans un premier temps, la couche à cœur est à l'état liquide alors que les couches en surface sont solides, les contraintes de traction dans ces dernières couches, dues au retrait bloqué par le moule, vont débuter leur relaxation. Lorsque la couche à cœur

se solidifie, la relaxation des contraintes est moindre. A l'éjection de la pièce, un retour élastique se produit et un état de compression-traction-compression apparait comme dans le cas précédent pour les polymères semi-cristallins ou pour une plaque libre (voir paragraphe *1.2.1*).

1.2.2.2 Avec pression de maintien

L'application d'une pression de maintien, faisant suite au remplissage de la cavité, permet l'ajout d'une quantité de matière supplémentaire, compensant en partie le retrait volumique du polymère au refroidissement. De ce fait, durant un cycle d'injection, les couches du polymère se solidifient à différents niveaux de pression. Cette pression figée au moment de la solidification du polymère permet de compenser le retrait thermique à l'éjection de la pièce. Plusieurs auteurs ont décrit le mécanisme d'établissement des contraintes par la pression figée à la solidification [Mills, 1983], [Titomanlio et al., 1987], [Jansen, 1994].

Les couches en peau se solidifient pendant le remplissage notamment au front de matière, avec une pression très faible, comme celles à cœur. En revanche, les couches situées sous la peau et se solidifient pendant le compactage à des pressions élevées et vont subir un retrait lors du retour à la pression atmosphérique. Néanmoins, les couches étant solidaires (**Figure 1.7**), ce retrait va être limitée par les couches externes et celles à cœur. On va retrouver ainsi un état de compression dans les couches sous la peau et à cœur, et de la traction dans les couches externes En considérant une plaque plane constituée de six couches, nous aurions l'état de contrainte suivant :

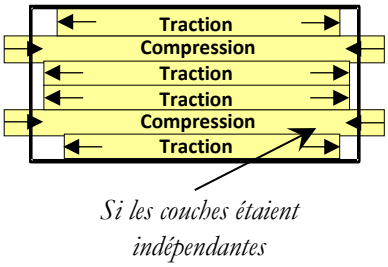


Figure 1.7 Action de la pression figée sur la géométrie avec l'expansion moyenne (trait gras) et l'état de contrainte dans chaque couche

A l'éjection, un profil de contrainte spécifique dans l'épaisseur de la pièce s'établit. En supposant toujours un comportement purement élastique de la phase solide, le retrait linéaire subit par la pièce au moment de l'éjection est donné par [Jansen and Titomanlio, 1996] :

$$R_l = \alpha_l\left(T_s - T_f\right) - \chi_l \overline{P_s} \qquad \textbf{Eq. 1.4}$$

où χ_l est le coefficient de compressibilité linéaire du polymère et $\overline{P_s}$ la pression moyenne de solidification dans l'épaisseur de la pièce.

On peut ainsi remarquer que pour un polymère thermoplastique amorphe, présentant un retrait thermique relativement faible, l'application d'une pression de maintien élevée peut engendrer un retrait négatif, soit une extension. Il en résulte des pièces pouvant rester bloquer dans la cavité moule à l'éjection.

L'étude du retrait local consiste en une analyse discrétisée sur l'épaisseur de la déformation due aux retraits thermomécaniques des couches du polymère. Ainsi, le profil des contraintes résiduelles d'une pièce injectée est une superposition du profil des contraintes thermomécaniques et du profil des

contraintes générées par l'écoulement, dont la prédiction requiert plus généralement l'application d'un comportement viscoélastique [Isayev and Crouthamel, 1984].

1.2.2.3 La relaxation des contraintes au refroidissement

Les hautes températures durant le refroidissement vont induire une relaxation des contraintes thermoélastiques. Sachant, que les déformations restent faibles, la modélisation du phénomène de relaxation de contraintes nécessite la prise en compte d'un comportement viscoélastique linéaire dans le matériau solidifié [Isayev and Hieber, 1980], [Bushko and Stokes, 1995]. A l'issue de la phase de refroidissement, il sera alors possible de déterminer les contraintes résiduelles résultantes, qui dépendent de la thermique, des propriétés rhéologiques et de relaxation du polymère, et des conditions d'injection.

Cependant, un calcul élastique, négligeant les effets de relaxation de contraintes au refroidissement, peut aboutir à une distribution des contraintes dans l'épaisseur similaire au calcul viscoélastique (**Figure 1.8**) [Douven, 1991], [Jansen and Titomanlio, 1996]. En effet, les temps de relaxation augmentant exponentiellement avec la baisse de température, les effets de relaxation sont rapidement freinés notamment dans le cas où les vitesses de refroidissement mises en jeu sont très importantes ou dans le cas de matériaux renforcés. Pour le comportement viscoélastique, il en résulte un profil de contrainte légèrement plus aplati à cœur du fait de la relaxation partielle des contraintes thermomécaniques (**Figure 1.8**).

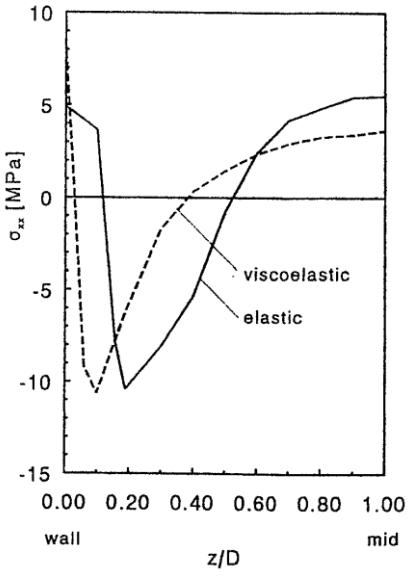


Figure 1.8 Comparaison entre un profil de contrainte dans l'épaisseur prédit par un calcul élastique (trait continu) et par un calcul viscoélastique (trait en pointillés) pour le procédé d'injection. D'après [Jansen and Titomanlio, 1996]

Ainsi, si le temps de refroidissement est très court devant le temps de relaxation caractéristique du matériau, un modèle thermoélastique, plus simple à implémenter, peut être utilisé pour décrire les contraintes induites thermiquement et par la pression figée [Struik, 1990], [Jansen, 1994], [Zoetelief et al., 1996]. Néanmoins, ce cas de figure ne se présente que rarement pour le procédé d'injection, la pièce devant être suffisamment rigide avant d'être éjectée. Le relâchement des contraintes à l'éjection provoque un retrait instantané anisotrope et non-uniforme de l'ensemble de la pièce, menant à une déformation hors-plan de la géométrie de la pièce, appelée gauchissement [Kennedy, 2008].

A noter que le niveau de pression de maintien appliqué va également influencer l'établissement des contraintes résiduelles. En effet, plus cette pression est élevée au cours du cycle, plus la pression figée au moment de la solidification va varier au sein de l'épaisseur. Ces gradients de contraintes très élevés vont en partie se relaxer au moment du démoulage, mais les contraintes résiduelles subsistantes seront bien plus élevées [Agassant et al., 1996]. Ces contraintes peuvent se relaxer facilement si la phase amorphe est à l'état caoutchoutique ou si la pièce est chauffée proche de la température de transition vitreuse T_g.

1.3 Influence de la relaxation des contraintes à l'état solide durant le refroidissement

1.3.1 Effet du glissement dans le moule

A l'issue du remplissage de la cavité, le polymère va entamer son retrait volumique lors du refroidissement du moule. Lorsque la pression dans la cavité devient insuffisante et s'il n'existe pas de blocage géométrique au sein de la cavité (seuil d'injection, inserts, nervures, coins…), un retrait dans le plan d'injection se produit et un glissement du polymère s'opère dans la cavité, limitant donc le niveau de contrainte et par conséquent leur relaxation. Le retrait dans le plan s'effectuera alors plus librement. En revanche, si la géométrie du moule permet un blocage géométrique, ce qui est en général le cas pour les pièces industrielles avec des géométries complexes, des contraintes de traction élevées vont s'établir et se relaxer dans le moule, en réduisant ainsi les retraits dans le plan à l'éjection et en augmentant celui dans l'épaisseur.

La rugosité du moule peut également limiter en partie les retraits de la pièce dans le moule, notamment pour des polymères à plus faible viscosité à l'état fondu. Ces polymères vont pouvoir pénétrer dans les interstices présents aux surfaces rugueuses du moule au moment du remplissage, ce qui constituera un blocage dans le plan d'écoulement lorsque les phénomènes de retrait débuteront. Néanmoins, ces surfaces plus rugueuses peuvent impacter le remplissage de la cavité, provoquant une résistance à l'écoulement plus important notamment en micro-injection [Zhang et al., 2008], ainsi que dégrader les transferts thermiques au cours du refroidissement, comme nous le constaterons dans la partie suivante.

1.3.2 Influence des conditions de refroidissement

La phase de refroidissement a une importance du premier ordre sur les retraits et les déformations hors-plan résultantes. En effet, c'est au cours de cette phase que les contraintes vont s'établir, puis se relaxer. La régulation en température du moule est donc un paramètre à ne pas sous-estimer. Ainsi, une température moule élevée engendrera des contraintes thermomécaniques faibles, associées à une relaxation plus rapide. Cette température élevée possède également l'avantage de réduire la pression d'injection nécessaire pour le remplissage, ainsi que la force de verrouillage de la presse. Néanmoins, le temps de refroidissement long induit par la température moule élevée réduit la productivité et accroit les coûts de fabrication. Par conséquent, les fabricants ont généralement recours à des températures moule basses, qui engendrent des contraintes thermomécaniques plus élevées, qui n'ont que très peu de temps pour se relaxer, car les temps de relaxation augmentent de façon exponentielle avec la baisse de température. Lorsque cette température descend rapidement sous la température de transition vitreuse du polymère, le processus de relaxation est arrêté de

manière brusque. Néanmoins, pour certains polymères semi-cristallins à cristallisation lente, une vitesse de refroidissement élevée diminue le taux de cristallinité, et par conséquent, le retrait volumique. Finalement, la température moule gouverne l'établissement des contraintes au sein de la pièce et la vitesse de relaxation, mais son choix impacte surtout le rendement de fabrication.

Autre paramètre influençant de manière prépondérante les retraits de pièces injectées : le temps de refroidissement. Ce temps varie au premier ordre avec le carré de l'épaisseur de la pièce injectée. Néanmoins, l'augmentation du temps de refroidissement va permettre une relaxation des contraintes plus importante au sein du moule. Cette relaxation des contraintes va diminuer les retraits dans le plan d'injection lors du démoulage, notamment si la pièce est bloquée par la géométrie du moule. En contrepartie, les retraits dans l'épaisseur seront plus conséquents (**Eq. 1.2**).

Cependant, *Jansen et Titomanlio* (1996) ont montré que pour un temps de refroidissement court pour lequel le cœur de la pièce n'est pas solidifié, la pièce éjectée prématurément présentait une grande discontinuité des contraintes résiduelles dans l'épaisseur (**Figure 1.9**). Cette discontinuité présente un risque de rupture précoce de la pièce lors de sollicitations.

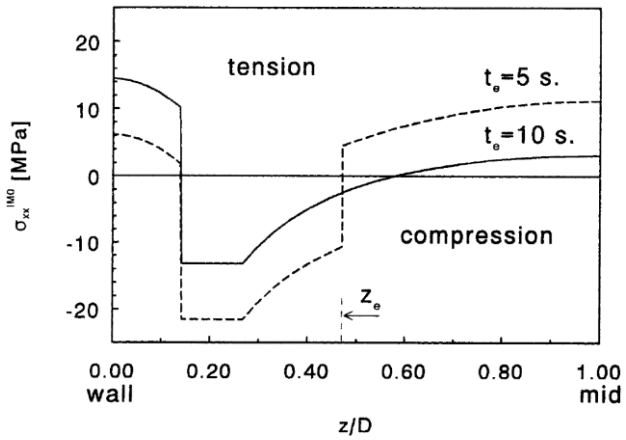


Figure 1.9 Exemples de distribution de contraintes résiduelles dans une pièce injectée, bloquée dans le moule. Ligne continue : éjection après 10 s ; ligne en pointillés : éjection après 5 s. D'après [Jansen and Titomanlio, 1996]

1.3.2.1 Problème de dissymétrie thermique du moule

Il convient d'être vigilent lors de la conception du moule pour la disposition des canaux de refroidissement. Ces canaux peuvent influencer significativement le retrait local et, si mal disposés, créer une dissymétrie thermique, engendrant des déformations hors-plan supplémentaires [Mamat et al., 1995], [Hopmann et al., 2018]. En effet, l'équilibre de température entre les parties fixe et mobile du moule est nécessaire pour empêcher des déformations hors-plan non-souhaitées. Si un tel écart de température existe entre deux parois du moule, la pièce plane aura tendance à se courber du côté de la surface en contact avec la partie chaude. En effet, au démoulage, la température de la pièce côté froid sera plus faible, impliquant un retrait thermique faible lors du retour à la température ambiante. Du côté chaud, le retrait sera plus important mais sera contraint par la couche en contact avec le côté froid du moule, à faible retrait. Cela conduit à une courbure de la plaque vers le côté refroidi plus lentement et une dissymétrie des contraintes dans l'épaisseur (i.e. compression dans la couche en contact avec la partie froide du moule et traction dans la couche en contact avec la partie chaude) (**Figure 1.10**). Par l'intermédiaire d'un calcul thermoélastique, *Jansen* (1994) a montré que la courbure d'une pièce plane pièce due à un refroidissement asymétrique variait linéairement avec la différence de température entre les deux parois du moule.

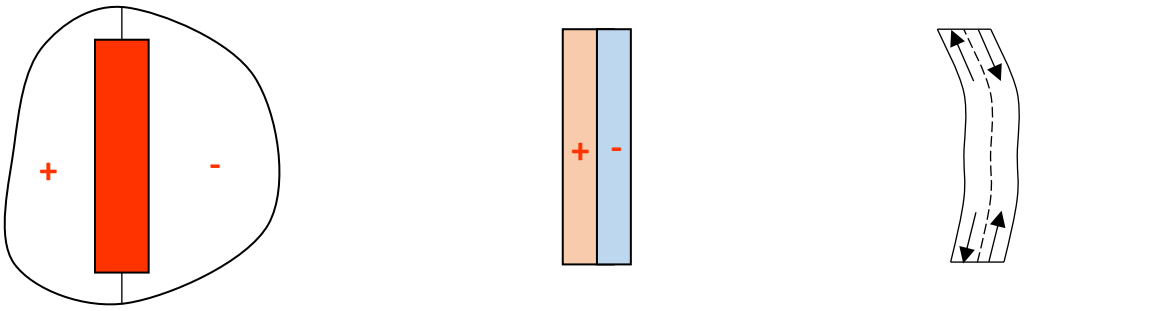


Figure 1.10 Déformation hors-plan d'une plaque plane due à une dissymétrie thermique dans le moule

De plus, comme évoqué précédemment, le blocage du retrait dans le plan dû à la géométrie du moule entraîne une augmentation du retrait dans l'épaisseur. Cette augmentation du retrait aura pour conséquence le décollement prématuré du polymère de la paroi du moule. A l'instant du décollement, de l'air va s'engouffrer entre le polymère et le moule, dégradant les échanges thermiques et pouvant amener à une dissymétrie thermique. L'évolution des échanges thermiques au cours du cycle d'injection fait l'objet de la suite de ce chapitre.

1.3.2.2 Effet coin

Le phénomène de dissymétrie des échanges thermiques et les effets de la pression de maintien ont souvent été avancés pour expliquer les déformations créées dans les angles des pièces injectées, de type "as de carreau" [Jansen et al., 1998a]. En effet, la chaleur y est plus difficile à extraire que sur le reste de la pièce et la pression de maintien n'a en général que très peu d'effet dans ces zones. Cependant, au sein du moule, les angles de pièce sont également des emplacements favorables aux retraits anisotropes, qui mènent à la déformation des angles de la pièce. Ce phénomène est appelé "spring forward effect" [Ammar et al., 2003]. Pour une pièce thermoplastique injectée, plus de 50 % du retrait volumique global se fait dans l'épaisseur. Ce retrait non-homogène s'explique par l'adhérence du polymère aux parois du moule et la géométrie de la pièce, qui réduisent les retraits linéiques de la pièce par rapport au retrait dans l'épaisseur. Cette hétérogénéité des retraits est la principale cause de la déformation de l'angle dans le coin pour les matériaux thermoplastiques injectées et conduit l'angle à se fermer. Selon *Bakharev et al.* (2005), la prise en compte de l'effet de bord pour les prédictions de gauchissement n'est en revanche pas essentielle en simulation 3D.

1.4 Contacts thermiques entre le moule et le polymère

1.4.1 Mécanismes des transferts de chaleur au cours du cycle d'injection

Pendant l'étape de remplissage, les transferts de chaleur à l'interface entre le polymère fondu et le moule sont importants compte-tenu de la grande différence de température. Néanmoins, ces transferts sont ralentis par un contact imparfait du fait de la rugosité de la surface du moule en contact. Le contact ne s'effectue donc qu'en certaines zones de surface, le reste étant composé de lacunes interstitielles remplies par un gaz, généralement de l'air, mauvais conducteur de chaleur. Ce phénomène physique est appelé Résistance Thermique de Contact (RTC), définissant la résistance aux flux de chaleur passant à travers l'interface de deux milieux en contact imparfait. En effet, lors du passage de l'interface moule/polymère, la chaleur a la possibilité d'emprunter deux modes de transfert thermique. Le premier est la conduction par les contacts directs entre le moule et le

polymère, très efficace. Le second est la conduction par le milieu interstitiel, bien moins efficace du fait de la faible conductivité thermique du gaz. Le transfert thermique s'effectue préférentiellement dans les zones de contact direct. Il existe ainsi un phénomène de constriction des lignes de flux de plus en plus important lorsque les zones sont restreintes, provoquant ainsi une augmentation de la résistance du milieu (**Figure 1.11**b) [Le Bot, 1998], [Boyard et al., 2018].

Au cours d'un cycle d'injection, la RTC n'est pas constante à cause de l'évolution des températures, de la pression et de la cristallisation du polymère. Sa détermination n'est pas évidente, la difficulté résidant dans la connaissance de la température de surface du polymère. La RTC peut néanmoins être obtenue par méthode inverse ou encore par des mesures de flux et de températures associées à un modèle numérique [Le Bot, 1998], [Delaunay et al., 2000a], [Bendada et al., 2004], [Le Goff et al., 2005]. Dans leur étude, *Boyard et al.* (2018) ont caractérisé l'évolution de la RTC au cours du contact piston/polymère fondu. Lors du refroidissement du polymère semi-cristallin, l'évolution de la RTC est induite par la compétition entre deux phénomènes :

- L'augmentation de la conductivité thermique avec une cristallisation locale (**Figure 1.11**b), qui tend à diminuer la RTC.
- Le retrait thermique et de cristallisation qui augmentent le volume d'air piégé dans les interstices, jusqu'au décollement de la pièce.

Ce dernier phénomène est prépondérant et a pour conséquence d'augmenter la résistance de contact en fin de cycle (**Figure 1.11**a).

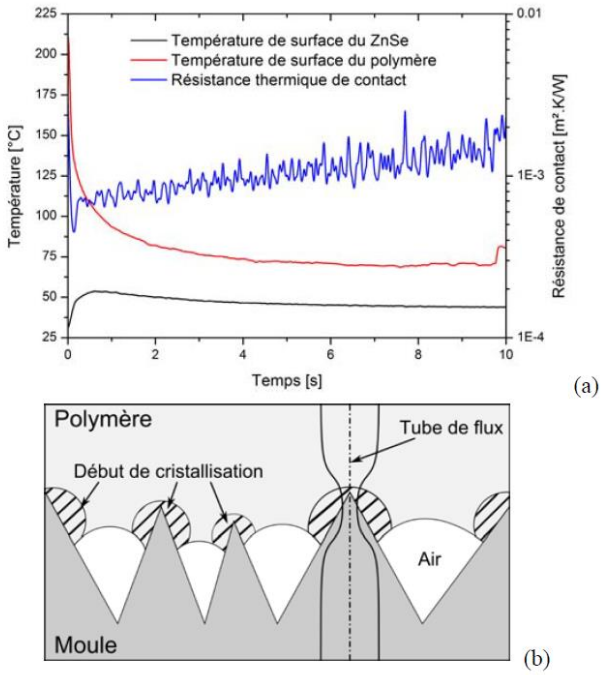


Figure 1.11 (a) Evolution des températures de surface du piston, du polymère et de la résistance thermique de contact ; (b) Illustration d'une interface polymère/moule. D'après [Boyard et al., 2018]

1.4.2 Influence des paramètres du procédé d'injection

La prise en compte d'une RTC permet de mieux prédire le champ de température pendant l'injection [Pantani et al., 2001], mais son évolution dépend de certains paramètres d'injection. Ainsi, une augmentation de la pression de maintien permet de diminuer la RTC et permet donc d'améliorer les échanges thermiques durant cette phase. L'augmentation de la température d'injection permet au polymère de rester plus longtemps en contact avec le moule, ainsi que de conserver une RTC plus faible jusqu'au décollement [Bendada et al., 2004]. Ce décollement peut par ailleurs être observé grâce aux capteurs de pression équipant le moule et implique une élévation brutale de la RTC [Le Bot, 1998]. La température du moule a un effet similaire, mais son augmentation entraine des temps de refroidissement, et donc de cycle, plus longs, ce qui n'est pas souhaitable d'un point de vue industriel. L'effet de la rugosité du moule a également été étudié. Plus une surface est rugueuse, plus la RTC augmente, la proportion d'interstices étant plus élevée [Massé et al., 2004].

Il en ressort que la RTC dépend des facteurs suivants [Delaunay et al., 2000a] :

- la finition de surface des solides en contact
- la fluidité du polymère à l'état fondu
- la pression exercée sur les surfaces pour entrer en contact (contraintes normales)

1.4.3 Modélisation de la Résistance Thermique de Contact (RTC)

La résistance thermique de contact par unité de surface est définie par :

$$R_c = \frac{T_1^0 - T_2^0}{\varphi} \qquad \textit{Eq. 1.5}$$

avec T_1^0 et T_2^0, les températures respectivement issues de l'extrapolation sur le plan de contact des champs de température des solides 1 et 2 (**Figure 1.12**) ; φ, la densité de flux de chaleur traversant l'interface.

Cette relation mathématique suppose que l'épaisseur de l'interface entre les deux solides en contact est nulle et que le champ de température de chaque solide se prolonge jusqu'au plan de contact sans perturbation (**Figure 1.12**). Une discontinuité de température est ainsi considérée au niveau du plan.

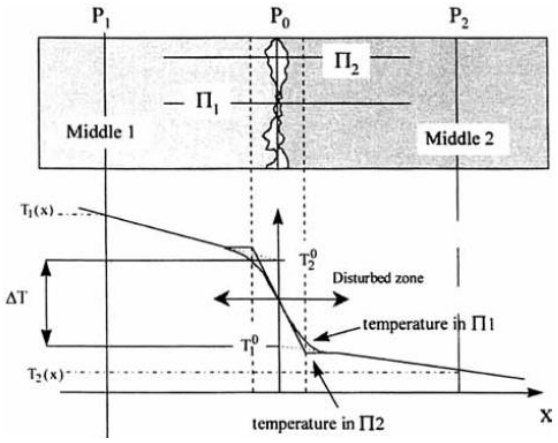


Figure 1.12 Schéma théorique de la Résistance Thermique de Contact (RTC) [Delaunay et al., 2000a]

La prise en compte de cette résistance thermique à l'interface au cours du refroidissement a un impact non-négligeable sur le temps de solidification du matériau. Du fait des différents états de surface dans le moule, des déformations de la pièce et du retrait, les RTC ne sont homogènes ni dans le temps, ni

dans l'espace. C'est pourquoi, la modélisation de l'évolution de la RTC au cours du temps est très difficile à réaliser. La société Autodesk® considère pour son code de simulation Moldflow® les trois étapes du cycle d'injection : remplissage, compactage et décollement entre le polymère et le moule, présentant trois résistances de contact différentes mais restant constantes au cours de chacune de ces étapes. Les valeurs renseignées sont issues des résultats des travaux de *Le Bot* (1998) sur un polypropylène (**Tableau 1.1**). Plus les conditions de contact polymère/moule sont dégradées, plus la RTC augmente et influence la cinétique de refroidissement de la pièce injectée.

Tableau 1.1 Données RTC présentes dans le code de simulation Moldflow®. D'après [Le Bot, 1998]

Etape d'injection	Remplissage	Compactage	Décollement
Données RTC (m².K/W)	2.10^{-4}	4.10^{-4}	8.10^{-4}

1.5 Problématique des polymères semi-cristallins

Une bonne description des transferts thermiques nécessite une caractérisation précise de la cristallisation et des propriétés thermo-physiques du polymère qui sont fortement couplées. Cet aspect est primordial pour prédire le retrait volumique de la pièce injectée avec précision. La cinétique de cristallisation dépend de la température, des contraintes mécaniques (cisaillement par exemple) et de la pression tandis que le champ de température est fonction de l'enthalpie de cristallisation (phénomène exothermique) et de la dépendance des propriétés thermo-physiques à la température et à la solidification. Comme nous allons le voir dans cette partie, la cinétique de cristallisation pour les thermoplastiques semi-cristallins dans des conditions proches de l'injection est très difficile à observer d'un point de vue expérimental, et donc à modéliser dans les codes de calcul actuels. Cette modélisation constitue encore à l'heure actuelle un verrou scientifique à lever.

Nous rappelons qu'à l'échelle macroscopique, la théorie globale de la cinétique de cristallisation décrit la transformation progressive de la matière à l'état fondu en des entités cristallines, par l'évolution d'un taux de transformation $\alpha(t)$. Ce taux de transformation représente la fraction de volume cristallisée. Il est défini comme le rapport de la fraction volumique cristallisée (ou cristallinité) X_c sur la fraction volumique maximale cristallisable X_∞ :

$$\alpha(t) = \frac{X_c(t)}{X_\infty} \qquad \textit{Eq. 1.6}$$

α varie ainsi entre 0 (l'état fondu) et 1 (la fin de cristallisation), alors que X_∞ est toujours inférieur à 1, un polymère semi-cristallin ne pouvant jamais cristalliser à 100%.

Dans le cadre de l'injection d'un matériau semi-cristallin, on distingue deux paramètres jouant à la fois sur la cinétique de cristallisation et sur les morphologies cristallines induites [Mendoza et al. 2003] : la vitesse de refroidissement et l'écoulement. On se propose de décrire dans ce qui suit l'influence de ces paramètres sur la cristallisation, et plus particulièrement la cinétique de cristallisation.

1.5.1 Cristallisation à haute vitesse de refroidissement

La cinétique de cristallisation est communément étudiée avec un calorimètre différentiel à balayage (DSC) afin d'obtenir les paramètres caractéristiques des modèles globaux. Néanmoins, avec l'utilisation de cette d'appareil, les températures de cristallisation accessibles sont rapidement limitées du fait de la vitesse de refroidissement maximale de l'appareil, ne dépassant que rarement les 50 K/min, très éloignée des conditions rencontrées en injection. C'est pourquoi, la modélisation de

la cinétique à haute vitesse de refroidissement requiert l'utilisation de calorimètres spécifiques (fast-DSC/flash-DSC/nano-DSC). La vitesse de refroidissement d'un très petit échantillon (< 1 µg) peut atteindre plusieurs milliers de degrés par minute en refroidissement. Il est alors possible de suivre la cristallisation à « basse » température et de caractériser cette cristallisation sur une large gamme de températures [Tardif et al., 2014]. Il faut cependant vérifier que la densité de germination dans ces très petits volumes est encore représentative de celle rencontrée dans des volumes plus importants.

Les théories globales de cinétique de cristallisation sont à la base des simulations numériques du phénomène de cristallisation et décrivent macroscopiquement la cristallisation via l'évolution de la cristallinité relative. La théorie d'Avrami (1939), limitée à des conditions thermiques simples, a été modifiée et enrichie pour traiter des cas particuliers ainsi que des conditions de cristallisation plus complexes, telles que la cristallisation à vitesse de refroidissement constante [Ozawa, 1971] ou la cristallisation à profil de refroidissement quelconque [Nakamura et al., 1972].

Ainsi, pour quantifier dans un premier temps l'évolution de la cinétique de cristallisation dans des conditions isothermes, la modélisation est effectuée par la théorie simplifiée d'Avrami valable à température constante :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k_{Avrami}(T).t^n) \qquad \textit{Eq. 1.7}$$

où k_{Avrami} est la constante cinétique d'Avrami qui dépend de la température et du mode de croissance cristalline et caractérise l'aptitude du polymère à cristalliser ; n est l'exposant d'Avrami qui dépend du type de germination et de la croissance.

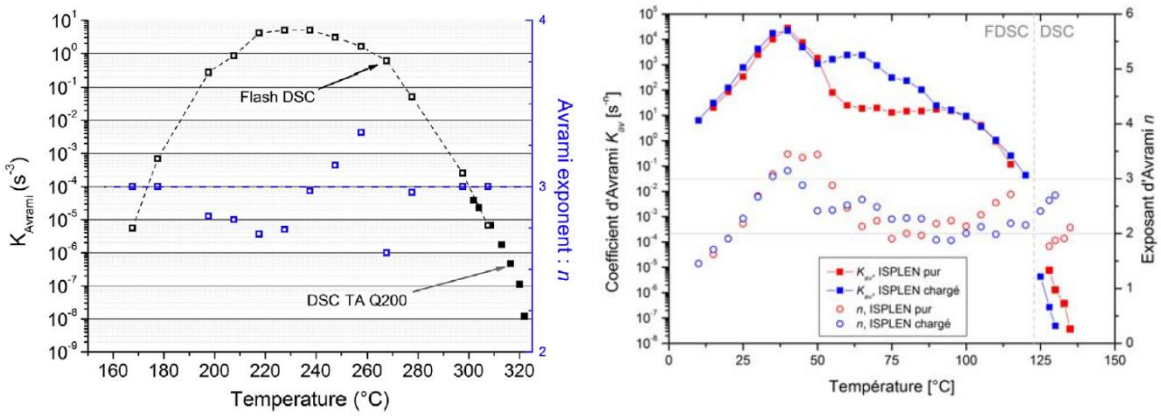
Cependant, il est assez courant dans la littérature de quantifier la vitesse de changement de phase par le temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$, qui correspond au temps nécessaire à la cristallisation relative pour atteindre 50%. Ce temps est relié à la constante cinétique par la relation suivante :

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln(2)}{k_{Avrami}(T)}\right)^{1/n} \qquad \textit{Eq. 1.8}$$

On s'intéresse ici à l'évolution de la constante cinétique du PEKK [Tardif et al., 2014] et du polypropylène [Boyard et al., 2018] pour des cinétiques de cristallisation isotherme. Après avoir effacer par une chauffe toute l'histoire thermomécanique (isotherme à 380°C pour le PEKK et à 220°C pour le PP), une phase de refroidissement très rapide (2000 K/s) débute jusqu'à atteindre la température de cristallisation isotherme souhaitée. Cette phase doit être suffisamment courte pour éviter la cristallisation prématurée du polymère. A l'issue de la cristallisation de l'échantillon, le flux de chaleur dégagé est intégré, permettant d'obtenir l'évolution de la cristallinité relative. L'utilisation de la nano-DSC permet donc de caractériser l'évolution de la cristallinité relative, et plus particulièrement le temps de demi-cristallisation sur une large gamme de température. A partir de l'équation **Eq. 1.8**, l'évolution de la constante cinétique d'Avrami est obtenue (**Figure 1.13**).

Sur les graphes, on s'aperçoit que l'évolution de la constante cinétique d'Avrami en fonction de la température adopte une courbe caractéristique en cloche. La constante commence par augmenter avec la température de cristallisation, puis décroit après avoir atteint un plateau lorsqu'on se rapproche de la température de transition vitreuse (143°C pour le PEKK et -10°C pour le PP). Ce comportement est lié au mécanisme de nucléation-croissance des sphérolites. En effet, la cristallisation est entravée pour les hautes températures par la nucléation et la croissance des sphérolites défavorisées thermodynamiquement. Ce phénomène est lié au degré de surfusion défini

comme la différence entre la température de fusion thermodynamique T_f^0 et la température du polymère. Pour les basses températures (proches de T_g), la cinétique est ralentie fortement à cause de la diminution de la mobilité moléculaire [Boyard et al., 2018].



(a) (b)

Figure 1.13 Constante cinétique et exposant d'Avrami pour un PEEK (a) et pour un PP (b) caractérisés par Flash DSC et DSC standard. D'après [Tardif et al., 2014] et [Boyard et al., 2018]

Pour le polypropylène, on constate que l'évolution de la constante cinétique est bimodale (**Figure 1.13**b). Cette évolution est attribuée à un changement de la morphologie du cristal formé. Pour des températures élevées, la maille cristalline est la phase α thermodynamiquement stable, formée par une germination hétérogène. Cela signifie que les germes se forment sur un substrat tel qu'une charge ou un germe existant. Pour des températures basses, une mésophase (état intermédiaire entre amorphe et semi-cristallin) est formée à partir d'une germination homogène. Les différentes morphologies de cristallisation d'un iPP sont décrites avec plus de précisions dans la partie suivante.

Des deux graphes présentés ci-dessus, on s'aperçoit que la constante cinétique d'Avrami est bien plus importante pour le polypropylène que pour le PEEK (4 ordres de grandeur lorsque la constante est maximale). En effet, le polypropylène est un thermoplastique semi-cristallin qui cristallise très rapidement, c'est pourquoi le taux de cristallisation du PP injecté varie généralement très peu dans l'épaisseur [Pantani et al., 2005]. Cependant, *Gradys et al.* (2005) ont démontré par des essais de cristallisation anisotherme sur flash-DSC, qu'il n'existait pas de pic exothermique, caractéristique d'une cristallisation, durant un refroidissement très rapide à 600 K/s d'un PP isotactique pur. A titre d'information, la vitesse de refroidissement au contact moule/polymère a été estimée à 990 K/s pendant les 50 premières millisecondes à partir d'un dispositif expérimental spécifique dit « Lagardère » [Boyard et al., 2018].

Il est également important d'ajouter que le gradient thermique influence la vitesse de croissance des sphérolites. Le refroidissement est donc le moteur de la cristallisation et les températures d'injection et de moule agissent directement sur la cristallisation des pièces injectées. Il en ressort que plus la température du moule diminue, moins les cristaux ont le temps de se développer [Isayev et al., 1995]. La vitesse de croissance cristalline est ainsi maximale à une température de l'ordre de $\frac{T_g+T_f}{2}$.

De toutes ces études, il en résulte une difficulté d'un point de vue expérimental de caractériser les cinétiques de cristallisation à fort degré de surfusion du fait de la rapidité du phénomène. De plus, au cours du procédé d'injection, le processus de cristallisation est affecté par d'autres paramètres liés à l'écoulement du polymère, tels que la pression et le taux de déformation qu'il convient d'aborder dans la suite de cette partie.

1.5.2 Cristallisation induite par l'écoulement

La cinétique et la morphologie de cristallisation sont influencées par l'histoire thermomécanique. Dans le cadre du procédé d'injection, cette histoire est induite par l'écoulement, qui se produit généralement dans des parois minces et à des vitesses élevées. L'identification expérimentale de la cinétique de cristallisation dans ces conditions est donc rendue difficile. Ainsi, les écoulements, dépendant de la complexité géométrique de la pièce injectée, se distinguent en deux catégories : les écoulements d'élongation et les écoulements de cisaillement. Pour le procédé d'injection, l'écoulement est principalement de cisaillement. Toutefois, lors du remplissage, au niveau du front de matière, une combinaison de ces deux types d'écoulement issue de l'effet fontaine influence fortement l'orientation moléculaire et la microstructure résultante (**Figure 1.14**) [Tadmor, 1974], [Redjeb, 2007]. L'écoulement près des parois du moule est dominé par le cisaillement, alors qu'au niveau du plan médian, ce cisaillement a tendance à disparaître et l'écoulement devient majoritairement extensionnel. Plus l'épaisseur de la pièce injectée est élevée, plus l'écoulement extensionnel aura d'influence sur l'orientation moléculaire et la microstructure. A noter que la nature du seuil d'injection a également un impact sur l'écoulement du polymère lors du remplissage de la cavité. L'écoulement élongationnel serait beaucoup plus efficace que le cisaillement simple pour augmenter la vitesse de croissance cristalline comme l'a démontré *Monasse* (2006). Ainsi, pour un iPP, afin d'augmenter la vitesse de croissance d'une décade (0,25 à 2,5 µm.s^{-1}), un taux de cisaillement de 40 s^{-1} doit être appliqué, alors qu'un taux d'élongation de 0,2 s^{-1} produit un effet identique.

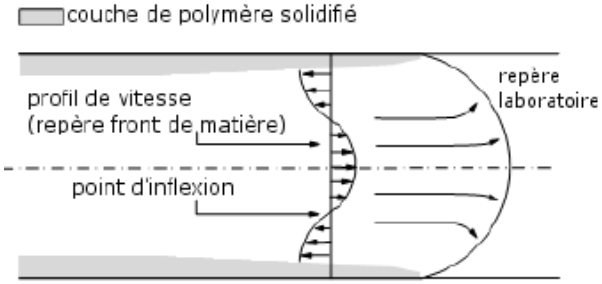


Figure 1.14 Représentation de l'effet fontaine : localement et au front de matière. D'après [Redjeb, 2007]

Les conditions de mise en œuvre influencent profondément la vitesse de solidification, la morphologie cristalline et les propriétés matériaux. Ainsi, l'orientation moléculaire est dépendante de la viscosité locale du matériau, elle-même induite par les changements de température, de pression et de cisaillement au cours du remplissage. De grandes variations locales de la viscosité du matériau peuvent donc exister et modifier l'écoulement [Kennedy, 2008].

1.5.2.1 Effet de l'écoulement sur la cristallisation

Les moyens d'étude de la cristallisation sous cisaillement sont variés : étude de la viscosité sous cisaillement ou couplés à des méthodes optiques [Liedauer et al., 1993], [Vleeshouwers and Meijer, 1996], [Wassner and Maier, 2000], [Koscher and Fulchiron, 2002], techniques de diffusion des rayons X ou de diffusion de la lumière [Pogodina et al., 2001]. Pour la plupart des études menées sur la cristallisation des thermoplastiques sous cisaillement, un pré-cisaillement de courte durée est appliqué au début de l'essai et la cristallisation se déroule au repos [Koscher and Fulchiron, 2002]. D'autres auteurs ont également sollicité l'échantillon en continu au cours de la cristallisation [Wassner and Maier, 2000], l'intérêt des méthodes dépendant de l'application industrielle visée. La rhéométrie rotationnelle est la méthode la plus employée pour étudier l'effet du cisaillement sur la cristallisation du polymère, malgré la limitation du taux de cisaillement pouvant être appliqué, n'excédant jamais quelques s^{-1}.

1.5.2.1.1 Effets du cisaillement sur la cinétique de cristallisation

En plus de l'influence thermique, le cisaillement modifie la cristallisation du polymère en orientant les chaînes moléculaires. Cette cristallisation induite par l'écoulement est la conséquence d'une extension élastique des chaînes macromoléculaires, due aux enchevêtrements bloquant le mouvement des molécules [Lagasse and Maxwell, 1976]. Cela confère au cisaillement plusieurs effets sur la cinétique et la morphologie de cristallisation du polymère [Koscher and Fulchiron, 2002], [Brahmia, 2007] :

- Accélération de la cinétique de cristallisation (**Figure 1.15**)
- Renfort de la phase de germination et dépôt de germes en lignes, parallèlement à la direction d'écoulement après un cisaillement de longue durée
- Production de morphologies orientées par la croissance anisotrope des cristaux lamellaires dans la direction perpendiculaire à celle de l'écoulement (exemple des cristallites à chaînes étirées ou structures dites "*shish-kebab*" (**Figure 1.16**))
- Augmentation de la température de cristallisation et réduction du temps d'induction, qui correspond au temps à partir duquel le processus de cristallisation est observable, lorsque la température est sous la température de fusion à l'équilibre.

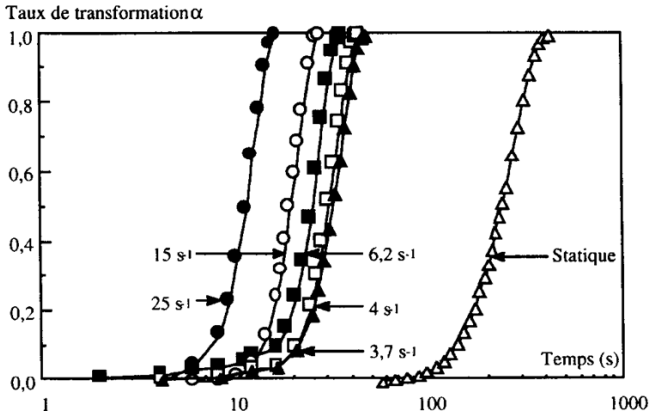


Figure 1.15 Influence du cisaillement sur la cristallisation isotherme (125°C) du polypropylène. D'après [Koscher and Fulchiron, 2002]

Concernant l'augmentation du nombre de germes produite par le cisaillement, plusieurs études ont déjà été menées sur le sujet. Il a été démontré que la fréquence d'apparition des germes et le nombre de germes activés augmentaient avec la vitesse de cisaillement. La vitesse de cisaillement a également pour effet de réduire la taille des structures morphologiques par rapport à celles formées dans des conditions de cristallisation statiques [Brahmia, 2007]. Après application du cisaillement, la masse molaire du polymère et sa distribution affectent la cristallisation. Ainsi, à taux de cisaillement appliqué constant, un polypropylène avec une masse molaire élevée cristallisera plus rapidement, notamment du fait des enchevêtrements entre les chaînes moléculaires longues [Zheng and Kennedy, 2004].

Au niveau de la modélisation du phénomène physique, plusieurs études de cinétique globale de cristallisation par le modèle d'Avrami (voir **Eq. 1.7**) ont montré une augmentation de la constante cinétique *k* avec l'application de cisaillement. Ainsi, *Koscher et Fulchiron* (2002) ont caractérisé une accélération de la cinétique au-delà d'un taux de cisaillement critique pour des polypropylènes isotactiques de différentes masses moléculaires. Pour la modélisation, ils ont découplé la phase de germination, considérant les germes observés au repos et ceux apparaissant au cours du cisaillement, de la phase de croissance des sphérolites. Dans leur étude, les auteurs montrent qu'il n'y a pas

d'influence d'un pré-cisaillement sur la cinétique de croissance des sphérolites, cette caractéristique dépendant du temps et de l'instant d'application du cisaillement. Néanmoins, avec application de cisaillement continu, l'étude de la vitesse de croissance des cristallites est rendue extrêmement difficile car le nombre de germes devient très grand et la vitesse de cristallisation très élevée. Les conclusions quant à l'effet du cisaillement sur la cinétique de croissance des sphérolites sont probablement différentes pour les études de cristallisation sous un cisaillement continu. L'orientation moléculaire fortement influencée par le cisaillement, facilite la germination et génère une morphologie cristalline orientée, amplifiant l'anisotropie des retraits. Dans les couches de polymère subissant des taux de cisaillement intenses et/ou longs, il est donc possible d'observer des microstructures très orientées, semblables à des "*shish-kebabs*" (**Figure 1.16**). Néanmoins, cette orientation moléculaire est dépendante de la viscosité locale du matériau, elle-même induite par les changements de température, de pression et de cisaillement au cours du remplissage. Des différentes études portant sur l'influence du cisaillement sur la cinétique de cisaillement, il en ressort des rôles distincts du taux et de la durée de cisaillement. Ainsi, à déformation de cisaillement égale, un cisaillement court mais d'une forte intensité a plus d'effet sur la cinétique qu'un cisaillement long de faible intensité.

1.5.2.1.2 Effets sur les morphologies et structures cristallines

Pour le procédé d'injection, la cristallisation d'un polymère varie dans l'épaisseur de la pièce injectée selon les conditions thermomécaniques subies. Plusieurs structures cristallines sont donc représentées au sein de l'épaisseur et sont en quelque sorte la trace de l'histoire thermodynamique subi par le matériau, avec des conséquences directes sur les propriétés mécaniques des matériaux non renforcés. Avec des mesures par spectroscopie infrarouge et des observations par microscope à lumière polarisée, *Mendoza et al.* (2003) ont décrit quatre couches de structure différentes dans l'épaisseur d'un polypropylène :

- La peau avec une très haute densité de nucléation et une faible orientation moléculaire se figeant sous des gradients de température très élevés ; le taux de cristallinité y est le plus faible.
- Une couche intermédiaire à cristallisation orientée, appelée "*shear zone*", où la vitesse du fluide et les contraintes de cisaillement sont très importantes pendant l'injection, orientant les chaînes dans la direction d'écoulement ; le taux de cristallinité y est le plus élevé.
- Une couche issue du post-remplissage composée en général de sphérolites, sauf pour des épaisseurs fines (< 1 mm) ; l'orientation cristalline y reste élevée, malgré de faibles contraintes de cisaillement.
- Le cœur qui marque la chute de pression et l'arrêt de l'écoulement en fin d'injection, avec une structure sphérolitique sans orientation particulière, se formant durant le refroidissement.

1.5.2.1.2.1 Morphologies de cristallisation d'un iPP (α, β et γ)

Il existe plusieurs phases cristallines dans le polypropylène dont la formation dépend notamment des cinétiques de refroidissement, du taux de cisaillement et des pressions appliquées. Celle qui est généralement majoritaire est la phase α monoclinique qui est la plus stable thermodynamiquement et dont la formation s'effectue à refroidissement lent. Avec application de cisaillement et à température élevée, une forme hexagonale désignée comme phase β est couplée à la phase α. L'intérêt de cette phase β, pouvant aussi être obtenue par l'utilisation d'agents nucléants, réside dans son apport de ductilité, avec une augmentation de l'élongation à la rupture et une meilleure stabilité

thermique. La fraction de la phase β augmente avec le taux de cisaillement pour le iPP [Mendoza, 2005]. Lors d'un refroidissement très rapide, telle qu'une trempe, des structures smectiques ou pseudo-hexagonales ont été observées [Choi and White, 2000]. Cette mésophase est similaire à la phase α, mais présente un ordre cristallin inférieur. En effet, par des mesures de densité sur un iPP en fonction de la vitesse de refroidissement, *Brucato et La Carrubba* (2012) ont caractérisé le comportement de cristallisation non-isotherme du polymère. Ils ont pu identifier une gamme étroite de vitesses de refroidissement auxquelles la transition d'une phase monoclinique à une phase mésomorphe a lieu. Cette transition a également pu être identifiée par diffraction des rayons X (banc WAXS) [Boyer and Haudin, 2010]. Par l'intermédiaire d'un recuit, au-delà de 80°C, cette mésophase se transforme en phase α monoclinique [Struik, 1978]. Enfin, la phase γ orthorhombique est observable lorsque le polypropylène est soumis à des pressions élevées [Brucato and La Carrubba, 2012]. Les auteurs ont notamment montré la baisse de densité dans l'échantillon en fonction de la pression appliquée, cette phase γ étant moins dense que la phase α [He and Zoller, 1994]. Il est également intéressant de préciser que la présence d'éthylène dans le copolymère PP/E couramment rencontré dans des études, réduit le point de fusion et le taux de cristallinité, tout en augmentant la souplesse du polymère [Papageorgiou et al., 2013].

1.5.2.1.2.2 Formation de la structure "shish-kebab"

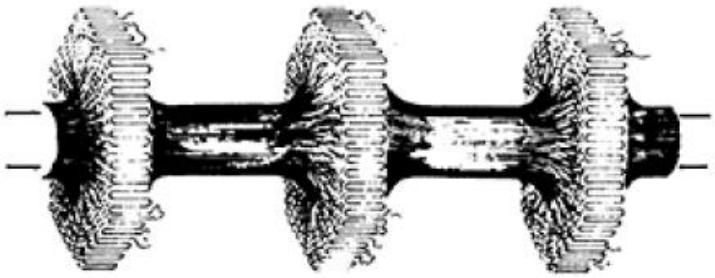


Figure 1.16 Schématisation de la structure en "shish-kebab". D'après [Zinet, 2010]

Le cisaillement affecte de manière conséquente la cinétique globale de cristallisation du polymère. Il influence également la structure cristalline du polymère, qui peut différer de celle d'une cristallisation au repos telles que les structures "*shish-kebab*". En effet, si la durée du cisaillement et son intensité sont suffisantes, apparaît un alignement des germes (row nucleation), donnant ensuite des cristallites fibrillaires. Ces conditions sont constamment atteintes par les procédés de fabrication industrielle telle que l'injection.

Zhang et al. (2005) ont observé au microscope optique la cristallisation sous cisaillement d'un iPP. Ils ont notamment identifié, sous un écoulement de cisaillement faible (0,5 et 1 s^{-1}), l'orientation et l'étirement de chaînes macromoléculaires enchevêtrées, qui cristallisent avec des cinétiques et des morphologies différentes par rapport aux conditions au repos. Ce cisaillement a pour conséquence de former des faisceaux de chaînes étirées et alignées le long de la direction d'écoulement ("*shish*"). Des lamelles cristallines s'y développent et croissent de manière épitaxiale ("*kebab*") (**Figure 1.16**). Le nombre de rangées de noyaux ou de fibrilles augmentent avec l'intensité du cisaillement, ce qui impacte la cinétique globale de cristallisation. Une fois ces structures micro-fibrillaires développées, un processus de croissance lamellaire perpendiculaire se met en place à l'arrêt du cisaillement au niveau des germes primaires (germination secondaire) [Somani et al., 2000].

1.5.3 Effet de la pression sur la cinétique de cristallisation

Durant la phase de compactage, le polymère cristallise sous haute pression. Ceci a pour conséquence l'augmentation de la température de fusion et de la température de cristallisation. Concernant cette dernière, le phénomène peut être observé par l'intermédiaire d'un diagramme PvT (**Figure 1.3**). *Le et al.* (2011) ont observé une dépendance quasi-linéaire de la température de cristallisation avec la pression dans la cavité du moule. De plus, *Fulchiron et al.* (2001) ont étudié l'effet de la pression sur la cinétique de cristallisation d'un polypropylène. Par l'intermédiaire d'expériences PvT en refroidissement isobare (2°C/min) et le recours à l'équation de Tait pour décrire les volumes spécifiques de la phase amorphe et de la phase cristalline, ils ont analysé et modélisé l'évolution de la température de cristallisation en fonction de la pression. Il est considéré par ailleurs que, quel que soit la vitesse de refroidissement, la cinétique de cristallisation est gouvernée par la surfusion ($\Delta T=T_m^0-T$), qui correspond à l'écart entre la température de fusion thermodynamique et la température courante du système. La température de fusion thermodynamique présente donc pour le PP une variation avec la pression identique à celle de la température de cristallisation, quasi-linéaire, expliquée par une augmentation de l'entropie de la phase liquide lorsque la pression augmente :

$$T_c = T_c^{P_{atm}} + 0.283P - 2.08 * 10^{-4}P^2 \text{ (}P\text{ en MPa)} \qquad \textbf{\textit{Eq. 1.9}}$$

Luyé et al. (2001) se sont eux intéressés à la température de demi-cristallisation pour modéliser cette dépendance à la pression d'un échantillon de polypropylène isotactique (iPP) à partir de mesures PvT. Pour une vitesse de refroidissement de 5°C/min, il décrit cette température en fonction de la pression par une loi du second ordre, mais quasi-linéaire à basse pression :

$$T_{1/2(°C)} = -1.451 * 10^{-3}P^2 + 0.4977 * P + 110.6 \text{ (}P\text{ en MPa)} \qquad \textbf{\textit{Eq. 1.10}}$$

Les auteurs relient la variation de la température de demi-cristallisation à une augmentation de la température de fusion thermodynamique lorsque la pression augmente.

1.5.4 Effet des fibres sur la cristallisation : le phénomène de transcristallisation

La cristallisation transverse (ou transcristallisation) désigne la formation d'entités cristallines à la surface de fibres, qui croissent perpendiculairement à l'axe de ces fibres. En général, la surface des fibres (carbone, verre ou naturelles) agit comme un agent nucléant à partir de laquelle les entités cristallines se développent. Comme les sites nucléants sont très proches à la surface d'une fibre, les contacts avec les sites voisins forcent la cristallisation à s'accroitre normalement à la fibre. Cette cristallisation en surface des fibres permet une bonne adhésion avec la matrice polymère.

Par conséquent, les fibres ont également une influence sur la cinétique de cristallisation de la matrice polymère, tel qu'un polypropylène. En effet, il a été démontré que les fibres de verre permettaient une réduction considérable du temps de cristallisation du polypropylène (**Figure 1.17**) et une accélération de la cinétique de cristallisation, démontrant l'effet nucléant de ces fibres [Arroyo et al., 1997]. En plus d'influencer la cinétique de cristallisation, les fibres modifient la morphologie cristalline de la matrice, permettant d'améliorer sa rigidité et sa résistance en traction. La matrice cristallise plus facilement à l'interface des fibres, ce qui correspond à de la transcristallinité. Celle-ci est d'autant plus conséquente lorsque des contraintes sont appliquées à l'interface au cours du processus de cristallisation.

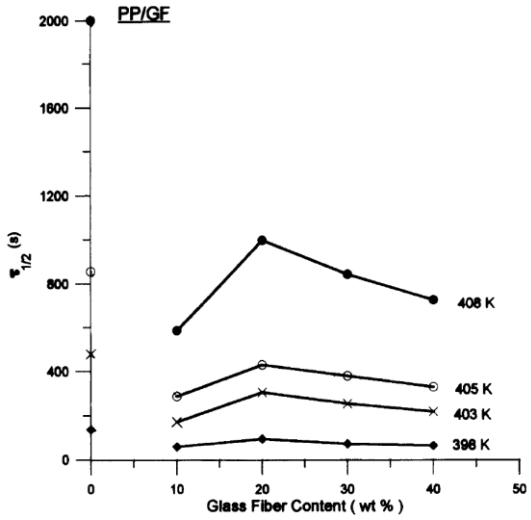


Figure 1.17 Effet des fibres de verre sur le temps de demi-cristallisation du polypropylène. D'après [Arroyo et al., 1997]

Les fibres naturelles telles que le chanvre sont principalement composées de cellulose. Lors de leur traitement pour mélange avec une matrice thermoplastique dans une extrudeuse bi-vis, de la poussière est formée et reste présente dans les granulés ainsi fabriqués. Cette poussière, constituée de microfibrilles de cellulose, agit comme un agent nucléant et aura tendance à renforcer la cristallisation de la matrice. Les résidus de cellulose restant en surface des fibres naturelles vont également permettre une cristallisation transverse, notamment lorsque la cellulose est exposée par un traitement alkali des fibres [Pickering et al., 2016]. Néanmoins, il n'existe que très peu d'études sur l'effet de ce type de fibres sur la cristallisation des polymères. Un plus grand nombre d'études a été réalisé sur l'effet de fibres de verre courtes sur la cinétique de cristallisation.

1.5.5 Modélisation du changement de phase

Pour les polymères amorphes, la modélisation du changement de phase reste accessible. La solidification sous écoulement et sous vitesse de refroidissement très élevée va induire une orientation moléculaire qui sera figée dès que la température de transition vitreuse sera atteinte [Isayev, 1983]. La température de transition vitreuse peut être considérée comme la température de solidification du matériau dans les codes de simulation et sera atteinte à plus haute température à cause des vitesses de refroidissement élevées, typiquement de 3 K par décade de vitesse de refroidissement [McKenna, 1989].

Pour les polymères semi-cristallins, le problématique du changement de phase est bien plus complexe et la cinétique de cristallisation est généralement négligée parce qu'elle est difficile à modéliser dans les conditions réelles de l'injection. Tout d'abord, pour des hautes vitesses de refroidissement, l'évolution de la cinétique de cristallisation en fonction de la température est représentée par une courbe en cloche (**Figure 1.13**), qui demande d'utiliser des calorimètres spécifiques pour en identifier les paramètres (fast-DSC/flash-DSC/nano-DSC) [Tardif et al., 2014]. Ensuite, l'écoulement engendre une orientation moléculaire à l'état fondu, qui est à l'origine d'une cristallisation très orientée, dirigée. Cette cristallisation se caractérise par une orientation des macromolécules des cristallites dans la direction de l'écoulement. La cinétique de cristallisation induite par l'écoulement est difficile à observer d'un point de vue expérimental et a pour effet principal de décupler la densité des germes cristallins [Koscher and Fulchiron, 2002]. La modélisation de la cristallisation induite par l'écoulement

nécessite un comportement viscoélastique du fluide, de manière à tenir compte des effets de la vitesse de déformation et du temps de déformation à l'état fondu. Néanmoins, la modélisation par un fluide viscoélastique n'est jamais implémentée dans les codes de calcul industriels qui s'en tiennent à la modélisation d'un comportement visqueux, à cause à la fois de la complexité de mise en œuvre d'un comportement viscoélastique en grande déformation, des difficultés d'identification expérimentale des paramètres des modèles et des temps de calculs.

Pour ces raisons, l'effet cinétique de la cristallisation n'est généralement pas modélisé dans les codes de simulation et la transition entre le polymère à l'état fondu et à l'état solide est défini par un seuil de température pour les polymères semi-cristallins, comme pour les polymères amorphes, en-dessous duquel l'écoulement est stoppé.

De plus, pour les semi-cristallins renforcés par des fibres, une transcristallisation autour des fibres peut modifier la cinétique de cristallisation.

1.5.5.1 Caractérisation du changement de phase liquide/solide en écoulement

La cristallisation d'un polymère engendre une augmentation brusque de sa viscosité. Un faible pourcentage de cristallinité est nécessaire pour que la viscosité augmente, cette cristallisation étant initialement très dispersée et présente un effet similaire à une augmentation de la masse molaire [Titomanlio et al., 1997]. Il est donc nécessaire de coupler l'évolution du taux de cristallinité et les propriétés rhéologiques du polymère, bien qu'il soit difficile de mesurer expérimentalement chacune des propriétés en simultané. En général, les mesures sont réalisées séparément avec l'évolution du taux de cristallinité au cours du temps en DSC et l'évolution de la viscosité au cours du temps en rhéométrie.

L'effet de la cristallisation sur la viscosité a fait l'objet de nombreuses études [Vleeshouwers and Meijer, 1996], [Boutahar et al., 1996], [Titomanlio et al., 1997], [Wassner and Maier, 2000], [Pogodina et al., 2001], [Pantani et al., 2001], [Tanner, 2002]. Les différentes techniques de mesure et de caractérisation employées (DSC, microscope à lumière polarisée, diffusion de lumière aux petits angles (SALS), rhéomètre rotationnel) ont permis de remarquer que la viscosité du polymère à l'état fondu augmentait quand le taux de cristallinité relatif atteignait une valeur critique $\alpha_{critique}$. Cette valeur diffère d'un auteur à un autre pour un polypropylène isotactique, pouvant aller de quelques pourcents [Titomanlio et al., 1997], [Pantani et al., 2001], à des valeurs supérieures à 40% [Boutahar et al., 1996], [Wassner and Maier, 2000]. *Pogodina et Winter* (1998) ont démontré l'existence d'un temps de gélification lors de la cristallisation au repos d'un iPP qui décroit exponentiellement avec le degré de surfusion. Ce point de gélification est à l'origine d'un ralentissement du mouvement moléculaire et un accroissement de la connectivité entre les molécules, entraînant une augmentation de la viscosité du polymère.

Du fait des difficultés expérimentales pour la mesure simultanée du taux de cristallinité et de la viscosité du polymère fondu, la plupart des modèles proposés pour la description de ce phénomène sont semi-empiriques. Ainsi, par des mesures de rhéométrie cône-plan et de calorimétrie à balayage différentiel (DSC), *Titomanlio et al.* (1997) ont étudié l'évolution de la viscosité d'un iPP en fonction du taux de la cristallinité. Ils ont montré la forte sensibilité de la viscosité à l'évolution du taux de cristallinité et ont proposé une loi empirique exprimant la variation de viscosité avec la cristallinité :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + a_1 \, exp\left(-\frac{a_2}{\alpha^{a_3}}\right) \qquad \textbf{\textit{Eq. 1.11}}$$

avec η la viscosité mesurée ; η_0 la viscosité de la phase amorphe ; α la cristallinité relative et a_1, a_2, a_3 des constantes identifiées expérimentalement.

Pour décrire l'effet de la cristallisation sur la viscosité du polymère, des modèles, basés sur la théorie des suspensions concentrées, ont également été utilisés. Ces modèles s'adaptent bien à l'effet étudié, puisqu'au cours du refroidissement, le comportement mécanique du polymère évolue avec l'incorporation de chaînes moléculaires dans des germes formées ou dans des entités cristallines, conforme au concept d'une suspension de particules. *Tanner* (2002) a par ailleurs utilisé cette théorie pour tenir compte de l'effet du cisaillement sur la viscosité :

$$\frac{\eta_\alpha}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\alpha}{a_0}\right)^{-2} \qquad \textbf{\textit{Eq. 1.12}}$$

avec η_α la viscosité du polymère à taux de cristallisation donné ; η_0 la viscosité avant que la cristallisation débute ; α la cristallinité relative et a_0 un facteur de forme lié à la morphologie cristalline (a_0 = 0.54 dans le cas d'une croissance sphérolitique).

1.5.5.2 Implémentation de la cinétique de cristallisation dans les codes de calculs

La prédiction de la condition de solidification (ou de non-écoulement) est essentielle dans les logiciels de simulation numérique afin de démarrer le processus de refroidissement du polymère à l'état solide et la relaxation de contraintes. Expérimentalement et pour un même matériau, il n'existe pas d'accord quant à la condition de solidification, et notamment le taux de cristallinité à partir duquel le polymère peut être considéré comme figé. Ceci peut s'expliquer, entre autres, par la cinétique de cristallisation déterminée expérimentalement pour de faibles vitesses de refroidissement, très éloignées des conditions rencontrées en injection [Pantani et al., 2001].

Face à la complexité de caractérisation expérimentale du phénomène, la plupart des logiciels de simulation numérique, tel que le code Moldflow d'Autodesk®, ont recours à une température fixe de non-écoulement. Cette température est une propriété propre au matériau, déterminée par DSC en refroidissement, mais reste indépendante des conditions d'injection et ne présente aucun sens physique. La cinétique de cristallisation d'un polymère dépend pourtant de trois paramètres majeurs : la vitesse de refroidissement, le taux de cisaillement et la pression appliquée, qui diffèrent par ailleurs d'un point à un autre d'une pièce injectée. La condition de non-écoulement résultante possède notamment un effet sur la prédiction de la pression dans la cavité et donc directement sur la prédiction des retraits et du gauchissement de la pièce.

1.6 Orientation des fibres

Dans la plupart des applications d'ingénierie, des charges telles que des fibres sont ajoutées pour renforcer les propriétés mécaniques des polymères. La géométrie fortement anisotrope des fibres les rend très sensibles aux écoulements lors de la mise en forme, et leur répartition accentue considérablement l'anisotropie des retraits liée aux orientations moléculaires. De plus, en injection, le remplissage du polymère fondu et la solidification se produisent simultanément, conduisant à la formation d'une couche solide aux parois du moule. Cette solidification affecte le remplissage de la cavité par le polymère et l'orientation des fibres (écoulement transitoire, non-newtonien et non-isotherme) [Gupta and Wang, 1993]. On se propose dans un premier temps de décrire les mécanismes d'orientation de ces fibres au cours du procédé d'injection.

1.6.1 Mécanismes d'orientation des fibres pendant l'écoulement

Kenig (1986) fut l'un des premiers auteurs à décrire le développement de l'orientation des fibres au cours du remplissage d'une plaque rectangulaire. Il divise cette évolution de l'orientation en quatre étapes :

1- Ecoulement propageant radial au voisinage de l'entrée cavité, produisant une orientation transverse des fibres par rapport à la direction d'écoulement
2- Ecoulement fontaine sur le front avant contribuant à l'orientation dans la direction d'écoulement des fibres en surface
3- Ecoulement de type convergent, le front de polymère fondu s'aplatissant, causant un écoulement dans la direction d'écoulement (écoulement convergent, passant d'un profil semi-circulaire à un profil plat)
4- Ecoulement de cisaillement dû à la pression d'écoulement, qui dans le cas non-isotherme, contribue à une orientation dans la direction d'écoulement à une certaine distance des parois du moule.

Au cours du remplissage du moule, l'écoulement du polymère est divergent au niveau du front de matière en raison du gradient de vitesse existant entre le cœur et les parois du moule, et aussi à cause du front de solidification qui s'épaissit avec le temps et se déplace de la surface vers le cœur. Cet écoulement, décrit pour la première fois par *Tadmor* (1974) pour l'écoulement d'un polymère entre des parois fixes, porte le nom d'effet fontaine. Cet effet induit une structure particulière à travers la section du moule qui résulte de la compétition entre un écoulement de cisaillement le long des parois dû à la friction et donnant lieu à des fibres alignées, et à un taux d'élongation élevé dans la couche centrale dû à un écoulement divergent. Ce dernier aboutit à une orientation des fibres perpendiculaire à l'écoulement [Pickering et al., 2016]. Il en résulte une structure typique cœur/peau [Dray, 2006]. Proche de la surface des pièces injectées, une fine couche orientée aléatoirement peut être obtenue. Cette couche est également induite par l'effet fontaine proche du front de matière [Bay and Tucker, 1992]. La phase de post-remplissage va également modifier l'orientation finale des fibres dans la partie du polymère non-solidifiée, c'est-à-dire à cœur.

Il en ressort que l'orientation des fibres durant le procédé d'injection dépend du type d'écoulement [Vincent et al., 2005]. L'épaisseur de la couche en peau, très orientée dans la direction d'écoulement, dépend de nombreux paramètres tels que la viscosité du polymère, des conditions d'injection (pression, vitesse d'injection, température moule, position et géométrie du point d'injection), l'épaisseur de la pièce, la concentration et la structure des renforts (**Figure 1.18**) [Papathanasiou and Guell, 1997], [Megally, 2015], [Bourmaud et al., 2018]. L'écoulement de matière dans la cavité du moule influence l'orientation finale des fibres dans la pièce, tout comme les interactions entre les fibres voisines et les parois de la cavité du moule [Park and Park, 2011].

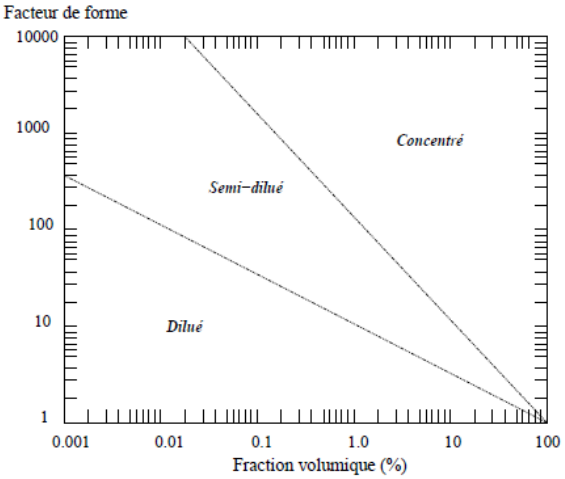


Figure 1.18 Régimes de concentration en fonction du facteur de forme des particules et de la fraction volumique. D'après [Redjeb, 2007]

Dans le cadre de la modélisation de la cinétique d'orientation des fibres, ils existent des représentations mathématiques dont l'objectif est de saisir les tendances de la distribution d'orientation au cours du procédé. Ces représentations peuvent être des fonctions de distribution d'orientation ou des tenseurs d'orientation, que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

1.6.2 Définition et modélisation de l'état d'orientation des fibres

1.6.2.1 Représentation de l'état d'orientation d'une fibre

L'orientation des fibres gouverne les propriétés thermomécaniques et dimensionnelles de la pièce injectée, il est donc nécessaire de la prédire avec précision. En effet, même pour des constituants (matrice et renfort) isotropes, les propriétés du composite, telles que les rigidités, les coefficients de dilatation thermique et la conductivité thermique, seront anisotropes et dépendront notamment de l'orientation des fibres dans la pièce [Kamal and Moy, 1981], [Dray et al., 2007]. Il en résulte que le matériau composite est plus résistant et rigide dans la direction où le plus de fibres sont alignées.

L'orientation d'une fibre dans un repère cartésien (x,y,z) est définie par un vecteur unitaire $\vec{p}$ parallèle à la longueur de la fibre, considérée comme un cylindre rigide [Régnier et al., 2008]. Le vecteur est décrit tel que :

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq. 1.13}$$

avec θ et φ les angles d'Euler (**Figure 1.19**) [Folgar and Tucker, 1984].

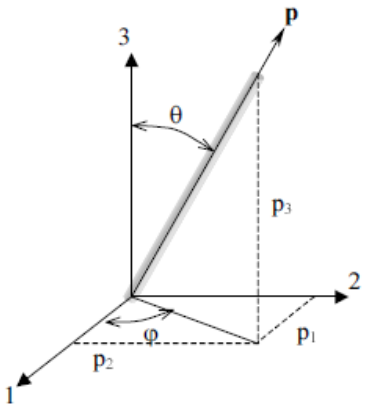


Figure 1.19 Définition de l'orientation d'une fibre

Une fibre n'ayant pas de sens particulier, l'angle θ varie de 0 à 180° et φ varie de -90 à 90°. Pour les polymères injectés renforcés par des fibres de verre, les fibres restent principalement alignées dans le plan d'injection [Régnier et al., 2008].

Cependant, il est impossible de décrire l'orientation de chaque fibre au sein d'une pièce. C'est pourquoi, on recourt à une fonction de distribution d'orientation $\psi(\theta, \varphi)$, qui fournit une caractérisation complète de l'état d'orientation. Cette fonction est difficilement prédictible et requiert des temps de calcul énormes pour la modélisation. Au lieu de cette fonction de distribution, une description tensorielle est utilisée pour déterminer l'orientation des fibres dans un volume fini. A partir du produit des composantes du vecteur $\vec{p}$ d'un ensemble de fibres (**Figure 1.19**) et de leur intégration avec la fonction de distribution, on obtient les expressions des tenseurs d'orientation d'ordre 2 et 4 :

$$a_{ij} = \oint p_i p_j \psi(p) dp \quad ; \quad a_{ijkl} = \oint p_i p_j p_k p_l \psi(p) dp \qquad \textit{Eq. 1.14}$$

A partir du vecteur unitaire de la fibre $\vec{p}$, il est possible d'écrire le tenseur d'orientation d'ordre 2 tel que :

$$a_{ij}^k = \begin{bmatrix} \sin^2\theta_k \cos^2\varphi_k & \sin^2\theta_k \cos\varphi_k \sin\varphi_k & \sin\theta_k \cos\varphi_k \cos\theta_k \\ \sin^2\theta_k \cos\varphi_k \sin\varphi_k & \sin^2\theta_k \sin^2\varphi_k & \sin\theta_k \sin\varphi_k \cos\theta_k \\ \sin\theta_k \cos\varphi_k \cos\theta_k & \sin\theta_k \sin\varphi_k \cos\theta_k & \cos^2\theta_k \end{bmatrix} \qquad \textit{Eq. 1.15}$$

Les termes diagonaux de ce tenseur correspondent à la probabilité d'avoir une fibre alignée suivant l'une des trois directions du repère global du matériau ($\overrightarrow{e_1}; \overrightarrow{e_2}; \overrightarrow{e_3}$). Par exemple, si la composante a_{11} du tenseur est égale à 1, alors l'ensemble des fibres est orienté selon la direction $\overrightarrow{e_1}$. De plus, les composantes diagonales ne sont pas indépendantes et la somme des trois probabilités doit être égale à 1. Les composantes hors-diagonales (a_{ij}, pour $i \neq j$) déterminent la dissymétrie de la distribution d'orientation par rapport aux directions $\overrightarrow{e_i}$ ou $\overrightarrow{e_j}$ [Gehring, 2013].

Le tenseur du second ordre est celui usuellement utilisé dans les logiciels de simulation du fait des temps de calcul très élevés pour déterminer le tenseur d'ordre 4. Néanmoins, les tenseurs d'ordre 2 et 4 ne permettent pas de définir complètement l'état d'orientation des fibres (par exemple, même tenseur du 2nd ordre pour un état d'orientation isotrope et un état parfaitement orthotrope), mais permettent de l'approcher de façon satisfaisante.

Or, les tenseurs d'ordre 4 sont nécessaires dans les modèles d'homogénéisation. Plusieurs équations de fermeture peuvent être utilisées pour obtenir le tenseur d'ordre 4 à partir du tenseur du 2nd ordre

[Advani and Tucker, 1990], [Dray et al., 2007]. La qualité des prédictions d'orientation dépend en partie de l'équation utilisée, dont la validité dépend du type d'écoulement considéré et du degré d'alignement des fibres. Ainsi, une équation de fermeture dite quadratique est exacte lorsque les fibres sont parfaitement alignées, alors qu'une équation linéaire est exacte pour une orientation aléatoire.

1.6.2.2 Cas particulier de modélisation : approximation de Hele-Shaw

Auparavant, les calculs d'écoulement et la prédiction de l'orientation des fibres résultante étaient dans l'ensemble effectués en 2D en raison de la difficulté de mise en place et des moyens technologiques encore limités pour la simulation du procédé d'injection. Des hypothèses simplificatrices sur la géométrie, les transferts thermiques et la nature de l'écoulement étaient faites. A cet effet, l'approximation de Hele-Shaw est utilisée dans ces calculs dits 2D ½ (maillage de type coque ou poutre) pour définir un écoulement d'un fluide visqueux à faible vitesse entre deux plaques séparées d'un écart infinitésimal. Cette approximation s'applique aux géométries d'écoulement tridimensionnelles de type « couche mince », où l'évolution de l'épaisseur est lente dans le plan d'écoulement et les courbures de surfaces sont faibles. La pression y est supposée indépendante de z (la direction dans l'épaisseur).

Les composantes de vitesse (U,V) dans le plan d'injection d'un point considéré (x,y,z) ne dépendent que du gradient de pression et de la viscosité du polymère. Avec les fortes pressions imposées et la viscosité élevée des polymères en injection, les forces de masse et d'inertie sont négligées. L'écoulement est donc comparable à un écoulement 2D de Poiseuille entre deux plaques, où l'écoulement transverse dans l'épaisseur est négligé. La condition limite est une vitesse nulle en paroi de la cavité [Luyé, 1999].

Pour la simulation des champs d'écoulement et de température dans un moulage par injection, un schéma couplé éléments finis / différences finies est utilisé. La discrétisation dans le plan d'injection est réalisée par la méthode des éléments finis (cas du champ de pression) alors que la discrétisation dans l'épaisseur est réalisée par la méthode des différences finies (cas du champ de température) [Hieber and Shen, 1980]. La discrétisation dans l'épaisseur est indépendante de celle dans le plan.

L'approximation de Hele-Shaw peut conduire à de mauvaises prédictions de l'orientation de fibres au front de matière et dans les régions en contact avec le moule, dues aux effets de bords. De plus, cette approximation n'est pas adaptée géométries 3D avec changements d'épaisseur. Afin d'inclure l'effet de l'écoulement fontaine sur l'orientation des fibres, les équations principales doivent être résolues en 3D, ce qui requiert un temps de calcul beaucoup plus long.

1.6.2.3 Concept de modélisation de l'évolution de l'orientation des fibres en 3D

La majorité des modèles mathématiques pour la prédiction de l'orientation des renforts est basée sur le modèle de Folgar-Tucker [Folgar and Tucker, 1984]. Celui-ci est lui-même issu des travaux de *Jeffery* (1922) sur l'équation de mouvement d'une particule ellipsoïdale immergée dans un fluide Newtonien. *Folgar et Tucker* ont ensuite ajouté un terme de diffusion à l'équation obtenue par *Jeffery*, de manière à tenir compte de l'interaction entre les fibres pour les régimes semi-dilués ou concentrés :

$$\dot{p} = W.p + \xi(D.p - D:ppp) - D_r \frac{1}{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial p} \qquad \textbf{Eq. 1.16}$$

avec p le vecteur unitaire dans la direction de la fibre ; D et W les parties symétrique et antisymétrique du gradient de vitesse ; $\xi = (r^2-1)/(r^2+1)$ où r est le facteur de forme ; D_r le coefficient de diffusion qui modélise l'effet d'interaction entre fibres et ψ la distribution d'orientation d'un groupe de fibres.

Advani et Tucker (1987) ont reformulé cette équation en introduisant les notions de tenseur d'orientation, d'ordre 2 et 4, et de la fonction de distribution d'orientation $\psi(\theta, \varphi)$. Cette dernière est définie de telle sorte que la probabilité *P* de trouver une fibre orientée dans le matériau entre les angles θ_1 et $(\theta_1+d\theta)$, ϕ_1 et $(\phi_1+d\phi)$ soit :

$$P(\theta_1 \leq \theta \leq \theta_1 + d\theta, \varphi_1 \leq \varphi \leq \varphi_1 + d\varphi) = \psi(\theta_1, \varphi_1) \sin\theta_1 \, d\theta \, d\varphi \qquad \textbf{\textit{Eq. 1.17}}$$

A partir du modèle de Folgar-Tucker, le taux de changement du tenseur d'ordre 2 est donnée par [Advani and Tucker, 1987] :

$$\dot{A} = W.A - A.W + \xi(D.A + A.D - 2A_4 : D) + 2C_I\dot{\gamma}(I - 3A) \qquad \textbf{\textit{Eq. 1.18}}$$

où W et D sont les tenseurs de vorticité et de taux de déformation ; C_I est le coefficient d'interaction fibre-fibre ; $\dot{\gamma}$ le taux de déformation ; I la matrice identité ; A_4 le tenseur d'orientation d'ordre 4 et ξ le facteur de forme de la fibre.

Le modèle d'*Advani et Tucker* exploite un paramètre phénoménologique ajustable C_I, représentant le coefficient d'interaction entre les fibres [Folgar et Tucker, 1984]. Ce coefficient est faible lorsque les fibres sont parfaitement alignées (peu d'interactions), alors qu'il est élevé avec une orientation aléatoire. Un ordre supérieur pour les tenseurs d'orientation permettrait d'augmenter le niveau de détail de la description de distribution des fibres. Néanmoins, le tenseur d'orientation d'ordre 4 est difficilement mesurable expérimentalement et les logiciels de simulation, tels que Moldflow®, ne considèrent que les tenseurs d'ordre 2. Il faut donc avoir recours à des équations de fermeture pour pouvoir le définir en fonction du tenseur d'ordre 2 [Advani and Tucker, 1990], [Dray et al., 2007], [Park and Park, 2011].

Le modèle d'*Advani et Tucker*, présenté ci-dessus, prédit un alignement des fibres plus rapide qu'observé expérimentalement, lors de l'imposition d'un écoulement de cisaillement simple avec une orientation initiale des fibres aléatoire. Il faudrait en effet beaucoup plus de cisaillement que prévu par le modèle théorique, pour aligner les fibres dans la direction d'écoulement [Wang et al., 2008]. C'est pourquoi, il existe maintenant des modèles corrigés, permettant de ralentir la cinétique d'orientation des fibres au cours d'un écoulement [Wang et Jin, 2010], [Wang et al., 2016]. Le modèle RSC (Reduced Strain Closure) permet de réduire les valeurs propres du tenseur d'orientation d'ordre 2 en introduisant un coefficient de contrainte réduite κ [Wang et al., 2008] :

$$\begin{aligned}\dot{A} = W.A - A.W + \xi(D.A + A.D - 2[A_4 + (1-\kappa)(L_4 - M_4 : A_4)] : D) \\ + 2\kappa C_I\dot{\gamma}(I - 3A)\end{aligned} \qquad \textbf{\textit{Eq. 1.19}}$$

$$L_4 = \sum_{i=1}^{3} \lambda_i e_i e_i e_i e_i \; ; \; M_4 = \sum_{i=1}^{3} e_i e_i e_i e_i \qquad \textbf{\textit{Eq. 1.20}}$$

avec λ_i les valeurs propres et e_i les vecteurs propres.

Dans le cadre de la simulation en 2D ½, le logiciel Autodesk Moldflow® Insight a complété le modèle de *Folgar-Tucker* par un coefficient d'interaction dans l'épaisseur D_z, contrôlant la distribution

d'orientation à travers l'épaisseur. Plus ce coefficient est proche de 1, plus il y aura de fibres alignées dans le plan d'injection.

Pour la simulation en 3D, Moldflow a développé un modèle permettant d'ajuster les termes du tenseur de diffusion décrivant les interactions entre fibres, au lieu de ralentir artificiellement la cinétique d'orientation des fibres provoquée par la déformation du polymère fondu : modèle MRD (Moldflow Rotational Diffusion) [Bakharev et al., 2018].

Ce type de modèle est implanté dans les codes de calcul et permet notamment de prédire la variation de l'orientation des fibres dans l'épaisseur d'une pièce injectée. Néanmoins, des écarts subsistent entre les prédictions et les mesures, sans doute pour des hypothèses discutables comme le comportement purement visqueux de la matrice ou la concentration diluée de fibres.

La prédiction de l'orientation nécessite une résolution couplée des équations d'écoulement et d'orientation en simultané. Cette approche couplée n'est pas implémentée dans les logiciels de simulation commerciaux en raison de ressources de calcul nécessaires trop conséquentes. Néanmoins, une approche découplée des effets de remplissage et de calcul des orientations de fibres est suffisante, où le problème d'écoulement est résolu dans un premier temps. Le champ de vitesse découlant est utilisé pour le calcul des orientations de fibres.

1.6.3 Modélisation micromécanique

1.6.3.1 Techniques d'homogénéisation du composite

Lorsque les tenseurs d'orientation sont calculés avec précision, il reste à prédire les propriétés thermoélastiques du composite. A l'échelle de la microstructure, le matériau est très hétérogène, mais ces hétérogénéités influencent le comportement macroscopique du matériau. C'est pourquoi, des techniques d'homogénéisation sont employées. Elles permettent d'effectuer le lien micro-macro des propriétés du composite en définissant un matériau fictif homogène, équivalent au comportement du matériau réel hétérogène. De nombreux modèles existent dans la littérature dans le cas des composites unidirectionnels. Une grande partie de ces modèles s'appuie sur la méthode de l'inclusion équivalente d'Eshelby (1957). La méthode d'Eshelby considère le cas d'une inclusion entourée par une matrice infinie, à laquelle une transformation est appliquée. Le tenseur d'Eshelby y est défini, qui dépend du rapport de forme de l'inclusion et des constantes élastiques de la matrice. Cette méthode n'est cependant valable que pour des solutions diluées et ne tient pas compte des interactions entre renforts. D'autres méthodes ont été développées pour des fractions volumiques de renforts plus élevées.

Parmi les modèles s'appuyant la méthode de l'inclusion équivalente d'Eshelby, la méthode de Mori-Tanaka s'applique aux matériaux contenant une quantité assez élevée d'inclusions (20 à 30% en volume), de mêmes propriétés que la matrice [Mori and Tanaka, 1973]. Il a ensuite été étendu aux matériaux contenant des hétérogénéités. Le modèle micromécanique de Mori-Tanaka considère les constituants comme isotropes et évalue les propriétés élastiques effectives d'un composite isotrope transverse, avec des fibres alignées unidirectionnellement. Ce modèle est adapté pour la modélisation du comportement élastique de composites à matrice thermoplastique renforcée par des fibres courtes.

1.6.3.2 Prise en compte de l'état d'orientation des fibres

Lorsque les propriétés du composite unidirectionnel ont été calculées, il reste à tenir compte de l'état d'orientation des renforts, dont dépend le comportement macroscopique du composite. Pour cela, *Advani et Tucker* (1987) ont développé une extension de la théorie des stratifiés de Halpin-Pagano et ont proposé de procéder en deux étapes pour évaluer les propriétés effectives du composite. Les propriétés du composite unidirectionnel sont tout d'abord évaluées, puis une opération de moyenne est appliquée sur toutes les directions [Gupta and Wang, 1993], [Dray, 2006].

Pour la prise en compte de l'état d'orientation, la procédure consiste ensuite à introduire la fonction de distribution d'orientation des fibres pour pondérer les propriétés du composite unidirectionnel. Pour être applicable, leur méthode nécessite que le composite unidirectionnel de la première étape soit isotrope transverse, c'est-à-dire une matrice isotrope chargée de renforts isotropes (ou du moins isotropes transverse selon l'axe de la fibre). L'opération de moyenne du tenseur de rigidité C^{UD} du composite unidirectionnel se traduit ainsi :

$$\mathrm{C} = \int_{\Omega} \mathrm{C}^{\mathrm{UD}}(\theta,\varphi)\ \psi(\theta,\varphi)\ \mathrm{d}\Omega \qquad \textbf{Eq. 1.21}$$

où Ω représente la sphère unitaire et $\psi(\theta,\varphi)$ la fonction de distribution d'orientation.

Néanmoins, la fonction de distribution n'est pas facile à manipuler dans les codes commerciaux de simulation et l'utilisation des tenseurs d'orientation lui est préférée. *Advani et Tucker* (1987) ont ainsi développé l'équation précédente en fonction des tenseurs d'orientation :

$$\begin{aligned} C_{ijkl} = C_1\ a_{ijkl} &+ C_2\left(a_{ij}\delta_{kl} + a_{kl}\delta_{ij}\right) \\ &+ C_3\left(a_{ik}\delta_{jl} + a_{il}\delta_{jk} + a_{jl}\delta_{ik} + a_{jk}\delta_{il}\right) + C_4\delta_{ij}\delta_{kl} \\ &+ C_5\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right) \end{aligned} \qquad \textbf{Eq. 1.22}$$

où les cinq constantes C_i correspondent aux cinq constantes indépendantes caractérisant le comportement isotrope transverse du composite unidirectionnel.

Une fois encore, le recours à des équations de fermeture est nécessaire pour pouvoir définir le tenseur d'ordre 4 en fonction du tenseur d'ordre 2 [Dray et al., 2007].

Dans le cadre des matériaux thermoélastiques, un raisonnement similaire peut être employé. En effet, les travaux de *Hill* (1965) ont démontré que les propriétés thermoélastiques étaient étroitement liées aux caractéristiques élastiques. Ainsi, *Levin* (1967) a développé des relations exactes pour déterminer les coefficients de dilatation du composite à partir de ses modules élastiques effectifs et des propriétés de chaque phase. Ces relations permettent ainsi de relier directement les coefficients de dilatation aux propriétés élastiques effectives du composite. Comme pour le problème élastique, pour la prise en compte de l'état d'orientation, *Advani et Tucker* (1987) ont procédé en deux étapes : les coefficients de dilatation du composite unidirectionnel sont calculés, puis moyennés suivant toutes les directions.

Cette procédure est également applicable pour les renforts adoptant un comportement isotrope transverse. Elle permet ainsi d'estimer les propriétés thermoélastiques des renforts dans la direction transverse, généralement très complexes à déterminer d'un point de vue expérimental, tout en moyennant ces propriétés, ce qui s'avère essentiel lorsque les renforts présentent une grande disparité dimensionnelle et structurelle.

1.6.4 Influence des fibres sur la viscosité du composite

Les modèles d'orientation de fibres disponibles actuellement sur les logiciels de simulation ne sont donc pas suffisamment précis, notamment pour la région au cœur de la pièce. Les fibres y sont en général trop alignées dans la direction d'injection (coefficient a_{11} du tenseur d'orientation du second ordre élevé) et la largeur de cette région dans l'épaisseur serait sous-estimée [Li and Luyé, 2018]. La région à cœur est en effet le siège d'un écoulement élongationnel transverse à la direction d'injection, l'effet fontaine, non pris en compte dans les simulations actuelles. L'idée a donc été de coupler l'orientation des fibres avec les modèles de viscosité [Costa et al., 2015]. Sous un écoulement de cisaillement, les fibres ont moins d'effet sur la viscosité globale du composite lorsqu'elles sont alignées dans la direction de cisaillement, alors que c'est l'inverse dans un écoulement élongationnel. Pour ce dernier type d'écoulement, le mouvement des fibres a des effets importants sur la cinématique d'écoulement du polymère. *Li et Luyé* (2018) ont montré que la viscosité à cœur pouvait augmenter d'un facteur 10 si l'orientation des fibres était prise en compte dans les simulations (**Figure 1.20**b). L'augmentation de viscosité reste néanmoins restreinte à une couche limitée à cœur.

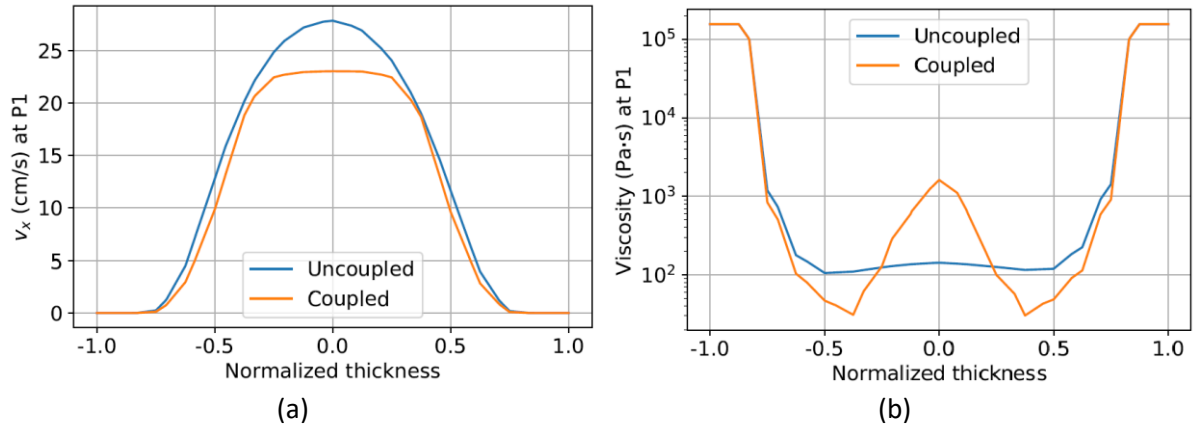


Figure 1.20 Résultats du profil de vitesse (a) et du profil de viscosité (b) issus du modèle couplé écoulement-fibre avec le modèle d'orientation Moldflow® MRD. D'après [Li and Luyé, 2018]

Costa et al. (2015) ont implémenté sur Moldflow® un modèle de viscosité anisotrope induit par les fibres grâce à une fonction utilisateur. Dans ce modèle, la viscosité initiale est augmentée par un facteur constant si l'orientation des fibres est plus aléatoire, correspondant à un degré d'orientation en-dessous d'un seuil critique. Le modèle d'orientation des fibres est basé sur celui de Folgar-Tucker. Cette modification de la viscosité du polymère due à l'orientation des fibres joue un rôle sur l'écoulement dans la cavité, en aplanissant le profil de vitesse parabolique à cœur (**Figure 1.20**a).

Des études ont également montré la disparition du plateau Newtonien à faible taux de cisaillement pour les suspensions de fibres au profit d'une forte augmentation de viscosité, semblable à celle d'un matériau à seuil d'écoulement [Laun, 1984], [Ausias et al., 1992], [Thomasset et al. 2005]. Cette augmentation de viscosité s'expliquerait par le faible degré d'alignement des fibres à taux de cisaillement faible, qui conduirait à un accroissement des contraintes induit par des collisions plus nombreuses entre les fibres en rotation. En effet, moins les fibres sont orientées dans la direction d'écoulement, plus leur contribution au champ de contraintes est élevée. Un modèle de Herschel-Buckley est utilisé pour représenter ce type de comportement rhéologique.

1.6.5 Fibres naturelles

Au sein des matériaux composites, l'utilisation des fibres naturelles représente une part encore mineure (11%). Toutefois, les fibres naturelles acquièrent une part grandissante sur le marché du fait des récentes mesures européennes et mondiales encourageant l'utilisation de matériaux issus de ressources naturelles et renouvelables, mais également de proximité [Mohanty et al., 2005]. Les secteurs du transport et de l'automobile s'en sont notamment emparées pour réduire le poids des véhicules et donc la consommation de carburants [Karus and Kaup, 2002], [Holbery and Houston, 2006]. Les fibres naturelles ont en effet des propriétés mécaniques spécifiques, rapportées à la densité des fibres, comparables aux fibres utilisées traditionnellement pour le renforcement telles que le verre [Bledzki and Gassan, 1999], [Nabi Saheb and Jog, 1999], [Pickering et al., 2016]. La plupart sont utilisées pour des applications dites semi-structurelles où les contraintes thermomécaniques mises en jeu ne sont pas importantes, notamment du fait des connaissances encore relatives sur ces fibres et des incertitudes de leurs propriétés. Le chanvre fait partie des fibres naturelles les plus exploitées en Europe du fait de son prix relativement faible et de propriétés mécaniques plus stables que le lin [Bledzki and Gassan, 1999].

1.6.5.1 Structure et composition des fibres de chanvre

Les fibres libériennes de chanvre sont présentes sous forme de faisceaux au sein de la tige cultivée. Ces faisceaux sont extraits à la suite d'une étape de rouissage sur champ et d'étapes de décortication, séparation et affinage de la paille de chanvre récoltée. Les fibres unitaires composant les faisceaux sont constituées d'une lamelle mitoyenne et de parois cellulaires primaire et secondaire. La paroi primaire est très mince (0,2 µm) et sert de liants entre les différentes fibres élémentaires. Elle est composée de pectines, de lignine et d'autres substances chimiques minoritaires [Bouzouita, 2011]. La paroi secondaire, subdivisée en trois couches (S_1, S_2 et S_3), représente la majorité de la fibre et entoure un canal creux appelé lumen, représentant entre 5 et 10 % de la section transverse pour le chanvre [Pickering et al., 2016]. La couche S_2 est la plus épaisse et contient le taux de cellulose le plus élevé (**Figure 1.21**). La fibre de chanvre utilisée pour le renforcement des composites est issue de cette couche. Elle est composée à hauteur de 80% de microfibrilles de cellulose, orientées en spiral d'un certain angle par rapport aux parois, et connectées entre elles par de l'hémicellulose et de la lignine amorphes, formant un composite multicouche haute-performance [Bledzki and Gassan, 1999], [Bourmaud et al., 2018]. Les microfibrilles, très cristallines et orientées, sont regroupées en paquets pour former des méso-fibrilles.

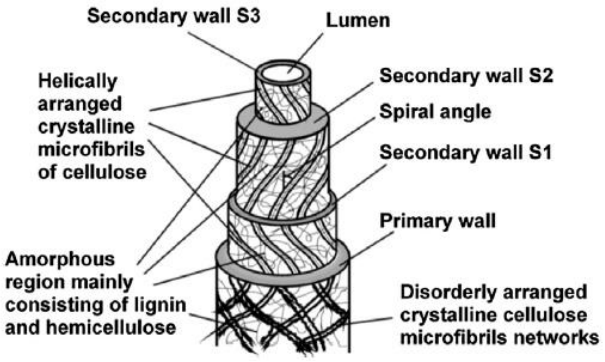


Figure 1.21 Représentation schématique d'une fibre végétale. D'après [Rong et al., 2001]

1.6.5.2 Composition chimique d'une fibre naturelle et influence des paramètres d'extraction

Les fibres naturelles telles que le chanvre sont principalement composées de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de pectines. La proportion de chaque constituant dépend de la nature de la fibre, ainsi que des paramètres de culture et d'extraction des fibres [Bourmaud et al., 2018]. Le constituant majeur de ces fibres est la cellulose. Les fibres naturelles sont en général hydrophiles, d'où la difficulté de les incorporer dans une matrice polymère hydrophobe comme nous le verrons par la suite. Les fibres naturelles possèdent un taux d'humidité non-négligeable qui dépend de la proportion des constituants amorphes (hémicellulose, lignine, pectines) et du taux de porosité [Bledzki and Gassan, 1999].

La **cellulose** est le constituant majeur des fibres naturelles, pouvant atteindre 80% pour le chanvre. Il s'agit d'une microstructure semi-cristalline issue d'une succession de régions très ordonnées (cristallines) et de régions amorphes. Le taux de cristallinité de la cellulose peut atteindre les 80% dans les fibres naturelles et les propriétés mécaniques de cette cellulose cristalline ont été estimées avec un module d'Young de 135 GPa et un comportement très anisotrope [Bledzki and Jaszkiewicz, 2010]. Les groupes hydroxyles (-OH) libres de la cellulose permettent la formation de liaisons hydrogènes entre les chaînes de cellulose. Ces liaisons apportent beaucoup de rigidité et de résistance aux fibres et empêche la pénétration de solvants. Les zones amorphes peuvent en revanche réagir avec les molécules d'eau [Bouzouita, 2011].

L'**hémicellulose** présente des chaînes courtes et très ramifiées par rapport à la cellulose. De ce fait, l'hémicellulose possède un taux de cristallinité très faible (10 à 100 fois inférieur à la cellulose) [Bledzki and Gassan, 1999] et présente une rigidité très faible (2 GPa en atmosphère sèche) [Kozlowski et al., 2008]. Les nombreux groupes hydroxyles de l'hémicellulose rendent la fibre très hydrophile et augmentent la prise d'humidité (dégradation) [Thygesen, 2006].

La **lignine** joue le rôle de matrice en collant les fibres ensemble. Elle permet d'établir le transfert de contraintes à l'échelle de la microfibrille et de la fibre unitaire [Thygesen, 2006]. Ceci améliore la rigidité des fibres et leur résistance à la compression. La lignine est présente au sein des parois cellulaires primaires et secondaires, avec une forte concentration au niveau des lamelles mitoyennes. Sa concentration dépend des paramètres de culture. En effet, les fibres sont retirées avant l'augmentation importante du taux de lignine pour faciliter l'extraction des fibres de la tige [Bourmaud et al., 2018]. La lignine contribue aussi à la résistance des fibres à l'eau, mais son élimination par traitement thermique (séchage) est parfois bénéfique pour améliorer les caractéristiques de la fibre du fait de sa faible rigidité (4 GPa) [Bledzki and Gassan, 1999].

Les **pectines** sont majoritairement présentes sur la couche extérieure de la fibre (paroi primaire) et sont très hydrophiles avec la présence de groupes d'acide carboxylique [Nguyen, 2016].

Les paramètres d'extraction ont une influence sur la proportion de chacun de ces constituants au sein de la fibre de chanvre. Dans un premier temps, le temps de récolte dépend de l'augmentation du taux de lignine dans la tige. Une concentration importante rend l'étape d'extraction des fibres plus difficile. *Pickering et al.* ont montré qu'un temps de maturité optimal permettait d'obtenir des propriétés optimisées des fibres [Pickering et al., 2007]. Ensuite, le rouissage est un procédé biologique permettant de faciliter la séparation de la fibre des autres constituants du chanvre. Le taux d'humidité augmente pendant cette période, ainsi que le taux de cristallinité de la cellulose des fibres. Le

rouissage permet également la dégradation partielle des pectines et de l'hémicellulose. Il existe un temps optimal de rouissage qui une fois dépassé, voit le taux de cristallinité diminuer par altération enzymatique de la cellulose [Placet et al., 2017]. Les conditions de rouissage affectent la morphologie de la fibre, ses propriétés mécaniques et sa capacité d'adhésion aux matrices thermoplastiques ou thermodurcissables. La paille de chanvre subit l'étape de décortication, où les fibres sont séparées du corps de la tige par l'ouverture des faisceaux de fibres. Cette séparation des fibres permet une meilleure pénétration de la matrice polymère lors de la mise en œuvre. Enfin, la fibrillation permet d'affiner les faisceaux et les fibres élémentaires en dégradant les liaisons, principalement constituées de lignine et pectines, entre les fibres. Cette dernière étape permet l'obtention de fibres présentant les propriétés mécaniques les plus élevées.

1.6.5.3 Propriétés physico-mécaniques des fibres de chanvre

Les fibres de chanvre possèdent des propriétés mécaniques spécifiques comparables aux fibres de verre grâce à leur faible densité (1,4 g/cm^3). Néanmoins, les propriétés physico-mécaniques de la fibre dépendent majoritairement de la composition chimique et de la structure. Ces propriétés sont très variées pour des fibres de différentes natures (**Tableau i**), ainsi que de même nature [Marrot et al., 2013]. Elles sont également liées aux défauts géométriques propres aux fibres naturelles. En effet, le diamètre d'une telle fibre n'est pas constant suivant sa longueur. La première partie a permis de montrer que les propriétés de la fibre de chanvre dépendent de paramètres liés à l'état naturel de la fibre (teneur en cellulose, cristallinité, angle des microfibrilles, taux de porosités, taille des lumens) et aux processus d'obtention de la fibre (climat, maturité, extraction). Le troisième facteur expliquant la grande variété de résultats disponibles dans la littérature ([Nadi Saheb and Jog, 1999], [Mohanty et al., 2005], [Bourmaud and Baley, 2012], [Bouzouita et al., 2010], [Pickering et al., 2016]) est lié aux conditions de l'essai de traction (vitesse d'essai, longueur des jauges de mesure, taux d'humidité et température). Le module d'Young de la fibre de chanvre est généralement compris entre 30 et 70 GPa dans la littérature.

1.6.5.3.1 Influence de la microstructure et de la composition chimique

Bledzki et Gassan (1999) ont montré que parmi les paramètres intrinsèques de la fibre, deux facteurs influençant de manière prépondérante les propriétés mécaniques : la teneur en cellulose et l'angle des microfibrilles. En effet, la teneur en cellulose est une bonne indication de la rigidité de la fibre, le module d'Young de la cellulose cristalline étant très élevée (i.e. 135 GPa [Bourmaud et al., 2018]). *Thygesen* (2006) a montré que la rigidité de la fibre de chanvre semblait accroitre linéairement avec le taux de cellulose et la cristallinité. Cette teneur en cellulose varie entre 70-80% pour le chanvre [Marrot et al., 2013]. De plus, l'angle des microfibrilles de cellulose par rapport à la paroi de la fibre explique les propriétés mécaniques diverses au sein des fibres naturelles. Plus les microfibrilles sont orientées dans l'axe de la fibre (i.e. l'angle de spiral est faible), plus la rigidité de cette fibre sera élevée. Cependant, un angle de spiral faible implique une anisotropie de la fibre plus élevée [Bourmaud et al., 2018] et un comportement plus fragile. Un angle des microfibrilles moyen de 4% a été mesuré par diffraction des rayons X pour le chanvre, expliquant sa rigidité relativement élevée parmi les fibres naturelles [Fink et al., 1999]. Néanmoins, comme le précise dans son étude *Thygesen*, cet angle des microfibrilles peut varier considérablement entre deux couches de la paroi secondaire de la fibre. Des angles compris entre 0 et 5° ont été mesurés pour la couche S_2 et compris entre 70 et 90° pour la couche S_1. Ces variabilités structurelles entrainent des différences de rigidité et de concentrations de contraintes, induisant un risque de fissuration entre les couches concentriques de la fibre. Des essais de traction réalisés sur des fibres naturelles ont par ailleurs montré un réalignement progressif des

microfibrilles de cellulose au début de l'essai, induisant une augmentation de la rigidité (**Figure 1.22**). Dans le cas d'une fibre enrobée dans une matrice polymère, cette réorientation des microfibrilles ne pourrait s'effectuer que partiellement et la rigidité apportée par la fibre ne correspondrait pas exactement à celle mesurée sur la fibre seule [Bourmaud et al., 2018]. Des essais de sollicitations dynamiques de charge-décharge en traction de fibres naturelles ont permis de montrer une augmentation du module de la fibre avec les cycles, mettant en évidence des réarrangements internes de la fibre [Baley, 2002], [Placet, 2009].

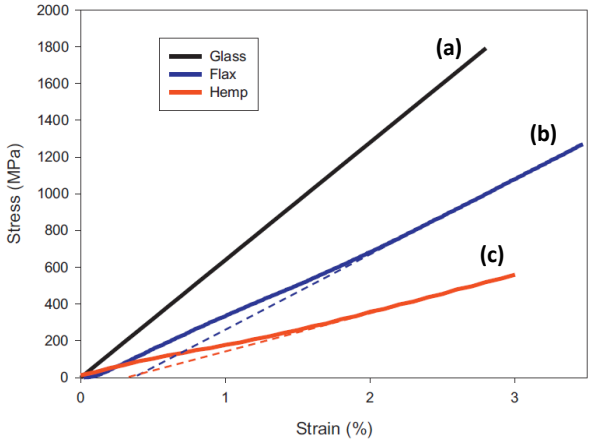


Figure 1.22 Comportement en traction de fibres de verre (a), de lin (b) et de chanvre (c). D'après [Marrot et al., 2013]

Del Masto et al. (2017) ont également montré qu'il existait un lien entre la morphologie de la fibre et l'anisotropie mécanique des fibres. La forme elliptique des fibres de chanvre génère des champs de contraintes très hétérogènes au cours d'un essai de traction. Le degré d'ellipsité a donc une influence sur le comportement mécanique de la fibre. De plus, l'influence du diamètre de la fibre sur les propriétés mécaniques a déjà été reporté à plusieurs reprises dans la littérature [Baley, 2002], [Marrot et al., 2013]. Une baisse du module longitudinal avec l'augmentation du diamètre apparent de la fibre a été noté. Ceci s'explique par une augmentation de la taille du lumen avec le diamètre de la fibre, qui n'est pas prise en compte dans la plupart des essais de traction. Il a également été remarqué que les fibres cassaient dans des régions où leur diamètre est élevé, possédant une probabilité plus haute de contenir des défauts. Cela met en évidence l'importance du niveau d'extraction des fibres naturelles et de l'étape de fibrillation.

1.6.5.3.2 Caractérisation de l'anisotropie thermomécanique des fibres naturelles

Le comportement anisotrope des fibres naturelles est également un paramètre important, mais qui ne reste toutefois qu'évoqué partiellement dans la littérature. Cette absence de données s'explique par la difficulté expérimentale que représente la caractérisation des propriétés transverses des fibres naturelles. Pourtant, afin de déterminer leur performance pour des applications composites potentielles, une compréhension de cette anisotropie thermomécanique est nécessaire. Au niveau structurel, les microfibrilles de cellulose sont des composants fortement anisotropes. *Baley* (2002) et *Salmén* (2004) ont par exemple imposé un module longitudinal de 134 GPa et un module transversal de 27,2 GPa dans un calcul micromécanique pour pouvoir décrire les propriétés de la fibre de lin (respectivement la fibre de bois). A cela vient s'ajouter la forme élancée des microfibrilles de cellulose qui renforce cette anisotropie.

Pour l'estimation du degré d'anisotropie des fibres naturelles, deux voies sont principalement explorées : une méthode inverse à partir d'une technique de nano-indentation ou une estimation des propriétés transverses par le calcul. La technique de nano-indentation a donné une anisotropie mécanique prononcée, avec un module longitudinal beaucoup plus élevé que le module transverse, pour des fibres cellulosiques enrobées dans une matrice thermodurcissable [Bourmaud and Baley, 2009]. Il est néanmoins important de remarquer que le module longitudinal de nano-indentation est plus faible que le module obtenu par un essai de traction conventionnel, du fait d'échelles et de méthodes de mesures différentes [Bourmaud and Baley, 2012]. La technique de nano-indentation permet également de comparer la rigidité au sein de la paroi cellulaire [Marrot et al., 2013].

Ensuite, l'approche numérique peut être appliquée à l'échelle d'un composite unidirectionnel ou d'une fibre élémentaire pour en déterminer ses propriétés thermomécaniques. Pour la première approche, des essais de traction sont effectués à plusieurs angles d'orientation sur des composites renforcés de fibres orientées unidirectionnellement. Pour la détermination du module transverse de la fibre, la structure du composite est simplifiée en un Volume Elémentaire Représentatif (VER) constitué d'un empilement de matrice et de renforts. Des modèles semi-empiriques tels que les équations de Halpin-Tsaï ou Tsaï-Hahn peuvent être utilisés pour déterminer le module transverse [Cichocki and Thomason, 2002], [Thomason et al., 2017]. Pour la seconde approche, la fibre naturelle est considérée comme un matériau composite constitué d'une matrice de lignine et d'hémicellulose renforcée par des microfibrilles de cellulose. La fibre est ainsi modélisée par un empilement de plis unidirectionnels, dont l'orientation dépend de l'angle des fibrilles de cellulose dans chaque couche de la paroi cellulaire secondaire [Baley, 2002]. L'estimation des propriétés mécaniques s'effectuent à partir du modèle semi-empirique d'Halpin-Tsaï [Halpin and Kardos, 1976]. Bien que les deux méthodes numériques possèdent des approches similaires, la première, basée sur un composite renforcé de fibres unidirectionnelles, donne des propriétés moyennées sur un grand nombre de fibres possédant une grande variabilité structurelle. L'étude de *Thomason et al.* (2017) sur le composite unidirectionnel de fibres de lin a donné un module longitudinal et transverse moyen de la fibre de 62,5 et 1 GPa alors que l'étude de *Baley* (2002) sur la fibre de lin seule a donné respectivement 87,3 et 13,3 GPa. La comparaison de ces deux études montre l'influence de la matrice polymère (époxy dans [Thomason et al., 2017]) sur le blocage de l'angle des microfibrilles lors de la sollicitation en traction du composite. Concernant la différence du degré d'anisotropie mécanique entre les deux études, celle-ci peut aussi être influencée par le fait de considérer une matrice polymère parfaitement isotrope dans l'étude de *Thomason et al.* (2017) alors qu'une anisotropie due à l'orientation moléculaire peut exister. De plus, dans l'étude de *Baley* (2002), l'anisotropie de la cellulose cristalline imposée dans les équations micromécaniques est difficilement quantifiable expérimentalement.

Finalement, les résultats d'essais mécaniques permettant d'estimer le degré d'anisotropie des fibres de chanvre reste assez rare dans la littérature à ce jour. On peut toutefois rapporter un module transverse obtenu par nano-indentation de 5 ± 1,5 GPa pour un module longitudinal compris entre 20 et 40 GPa [Bourmaud et al., 2018]. Dans leur étude numérique par éléments finis de la relation entre la géométrie 3D et le comportement mécanique de la fibre de chanvre, *Del Masto et al.* (2017) ont imposé dans leur modèle des modules longitudinal et transversal de 75 et 11 GPa. Pour ce qui est du coefficient d'expansion thermique (CET) des fibres naturelles, seules les études menées sur un composite unidirectionnel permettent de l'estimer. Pour toutes les fibres naturelles étudiées (jute [Cichocki and Thomason, 2002], lin et sisal [Thomason et al., 2017]), un CET longitudinal négatif a été obtenu pour des températures allant de -50 à 50°C, signifiant une réduction de la longueur de la fibre

lorsque celle-ci est chauffée. A température ambiante, le CET longitudinal moyen des fibres prend une valeur de -10 µm/m-°C, alors que le CET transverse moyen tourne autour de 80 µm/m-°C. De plus, l'anisotropie thermique des fibres naturelles s'accroit avec la température.

Une telle anisotropie thermomécanique des fibres de chanvre a sans aucun doute un effet non-négligeable lors du refroidissement de la pièce injectée. Avec le décalage des coefficients d'expansion thermique entre les fibres et la matrice, des contraintes vont s'établir à l'interface fibre/matrice ayant une influence sur le retrait final de la pièce, ainsi que sur la capacité de l'interface à transférer les contraintes lors d'une sollicitation mécanique. Tenir compte de ce haut degré d'anisotropie des fibres de chanvre dans les simulations numériques parait donc primordial dans la prédiction dimensionnelle des pièces composites injectées.

1.6.5.4 Les biocomposites

Au cours des dernières décennies, l'utilisation de matériaux biosourcés a connu un essor important notamment dans le secteur du transport. L'incorporation de renforts naturels dans une matrice polymère permet une valorisation de ressources à faible coût, issues de l'agriculture locale. De tels composites permettent d'alléger les structures et d'améliorer leurs caractéristiques d'amortissement [Nguyen, 2016]. Néanmoins leur développement a nécessité de nombreuses études sur leur structure, leur composition chimique, leurs propriétés et leur compatibilité avec une matrice polymère.

1.6.5.4.1 Choix et rôle de la matrice polymère

Pour l'utilisation de fibres naturelles en tant que renforts, la matrice polymère joue le rôle de barrière contre les environnements néfastes, protège la surface des fibres de l'abrasion mécanique et transfert les chargements vers les fibres [Pickering et al., 2016]. Néanmoins, la nature hydrophile des fibres de cellulose est un problème majeur pour leur utilisation en tant que renforcement dans des matrices polymères hydrophobes. Cette caractéristique, du fait des groupes hydroxydes présents en surface, va intensifier le phénomène d'agrégation des fibres au sein de la matrice, ce qui fragilise les structures. De plus, bien que la rugosité de la couche externe de fibre soit influencée par le rouissage et les méthodes d'extraction [Le Duigou et al., 2012], la résistance de l'interface fibre/matrice brute est très faible et ne permet pas un transfert optimal des chargements mécaniques. Un agent de couplage est donc nécessaire entre les fibres et la matrice. En général, un anhydride maléique greffé au polymère de la matrice (ex. PP-g-MA pour une matrice polypropylène) est utilisé pour assurer la compatibilité entre la matrice et les fibres. Cet agent réagit avec les groupes hydroxyles (-OH) en surface de fibre pour former des liaisons covalentes ou hydrogènes [Beckermann and Pickering, 2008]. Tous les groupes (-OH) de la fibre de cellulose ne peuvent participer à ces liaisons avec l'agent de couplage (liaisons avec d'autres composés (lignine, hémicellulose) pour unifier le faisceau de fibres ou liaisons avec des molécules d'eau responsables de la prise d'humidité). Un traitement préalable est nécessaire pour libérer certains groupes hydroxyles par destruction des composés amorphes et favoriser l'adhésion avec la matrice [Beckermann and Pickering, 2008]. Un traitement en milieu basique des fibres permet la suppression des composés amorphes.

La seconde contrainte à aborder pour le développement d'un composite renforcé par des fibres naturelles est la faible température de mise en œuvre, ne devant pas dépasser les 200°C. Au-delà de cette température, les fibres se dégradent vite [Pickering et al., 2016]. Cette contrainte limite donc le choix de la matrice polymère. Dans le cadre des matrices thermoplastiques, le polyéthylène (T_f = 90-140°C) ou le polypropylène (T_f = 145-175°C) sont généralement utilisés et permettent l'utilisation de fibres naturelles.

Enfin, l'incorporation de fibres végétales au sein d'une matrice polymère présente un taux de porosités conséquent par rapport à un composite à renfort minéral. On retrouve ces inclusions d'air à l'interface fibre/matrice du fait de la mouillabilité limité des fibres naturelles, mais également au sein même des fibres avec les lumens centraux et des porosités dans les faisceaux de fibres. Ces porosités à l'interface fibre/matrice rendent d'autant plus faible la résistance du composite perpendiculairement à l'axe de la fibre [Thygesen, 2006]. Plus la concentration de fibres au sein du polymère est élevé, plus les porosités sont nombreuses.

1.6.5.4.2 Etapes de production de pièces composites renforcées par des fibres naturelles de chanvre

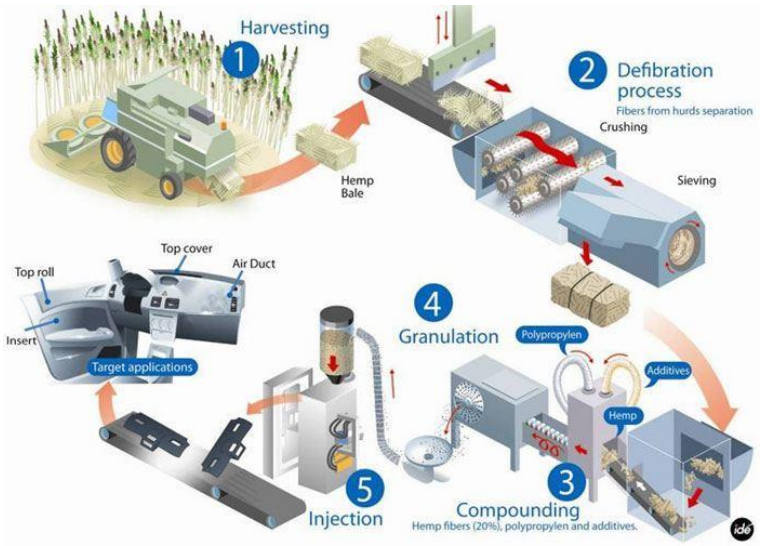


Figure 1.23 Récapitulatif des étapes de production de pièces composites injectées, renforcées par des fibres naturelles [document APM]

La **Figure 1.23** permet de résumer l'ensemble des étapes nécessaires à l'obtention de pièces injectées, renforcées par des fibres naturelles de chanvre. Tout d'abord, l'étape **(1)** consiste en la récolte des tiges de chanvre. De cette première étape vont dépendre la structure, la composition et les propriétés mécaniques de la fibre. Après application du procédé de rouissage, la paille de chanvre est soumise au processus de défibrillation **(2)**. Cette étape permet d'affiner les faisceaux et les fibres élémentaires en séparant les copeaux de chènevottes, aux propriétés très faibles, des fibres. Les fibres de chanvre ainsi obtenues vont passer à l'étape de compoundage et de granulation **(3-4)**. Au cours de celles-ci, les fibres vont être mélangées avec un polymère thermoplastique en fusion et des additifs (agents de couplage). Pour ce faire, une extrudeuse double-vis est employée permettant un dosage séparé. La matrice thermoplastique est d'abord portée à l'état fondu, puis les fibres sont incorporées. Au cours de cette étape, la vitesse de rotation de la vis est primordiale. En effet, une vitesse de rotation de vis élevée peut provoquer des inclusions d'air, une température excessive et des ruptures de fibres, alors qu'une vitesse faible peut induire un mouillage insuffisant des fibres et une interface faible avec la matrice [Pickering et al., 2016]. La dernière phase correspond à l'étape d'homogénéisation du mélange et au dégazage. La longueur des fibres est réduite au cours de cette étape. A la sortie de l'extrudeuse, le jonc de composite est refroidi, puis broyé pour obtenir les granulés nécessaires à l'injection [Gehring, 2013]. Enfin, l'injection des granulés extrudés permet l'obtention de pièces composites, renforcés par des fibres naturelles **(5)**. Dans le cadre de l'étude, ces pièces sont à destination de l'intérieur automobile tels que des tableaux de bord, des panneaux de porte ou des consoles centrales.

Finalement, les propriétés mécaniques de composites renforcés par des fibres naturelles sont très variables. Le comportement des fibres au sein des composites dépend de nombreux facteurs : culture, méthode d'extraction, traitements complémentaires, compoundage et procédé de mise en forme.

Rappel des objectifs de la thèse

D'un point de vue industriel, l'objectif de la thèse est d'améliorer la prédiction des retraits et déformations des thermoplastiques injectés et renforcés par des fibres naturelles. Pour cela, il est nécessaire d'identifier les paramètres et phénomènes prépondérants sur les retraits du matériau biocomposite injecté, et de mieux comprendre les physiques jouant un rôle dans le procédé d'injection, plus particulièrement celles en interaction avec les fibres naturelles, et d'en améliorer la modélisation afin de mieux prédire les retraits du matériau injecté dans les codes de simulation.

D'un point de vue expérimental, un moule d'injection spécifique instrumenté, de géométrie simple, a été conçu au cours du projet afin d'établir un dialogue entre la simulation du procédé sur le logiciel Moldflow et des mesures de retraits anisotropes, tout en discutant de la modélisation de la physique des différents phénomènes et du comportement mécanique. Ce moule mettra également en évidence l'influence des paramètres de mise en œuvre sur les retraits.

Le second chapitre de ce manuscrit détaille les matériaux étudiés dans ces travaux de thèse ainsi que les techniques expérimentales employées pour la caractérisation thermo-physique fine du biocomposite. De plus, deux dispositifs expérimentaux développées au cours du projet sont décrits dans ce chapitre : un moule d'injection spécifique permettant d'étudier l'influence des paramètres sur les retraits ; une technique de corrélation d'images (DIC) permettant les mesures du champ de retraits dans le plan d'écoulement sur l'ensemble d'une plaque injectée.

Le troisième chapitre s'appuie sur l'article publié dans le journal ***Polymers*** en novembre 2020 et intitulé : « *Fiber Orientation and Concentration in an Injection-Molded Ethylene-Propylene Copolymer Reinforced by Hemp* ». Cet article s'intéresse à la caractérisation et à l'analyse des microstructures de pièces en biocomposite injectées, afin de comprendre les variations induites par le procédé sur les propriétés thermomécaniques. Une étude complémentaire de l'article poursuit l'étude par l'estimation des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre grâce à l'utilisation du modèle micromécanique de Mori-Tanaka.

Le quatrième chapitre développe le critère de solidification mise en place pour la simulation numérique. Il s'agit d'un modèle semi-empirique développé dans cette étude, qui a l'avantage d'être facilement caractérisable et implémentable sur un code de calcul numérique, et permet de décrire macroscopiquement l'effet de la cristallisation sur la viscosité du polymère.

Le cinquième chapitre détaille la technique de corrélation d'images utilisée pour mesurer la variation des retraits locaux sur l'ensemble de la surface d'une plaque injectée. Cette méthodologie permet d'examiner les effets de différents paramètres ou conditions d'injection tels que le niveau de pression de maintien, la vitesse d'injection, les blocages géométriques et la configuration du seuil d'injection. Ce chapitre est complété d'une étude visant à confronter les mesures expérimentales de retraits par la technique de corrélation d'images aux retraits calculés par le code de calcul Moldflow.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales 44
2.1 Le matériau d'étude et sa caractérisation 44
2.1.1 Présentation du matériau d'étude 44
2.1.2 Calorimètre différentiel à balayage (DSC) 44
2.1.3 Caractérisation Pression-volume-Température (PvT) 45
2.1.4 Mesures de densité 46
2.1.5 Dissolution de la matrice polymère 47
2.1.6 Caractérisation du comportement rhéologique 48
2.1.7 Microtomographie par rayons X 51
2.1.8 Détermination des Coefficient d'expansion thermique (CET) 51
2.1.9 Essais de traction quasi-statiques 52
2.1.10 Banc ultrasons 53
2.2 Conception du moule instrumenté WARP3D 54
2.2.1 Présentation du moule 54
2.2.2 Dimensionnement de la cavité moule 55
2.2.3 Présentation des capteurs équipant le moule 58
2.2.4 Présentation des configurations d'injection 59
2.2.5 Dispositifs de marquage pour l'évaluation des retraits dans le plan 61
2.2.6 Mesure des retraits par profilomètre 62
2.3 Utilisation d'une technique de corrélation d'images pour la mesure des retraits 62
2.3.1 Description du montage pour la prise d'images 63
2.3.2 Première étape : le traitement d'images 64
2.3.3 Seconde étape : la technique de corrélation d'images sur le logiciel CORRELI 65

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

2.1 Le matériau d'étude et sa caractérisation

2.1.1 Présentation du matériau d'étude

Le matériau d'étude est un composite thermoplastique renforcé de fibres naturelles, développé par l'entreprise Automotive Performance Material (APM, France) pour l'injection de pièces structurelles automobiles. Ce composite respecte les réglementations environnementales actuellement en vigueur dans le secteur, qui encouragent l'utilisation de matériaux renouvelables et permet une réduction de poids pouvant aller jusqu'à 25% par rapport au polypropylène chargé de 20% en masse de talc utilisé auparavant dans certaines pièces automobiles. Cela procure au biocomposite un argument non-négligeable actuellement face à la course à la réduction de la consommation des véhicules.

Le biocomposite étudié est constitué d'une matrice copolymère polypropylène/éthylène, renforcé par 20% en masse de fibres de chanvre. Les fibres naturelles employées ont une densité moyenne de 1,4 g/cm^3, alors que la matrice présente une densité de 0,905 g/cm^3. La composition chimique des fibres a été caractérisée selon la méthode de Van Soest et se compose entre autres de cellulose (72.3% ± 0.1), hémicelluloses (7.7% ± 0.1), lignine (1.6% ± 0.1) [Puech et al., 2017].

Avant leur incorporation à la matrice, les fibres subissent entre autres une étape de rouissage : exposition au soleil, permettant la séparation de l'écorce avec la tige. La durée de ce rouissage est adaptée aux applications pour la fabrication de composites. Ensuite, les fibres subissent un traitement de découpe et sont mélangées à la matrice par extrusion. Elles possèdent, une fois les granulés du biocomposite mis en forme, une longueur moyenne de 600 µm et un rapport de forme moyen de 20. Cependant, cette moyenne n'est que peu représentative de la grande diversité dimensionnelle des fibres présentes dans la matrice. On trouve en effet des fibres sous forme de faisceau de diamètre 50 à 200 µm, ainsi que des fibres unitaires de diamètre 5 à 20 µm pour lesquelles les rapports de forme peuvent atteindre 100.

2.1.2 Calorimètre différentiel à balayage (DSC)

Dans cette étude, la caractérisation de la température de cristallisation et de l'impact de la vitesse de refroidissement a été effectuée sur une DSC Q1000 TA Instruments. Les analyses anisothermes ont été réalisées sous balayage d'azote sur des échantillons du biocomposite fabriqués par thermo-presse à partir de granulés.

Les échantillons ont été chauffés à une vitesse de 10°C/min jusqu'à la température de 190°C qui est la température maximum que les fibres naturelles supportent et qui est inférieure à la température de fusion à l'équilibre thermodynamique d'un iPP située autour de 208°C [Monasse and Haudin, 1985]. Cette température de 190°C ne permet donc pas de fondre tous les germes potentiellement présents dans la matrice.

Les refroidissements ont été réalisés à une vitesse constante comprise entre 1 et 40°C/min jusqu'à 40°C. La masse de l'échantillon initiale insérée dans le four de la DSC a été adaptée en fonction de la vitesse de refroidissement imposée, de manière à éviter l'apparition de gradients thermiques au sein de l'échantillon. Ainsi, cette masse pouvait varier de 1 à une dizaine de milligrammes, en fonction de la vitesse de refroidissement.

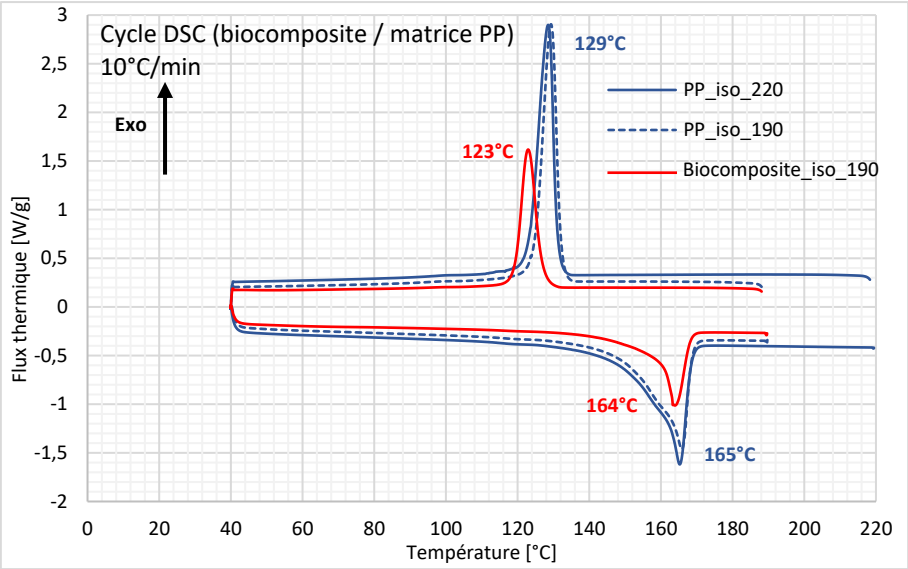


Figure 2.1 Mesures DSC sur granulés du biocomposite et de matrice PP vierge

Les taux de cristallinité ont été calculés à partir de l'intégration du pic endotherme de fusion. Pour cela, la ligne de base a été déterminée par une loi des mélanges entre les pentes du flux de chaleur issu de la phase solide du matériau et de la phase liquide. Pour les calculs de taux de cristallinité, l'enthalpie de fusion 100% cristallin du PP a été choisi à 207 J/g, valeur issue de la littérature [Gee and Melia, 1970] :

$$\chi = \frac{\Delta h_m}{\Delta h_f^{100\%}(1-\omega_f)} \text{ x } 100\% \qquad \textit{Eq. 2.1}$$

où Δh_m est l'enthalpie du pic endotherme de fusion ; $\Delta h_f^{100\%,}$ l'enthalpie de fusion 100% cristallin du PP ; ω_f, le taux massique de fibre de l'échantillon.

Pour une vitesse de refroidissement référence de 10°C/min, un taux de cristallinité moyen de 32 % a été calculé pour le biocomposite. En revanche, ce taux s'élève à 38 % pour la matrice PP pure. Ce résultat peut paraître surprenant, à l'opposé d'un effet potentiel nucléant des fibres, mais l'ajout de compatibilisant pour les fibres et autres additifs ont certainement un rôle inhibiteur sur la cinétique de cristallisation et le taux final de cristallinité.

2.1.3 Caractérisation Pression-volume-Température (PvT)

Afin de prédire le retrait volumique des pièces moulés par injection induit par le refroidissement et la cristallisation pour des thermoplastiques semi-cristallins, il est essentiel de caractériser l'évolution du volume spécifique du matériau. Cette caractérisation a été menée au sein d'Autodesk Moldflow Plastics Labs par l'intermédiaire d'un appareil Gnomix PvT en refroidissement isobare à 3 K/min (de 190 à 80°C) sous une pression constante comprise entre 10 et 200 MPa. Les résultats obtenus ont également permis d'identifier l'influence de la pression appliquée sur la température de début de cristallisation (**Figure 2.2**a), nécessaire au développement d'un critère de solidification pour la simulation du procédé.

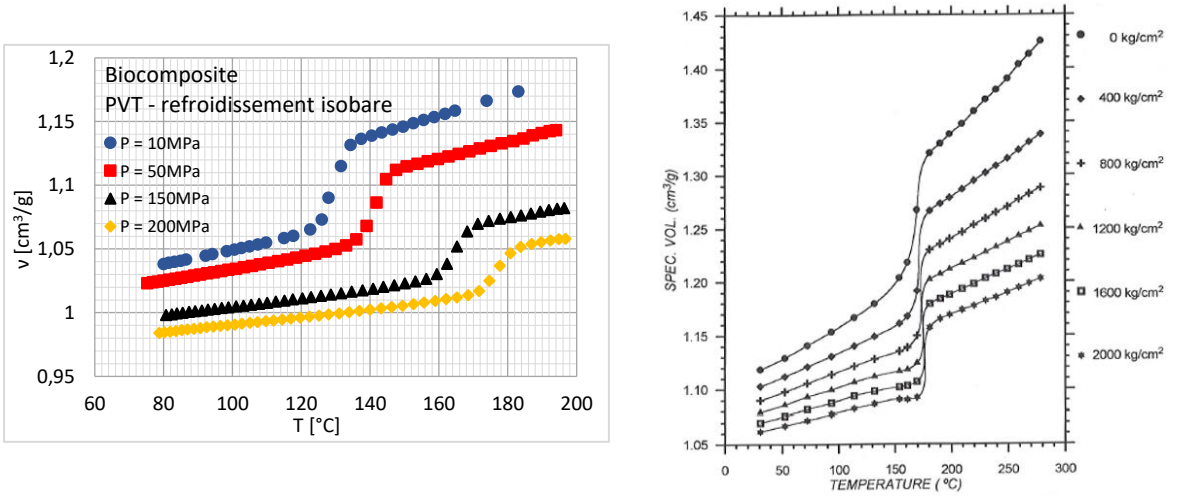
La condition de refroidissement isobare lors de chaque cycle de mesures PvT est essentielle à la caractérisation de l'évolution du volume spécifique durant la cristallisation sachant que celle-ci est très dépendante de la pression [Luyé et al., 2001]. Pourtant, on retrouve de façon courante dans la

littérature des diagrammes PvT déterminés par variation de pression en isotherme avec pour conséquence une transition cristalline indépendante de la pression (**Figure 2.2**b), correspondant à la température de cristallisation à la plus haute pression de l'essai. Néanmoins, comme on peut le constater sur la **Figure 2.2**a, l'application d'une pression accélère la cinétique de cristallisation. Ainsi, lorsqu'un cycle de pression est appliqué proche de la température de début de cristallisation à pression atmosphérique, la croissance des sphérolites s'initie à haute pression et engendre un début de retrait de cristallisation. Lorsque l'on retourne à la pression atmosphérique, le polymère aura en partie cristallisé alors que la cristallisation n'aurait pas dû avoir lieu à cette température si la pression était restée constante. Il en résulte des profils PvT où la transition liquide/solide est encadrée dans une plage restreinte de température quel que soit la pression (**Figure 2.2**b), et qui ne reflètent pas l'effet de cette pression sur la cinétique de cristallisation. Pour comparaison la fin de cette transition à pression atmosphérique pour un iPP caractérisée par variation de pression en isotherme se situe autour de 160°C ; tandis qu'avec une condition de refroidissement isobare, elle est proche de 122°C, plus en accord avec des résultats de calorimétrie.

Notons que cette transition est pilotée par une cinétique de cristallisation et que si celle-ci était facilement identifiable, on ne pourrait s'intéresser qu'à la variation du volume spécifique purement liquide ou purement solide, et obtenir la variation du volume spécifique pendant la transition cristalline par l'intermédiaire d'une simple loi des mélanges :

$$v(T,P) = \alpha . v_S(T,P) + (1-\alpha) . v_L(T,P) \qquad \textit{Eq. 2.2}$$

où v_s est le volume spécifique de la phase solide ; v_l, le volume spécifique de la phase liquide ; α, le taux de cristallinité relative. Hélas, ce taux dépend de l'historique en température et en pression du matériau.



(a) (b)

Figure 2.2 Diagramme PvT du biocomposite caractérisé en refroidissement isobare par Autodesk (a) et diagramme PvT d'un iPP caractérisé par paliers de pression isothermes (b). D'après [Zoller and Walsh, 1995]

2.1.4 Mesures de densité

Des mesures de densité ont été déterminées à partir de pesées sur une balance de précision XS de Mettler Toledo. Des échantillons de 5x5 mm² ont été prélevés sur des plaques injectées afin d'évaluer une éventuelle distribution dans le plan d'écoulement. Du fait de la densité des granulés du biocomposite (0,98 g/cm³), de l'éthanol 96,2% d'une densité de 0,809 g/cm³ à 20°C a été utilisé comme solvant pour ces mesures.

Des mesures ont également été réalisées sur des plaques injectées de matrice PP vierge afin de noter si une variation de la cristallisation dans la longueur des plaques existait du fait des différentes conditions de procédé subies au cours du cycle d'injection.

Le principe de la mesure consiste à peser l'échantillon à l'air, puis à peser ce même échantillon dans le solvant. Connaissant la densité du solvant, les deux poids mesurés permettent de déterminer la densité de l'échantillon par le principe d'Archimède.

2.1.5 Dissolution de la matrice polymère

Afin d'étudier notamment la répartition des fibres de chanvre au sein de plaques injectées et leur influence sur les retraits, la concentration en fibres a été mesurée et analysée. Il est toutefois plus complexe de séparer les renforts d'une matrice polymère lorsqu'elle est chargée avec des fibres naturelles plutôt que des fibres minérales, où une simple pyrolyse est nécessaire. Ainsi, le protocole choisi fait intervenir un montage à reflux et un système de filtration permettant de dissoudre les granulés de matière et de récupérer les fibres naturelles.

Dans un premier temps, une masse d'environ 1 g d'échantillon ou de granulés est séchée à 100°C pendant 15 minutes, puis est pesée. L'étape suivante consiste à dissoudre la matrice polymère des échantillons afin de n'en récupérer que les fibres naturelles. Les échantillons pesés sont introduits dans un ballon contenant 250 mL de 1-2-4-trichlorobenzène. Le ballon est placé dans un chauffe-ballon, au-dessus duquel une colonne à reflux est disposée. La température du chauffe-ballon est fixée à 170°C et la dissolution de la matrice PP/E se déroule sur 3h. Après la dissolution complète de la matrice, le contenu du ballon est filtré sous vide. Pour cela, un système Büchner relié à une pompe à vide est employé sous hotte (**Figure 2.3**). Un papier filtre, préalablement pesé, est disposé au sein de l'entonnoir Büchner et est humidifié par du trichlorobenzène pour que le papier soit collé hermétiquement sur l'entonnoir. Le contenu du ballon est ensuite agité pour récupérer les fibres sur les bords, puis est versé dans l'entonnoir. Lorsque toute la solution est versée, les fibres retenues sur le papier filtre sont séchées sous hotte pendant 12h. L'ensemble fibres/papier filtre est finalement pesé. La concentration en fibres correspond au ratio entre le poids initial des échantillons pesés initialement et le poids final des fibres retenues par le papier filtre.

Figure 2.3 Dispositif de filtration sous vide pour la récupération des fibres naturelles

2.1.6 Caractérisation du comportement rhéologique

2.1.6.1 Essais transitoires pour détermination de la viscosité stabilisée

Les polymères renforcés par des fibres adoptent dans un premier temps un régime transitoire au cours d'un essai de rhéologie en rotation continue, du fait de la réorientation des fibres et des interactions engendrées [Laun, 1984], [Ausias et al., 1992], [Sepehr et al., 2004] (**Figure 2.4**). De façon à caractériser la viscosité stabilisée quel que soit le taux de cisaillement imposé et à une température donnée, une procédure a été mise en place. Cette procédure consiste à imposer des paliers de taux de cisaillement constant de 10 min, pour une température fixée.

La stabilisation de la viscosité semble dépendre de la déformation totale imposée au polymère chargé pendant l'essai. De plus, la relaxation des orientations de fibres semble plus rapide que le phénomène de stabilisation, qui correspond à la mise en place des orientations. Pour ces raisons, le premier palier imposé s'effectue au taux de cisaillement le plus élevé (0,03 s^{-1}).

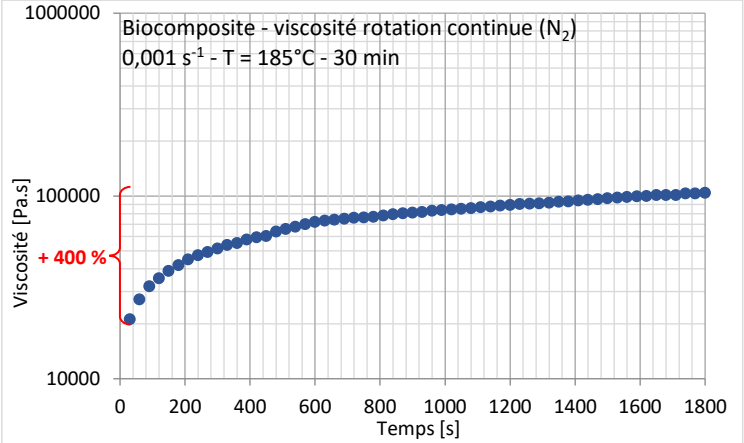
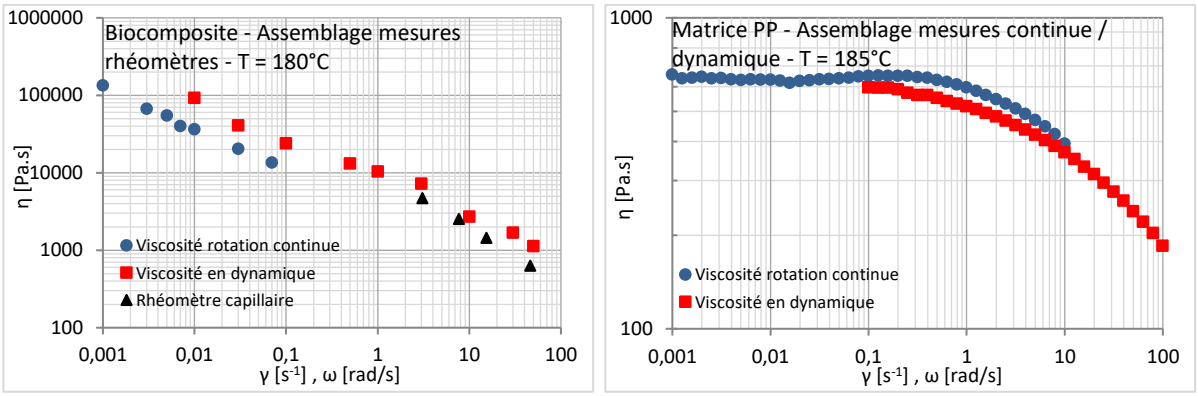


Figure 2.4 Caractérisation de la viscosité transitoire du biocomposite à un taux de cisaillement constant (0,001s^{-1}) et une température donnée (185°C)

Les essais de viscosité transitoire ont été réalisés sur un rhéomètre Anton Paar MCR 502, en rotation continue et avec des plateaux plan/plan de 25 mm de diamètre espacés de 1 mm. Pour l'introduction des échantillons entre les deux plateaux au sein du four, des plaques ont été initialement fabriquées sur thermo-presse à partir de granulés, puis ont été découpées à l'emporte-pièce. L'ensemble des essais a été réalisé sous azote pour éviter l'absorption d'humidité des fibres naturelles de chanvre constituant le biocomposite. Les taux de cisaillement imposés dans cette procédure varient de 0,0001 à 0,03 s^{-1}. La plage de température étudiée est comprise entre 175 et 190 °C, relativement faible pour une matrice PP, afin de ne pas dégrader les fibres naturelles au cours de l'essai.

A noter que l'ensemble des mesures pour la caractérisation du comportement rhéologique du polypropylène renforcé a été effectué en rotation continue. En effet, le principe empirique de Cox-Merz, qui effectue une correspondance entre la viscosité complexe, caractérisée en rotation dynamique, et la viscosité en régime établi, n'est généralement pas respecté dans le cadre des polymères renforcés. Au cours d'une mesure de viscosité en rotation continue, l'orientation des fibres va être modifiée du fait du cisaillement imposé, donnant lieu à une transition qui dépend de la déformation totale. Une telle transition ne peut être caractérisée avec des oscillations, l'orientation des fibres n'étant que très peu modifiée. Il en résulte des niveaux de viscosité élevés à faibles fréquences où un écart d'une demi-décade est observé (**Figure 2.5**a). En revanche, pour la matrice PP

vierge, le principe de Cox-Merz est valide et une correspondance existe pour des taux compris entre 0,1 et 10 s^{-1} (**Figure 2.5**b).



(a) (b)

Figure 2.5 Superposition mesures de viscosité en cisaillement ou en dynamique pour le biocomposite à 180°C (a) et pour la matrice PP pure à 185°C (b)

2.1.6.2 Viscosité à hauts taux de cisaillement

Pour caractériser le comportement rhéologique du polypropylène renforcé à des taux de cisaillement élevés (de 2 à 10000 s^{-1}), plus proches des conditions d'injection, un rhéomètre capillaire Thermo Haake a été employé. Pour une température donnée, le protocole d'essai sur le rhéomètre capillaire s'effectue en trois étapes. En effet, l'étude requiert l'utilisation d'un minimum de deux filières pour la mesure de viscosité pour la correction de Bagley. Les filières utilisées ont un diamètre commun de 1 mm et des longueurs respectives de 10, 20 et 30 mm.

La température du rhéomètre est dans un premier temps fixée sur la plage étudiée (entre 175 et 190°C). Les filières sont ensuite fixées à la sortie du réservoir du rhéomètre, où sont insérés les granulés pour être fondus. De plus, un capteur de pression d'une capacité maximale de 600 bars est fixé à l'entrée du capillaire pour le suivi de la pression en cours d'essai. Lorsque les granulés sont totalement fondus à la température de consigne, le piston est installé et est mis en contact avec le matériau fondu. L'acquisition des mesures de pression s'effectue par paliers à vitesse de translation du piston constante. Plus la vitesse du piston, c'est-à-dire le taux de cisaillement imposée à la matière, est faible, plus le plateau de pression stabilisée est long à se mettre en place, ce temps étant proportionnel à l'inverse du taux de cisaillement appliqué.

A l'issue des trois séries de mesures, l'analyse des résultats commence par l'application des corrections de Bagley sur le calcul des pertes de charge à chaque taux de cisaillement. Ces corrections permettent de corriger les effets d'entrée dus à la restriction entre les deux géométries (le réservoir et la filière) et nécessitent l'utilisation d'au moins de deux filières pour leurs estimations.

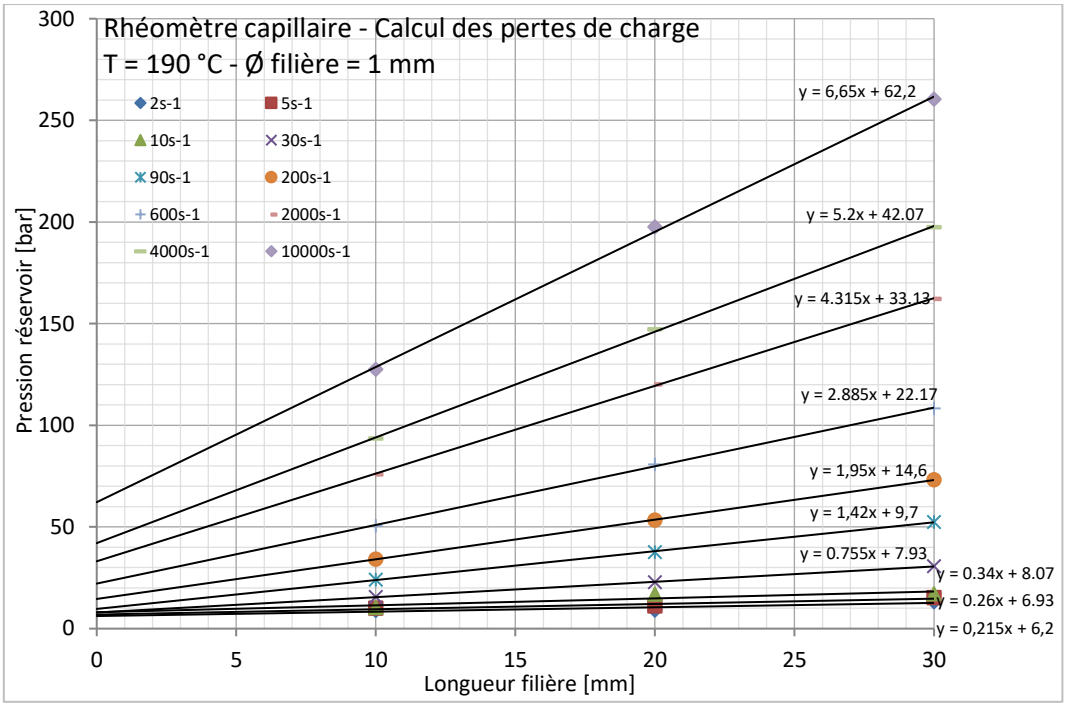


Figure 2.6 Pressions enregistrées en fonction de la longueur filière pour un taux de cisaillement donnée (les pertes de charge correspondent à l'ordonnée à l'origine de chaque droite)

Ensuite, les corrections de Rabinowitch permettent de corriger le taux de cisaillement apparent, qui existerait si le matériau était Newtonien :

$$\dot{\gamma}_{cor} = \frac{3n+1}{4n}\dot{\gamma}_{apparent} \qquad \textit{Eq. 2.3}$$

où n est la pente de la courbe « contrainte de cisaillement à la paroi » en fonction du « taux de cisaillement apparent ».

2.1.6.3 Viscosité à rotation continue et en refroidissement

Afin de caractériser l'influence du taux de cisaillement sur la cristallisation du polymère par l'intermédiaire de la rhéologie, des essais de viscosité en refroidissement et à taux de cisaillement constant ont été opérés. Ces essais ont été réalisés sur un rhéomètre ARES de TA Instruments avec des plateaux parallèles de 25 mm de diamètre espacés de 1 mm, avec une vitesse de refroidissement de 3°C/min et des taux de cisaillement variant de 0,001 à 0,03 s^{-1}. La température initiale de l'essai a été fixée à 185°C. A noter qu'au début de chaque essai, un pré-cisaillement de 10 minutes à 0,03 s^{-1} a été appliqué pour atteindre la viscosité stabilisée avant d'entamer la phase de refroidissement. L'essai se poursuit jusqu'à la gélification du matériau, proche des 130°C, où la mesure de viscosité n'est plus possible.

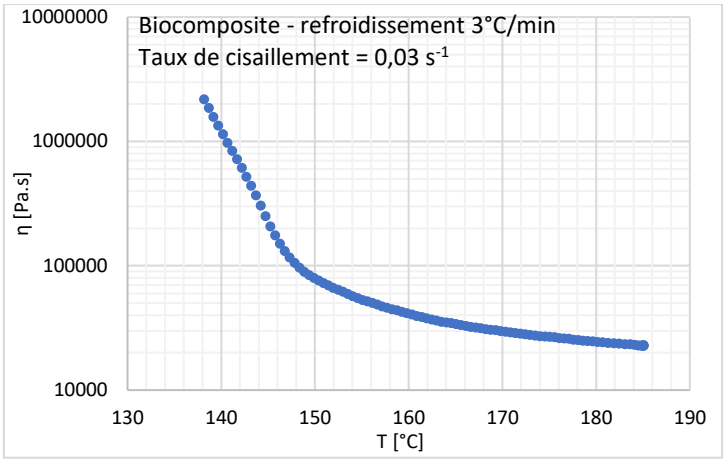


Figure 2.7 Mesure de viscosité en refroidissement, à taux de cisaillement constant

2.1.7 Microtomographie par rayons X

Une caractérisation par microtomographie de la microstructure du biocomposite, et plus particulièrement de l'état d'orientation et de distribution des fibres au sein d'échantillons injectés a été menée au sein du laboratoire Navier de l'ENPC (Champs-sur-Marne, France). La plateforme est équipée d'un microtomographe "Ultratom" de RX-Solutions. Une source micro-focal Hamamatsu L10801 (230 kV, 200 W, 5 µm) a été employée pour l'acquisition des scans avec les paramètres suivants : tube rayons X de tension 70 kV et courant 70 µA, une taille de spot de 5 µm et une résolution (taille du voxel) de 5,45 µm. 24 échantillons empilés de dimensions 5x5x2,2 mm^3 ont été scannés, à l'aide d'un miroir rotatif de 90°.

Les données issues de la microtomographie ont été analysées par le logiciel VG Studio Max 3.1 de Volume Graphics. Pour évaluer l'état d'orientation des fibres et leur fraction volumique, une méthode de filtre local a été utilisée, permettant de dissocier les fibres de chanvre de la matrice polymère par un seuil de gradient de niveau de gris. Des hexaèdres réguliers ont été employés pour le maillage de la zone d'intérêt, moyennant ainsi dans chaque élément les valeurs par voxel calculées par voxel. Ce maillage a été défini afin que les composantes du tenseur d'orientation correspondent aux directions du repère cartésien : a_{xx} pour l'orientation des fibres dans la direction d'écoulement (X), a_{yy} pour la direction transverse (Y) et a_{zz} pour la direction dans l'épaisseur (Z). La taille des éléments a été fixée à 0,11 mm dans le plan d'injection (X, Y) et à 0,07 mm dans l'épaisseur (Z), soit environ 5200 voxels par éléments. Environ 50 000 éléments par échantillon ont été analysés, sur lesquels le tenseur d'orientation du second ordre et la concentration de fibres sont déterminés comme une moyenne sur les 5200 voxels.

2.1.8 Détermination des Coefficient d'expansion thermique (CET)

Des mesures de coefficient d'expansion thermique (CET) ont été réalisées par un appareil d'analyse mécanique dynamique (DMA-Q800, TA Instrument) en traction. La mesure s'appuie sur un essai de fluage d'une éprouvette rectangulaire, de dimensions 30x5x2.2 mm^3, avec l'imposition d'un cycle thermique entre 10 et 120°C, sous azote. Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été fixées à 3°C/min avec une isotherme imposée de 2 min à 120°C. Une force constante de 0,5 N est appliquée en début d'essai. L'évolution de la déformation de l'éprouvette est suivie au cours du cycle thermique. La première étape de chauffe permet de relaxer les contraintes initialement présentes dans

l'éprouvette, conduisant à une déformation non-linéaire et irréversible sur la plage de température considérée. La phase de refroidissement est quant à elle linéaire et permet la détermination du coefficient d'expansion thermique de l'échantillon. La mesure de la déformation lors d'une nouvelle chauffe se superpose assez bien à celle obtenue en refroidissement.

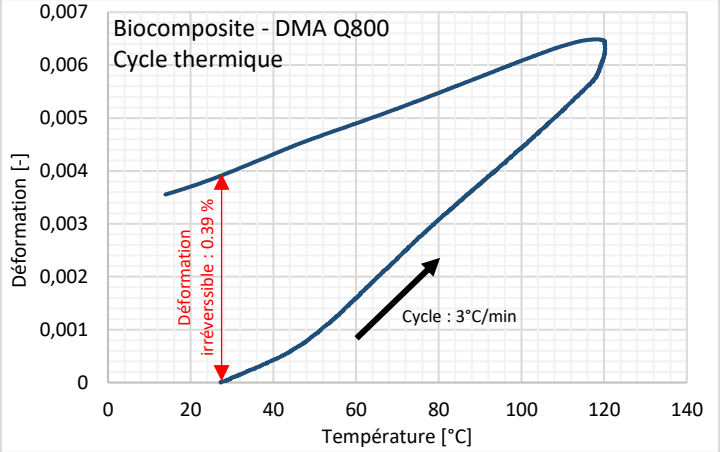


Figure 2.8 Suivi de la déformation du biocomposite lors d'un essai de fluage en traction sous cycle thermique

2.1.9 Essais de traction quasi-statiques

Des essais de traction ont été réalisés dans cette étude afin de caractériser le module d'Young d'éprouvettes en polypropylène renforcé de fibres de chanvre, ainsi qu'en matrice polypropylène pure. Pour cela, trois zones d'étude ont été sélectionnées sur les plaques injectées (**Figure 2.9**), qui correspondent à l'entrée de cavité, le milieu de plaque et la fin de cavité. Les essais de traction quasi-statique ont été effectués sur une machine INSTRON 5581, avec l'utilisation d'un extensomètre mécanique pour les mesures de déformations. La vitesse de déplacement traverse a été fixée à 0.6 mm/min afin d'appliquer à l'éprouvette un taux de déformation de 1%/min, comme recommandé par la norme ISO 527-2. Les éprouvettes adoptent une forme spécifique permettant de maximiser la zone à contraintes élevées, tout en minimisant la transition entre cette zone et la partie prise dans les mors de la machine pour éviter les concentrations de contraintes (**Figure 2.9**a). Pour chaque zone d'étude et chaque direction (longitudinal et transverse), les éprouvettes ont été découpées au jet d'eau.

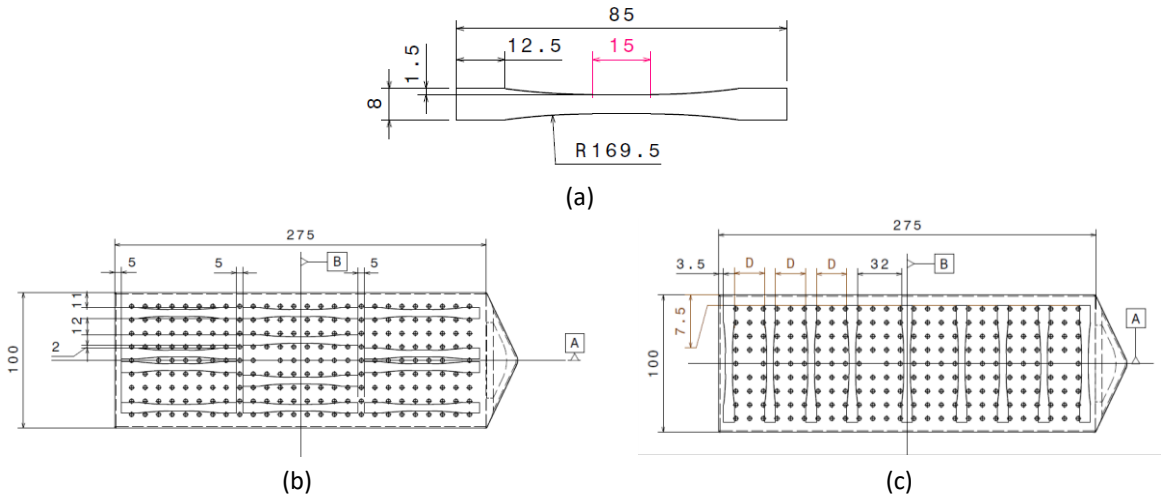


Figure 2.9 (a) Forme et dimensions de l'éprouvette de traction et localisation des éprouvettes dans les directions (b) longitudinal et (c) transverse

2.1.10 Banc ultrasons

Des mesures par ultrasons ont été réalisées pour analyser l'anisotropie de la microstructure des échantillons injectés. Il s'agit d'une méthode qui a été utilisée par le passé pour caractériser la microstructure des polymères renforcés par des fibres [Jeong, 1990], [Keyvani, 1992], [Schladitz et al., 2017], [Shirinbayan et al., 2017] ou l'évolution de l'endommagement [Pomarede et al., 2018] dans les matériaux renforcés. Les ondes ultrasonores sont une technique simple à mettre en place qui permettent d'obtenir une première évaluation de la distribution d'orientation dans le plan des fibres à travers l'évolution de la vitesse des ondes transversales par la rotation de l'échantillon analysé. Pour une direction donnée, ces vitesses d'ondes sont proportionnelles au module de cisaillement du matériau.

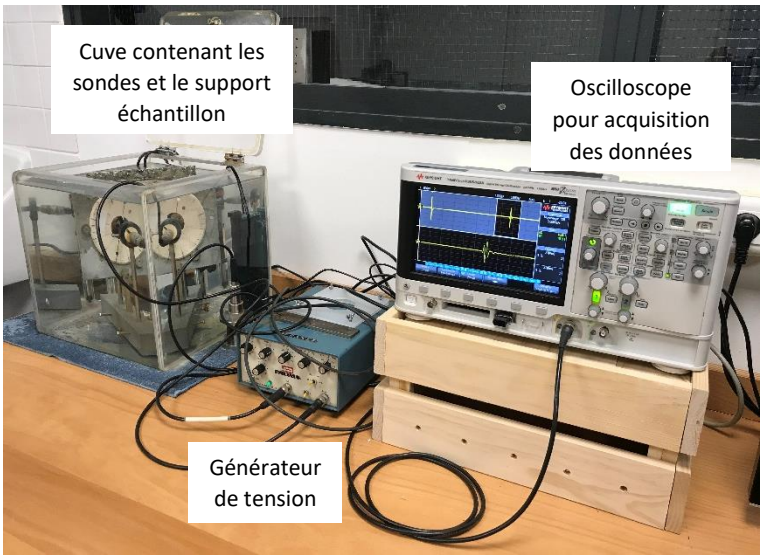


Figure 2.10 Image du dispositif de caractérisation par ultrasons

Le dispositif est composé de deux sondes immergées dans l'eau de 5 mm de diamètre (**Figure 2.10**). Une première sonde émet des ondes transversales avec une fréquence de 5 MHz. La sonde réceptrice est séparée d'une distance de 500 mm de l'émettrice. Les deux sondes sont branchées à un oscilloscope qui va permettre la mesure des temps de décalage (en µs) entre chaque signal. Une première acquisition est effectuée sans échantillon pour obtenir le front d'onde dans l'eau et ainsi calculer la vitesse des ondes dans ce milieu. Cette acquisition correspond au temps du premier maximum du signal reçu. Ensuite, l'échantillon à caractériser est placé entre les deux sondes sur une plaque circulaire, avec un angle d'incidence de 55° par rapport aux ondes ultrasons incidentes. En effet, au cours des essais sur banc ultrasons, l'échantillon est traversé par des ondes longitudinales incidentes qui sont réfractées en ondes longitudinales et transversales, dont les directions de propagation sont données par la loi de Snell-Descarte [Dupertuis et al., 1994]. Cet angle d'incidence a été choisi de manière à maximiser les ondes transversales dans le matériau. Ensuite, l'échantillon est analysé sur 360° selon l'axe de rotation de la plaque circulaire.

La présence de renforts va accélérer la vitesse de propagation des ondes transversales à travers le composite. Cette vitesse d'ondes dépend de l'impédance acoustique du milieu, qui caractérise la résistance du milieu au passage des ondes. Cette impédance est notamment fonction de la densité du milieu traversé, par conséquent l'impédance du polymère est plus faible que celle des fibres et les vitesses d'ondes transversales seront donc plus élevées dans le matériau renforcé que dans la matrice vierge.

Le matériau est soumis à une contrainte de cisaillement dans le plan défini par les ondes incidentes et le vecteur normal au plan de l'échantillon. Il existe deux cas limites : l'orientation longitudinale des fibres et l'orientation transversale des fibres. Dans le premier cas, la section des fibres soumises aux contraintes de cisaillement est maximale. Par conséquent, pour des fibres orientées longitudinalement, la vitesse des ondes transversales sera maximale. Pour le second cas, et des fibres orientées transversalement, la section des fibres cisaillées est réduite et la vitesse des ondes transversales est minimale. Ainsi, en faisant tourner l'échantillon selon son vecteur normal sur 360°, avec des incréments de 30°, la vitesse des ondes transversales varie telle une fonction de distribution d'orientation des fibres (**Figure 2.11**). Pour cela, l'amplitude maximale des signaux ultrasonores a été mesurée en chaque point. Si la grande majorité des fibres est parallèle au plan de l'échantillon, alors la courbe des vitesses d'ondes transversales sera symétrique. En revanche, en cas d'orientation hors-plan, cette courbe ne sera plus symétrique puisque les fibres hors-plan n'auront plus la même orientation relative par rapport au plan des contraintes de cisaillement après une rotation de 180°.

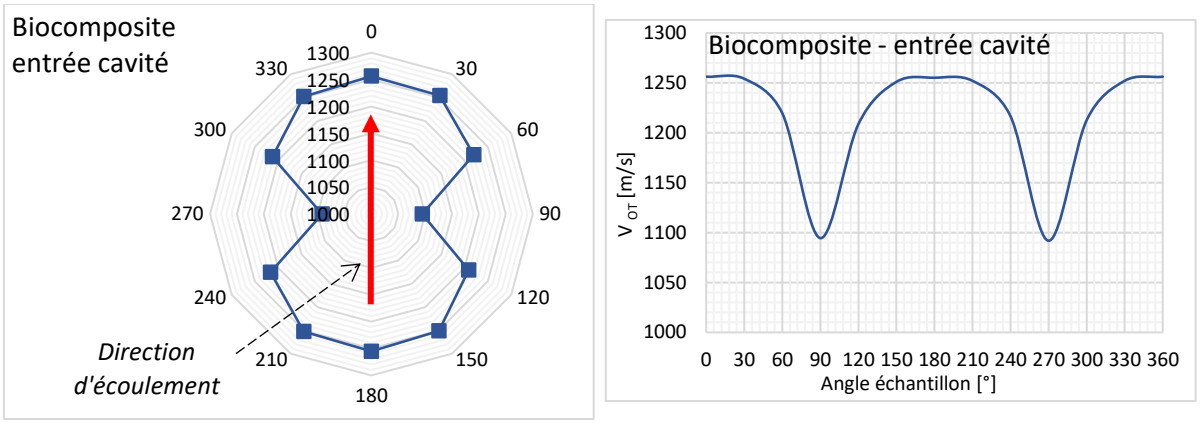


Figure 2.11 Evolution de la vitesse des ondes transversales pour un échantillon de biocomposite

Par la suite, une comparaison des données de vitesses d'ondes entre la matrice vierge et le biocomposite fut réalisée, afin d'évaluer l'effet des fibres de chanvre sur les vitesses d'ondes et d'estimer un état d'orientation dans le plan des échantillons.

2.2 Conception du moule instrumenté WARP3D

2.2.1 Présentation du moule

Afin d'établir un lien entre la simulation du procédé et les résultats de caractérisations physique et dimensionnelle, un moule d'injection instrumenté a été conçu. La géométrie simple du moule, une plaque de 2,2 mm d'épaisseur, standard dans les pièces d'intérieur automobile, va permettre d'évaluer les retraits orthotropes dans les directions principales (écoulement, transverse et dans l'épaisseur). Ce moule présente différentes configurations, présentées dans ce qui suit, faisant varier à la fois le système d'alimentation de la cavité et la géométrie. Ainsi, le moule est équipé de nervures latérales amovibles pour éviter le retrait pendant le refroidissement dans le moule et favoriser la relaxation des contraintes. Le moule d'injection est équipé de plusieurs capteurs de pression, température et flux thermique, de manière à pouvoir recaler la simulation avec des mesures physiques obtenues durant les cycles d'injection. Afin d'obtenir un bon contrôle du procédé d'injection, notamment en termes de quantité de matière injectée et de température matière, et d'observer

l'effet du post-remplissage sur les retraits, le moule est équipé d'un bloc chaud et d'une busette à obturateur pilotée hydrauliquement (**Figure 2.12**). Afin de permettre un dialogue expérimentation/simulation, un système de marquages a été appliqué sur la surface moule. Ces marquages serviront de base pour la mesure des retraits dans le plan d'injection, notamment grâce à une technique de corrélation d'images.

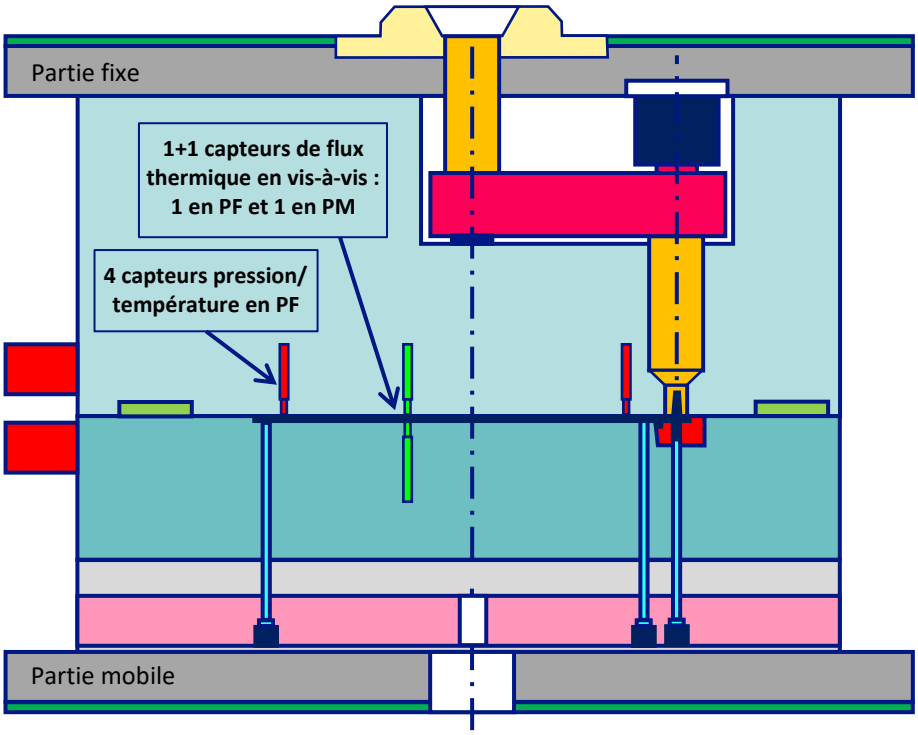


Figure 2.12 Vue schématique en coupe verticale du moule d'injection instrumenté

Le moule d'injection a été installé sur une presse DK Codim 175/410, présente au laboratoire. Avant de procéder aux injections, les granulés de biocomposite ont été séchés dans un dessiccateur pendant 2h à 100°C, de façon à ne pas dégrader les fibres naturelles. La température de la trémie de la presse à injecter a été fixée à 100°C avant l'introduction des granulés.

2.2.2 Dimensionnement de la cavité moule

2.2.2.1 Etude de la capacité de verrouillage de la presse à injecter

L'objectif de cette première phase était d'étudier les capacités de la presse DK Codim en termes de force de verrouillage du moule. De manière à mesurer avec plus de précision le retrait et à obtenir un gauchissement conséquent de la plaque à l'issue de l'injection, nous souhaitions imposer les dimensions dans le plan d'injection les plus larges possible sachant que la presse possède une force de verrouillage maximale de 175 tonnes.

Pour cela, un moule de plaque de dimensions 125x125x2,5 mm^3 a été utilisé, avec une surface frontale de 20000 mm^2, en tenant compte du seuil d'injection. Les paramètres d'injection utilisés sont décrits ci-dessous :

Tableau 2.1 Paramètres d'injection pour les essais de verrouillage du moule

Temps d'injection (s)	Pression à la commutation (bar)	Temps de maintien (s)	Pression de maintien (bar)	Temps de refroidissement (s)
2,1	440	20	470	8

En théorie, si nous considérons une pression à peu près uniforme de 330 bars au sein de la cavité, la force de verrouillage minimale requise pour assurer la fermeture du moule est de 65 tonnes. Cependant, par l'analyse des courbes de pression et de l'observation des plaques injectées, nous constatons que le moule s'ouvre pour des forces de verrouillage imposées supérieures (**Figure 2.13**a). En effet, pour une force de verrouillage imposée de 100 tonnes, il est possible d'observer l'ouverture du moule au cours du cycle sur les courbes de pression dans l'empreinte, qui ne reviennent à la pression atmosphérique à l'issue de la phase de maintien. Les origines des pertes de charge expliquant cet écart entre la pression imposée par la machine et la pression dans l'empreinte sont multiples. Elles peuvent être induites par la géométrie de l'empreinte (conception d'alimentation, réductions de section, système d'alimentation décentré) ou encore par un mauvais contact entre les parties fixe et mobile du moule menant à une pression non-uniforme au plan de joint.

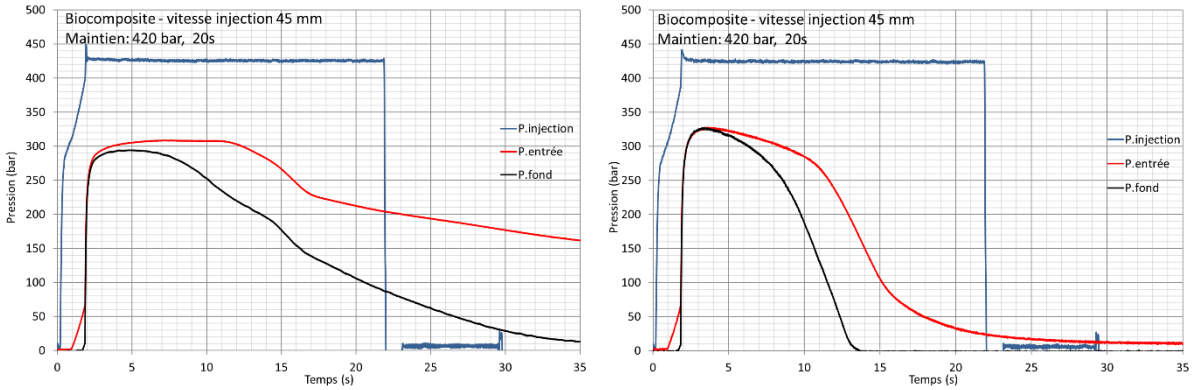


Figure 2.13 Courbes de pression au cours d'un cycle d'injection pour une force de verrouillage presse de 100t (a) et de 170t (b)

Ainsi, la force de verrouillage requise pour assurer l'injection de cette plaque est de 110 tonnes (**Figure 2.13**b), ce qui constitue un écart de 68 % avec la théorie. Ce coefficient de sécurité nous permet de définir une surface frontale de plaque de 31500 mm², pour une pression dans l'empreinte de 330 bars, à ne pas dépasser, sachant que la presse ne peut appliquer une force de verrouillage supérieure à 175 tonnes. Finalement, les dimensions d'une plaque de 275x100 mm² ont été validées, présentant une longueur d'écoulement proche d'un cas industriel (**Figure 2.14**). Les emplacements des capteurs sont également présentés sur la figure ci-dessous.

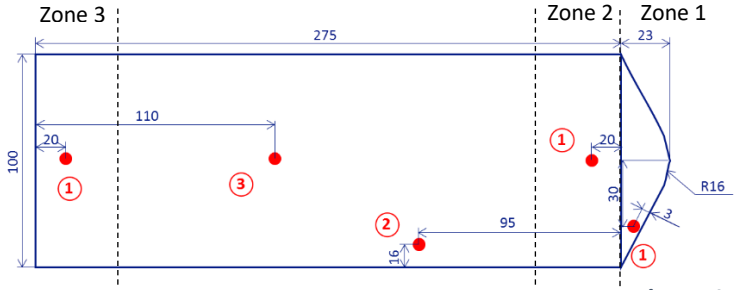


Figure 2.14 Dimensions de la plaque et emplacements des capteurs de pression/température (1), pression (2) et flux thermique (3)

2.2.2.2 Géométrie du seuil d'injection en nappe

L'intérêt de ces différentes configurations est d'obtenir un système d'alimentation versatile. En effet, la géométrie du système d'alimentation influence le déplacement du front d'écoulement et par conséquent l'orientation du polymère notamment près du seuil, qui elle-même impacte les valeurs de

retraits et de gauchissement. La géométrie de l'un des systèmes a particulièrement retenu notre attention : le seuil d'injection en nappe (versions 1 et 3). En effet, pour le distinguer du seuil longitudinal profilé (versions 2 et 4), sa géométrie a été travaillée de manière à obtenir un front d'écoulement unidirectionnel dès l'arrivée dans l'empreinte du moule, contrairement au seuil profilé, qui présente d'abord un front d'écoulement radial s'aplatissant et se linéarisant au fur et à mesure du remplissage de l'empreinte.

Le travail préliminaire a débuté par une étape de simulation du remplissage sur Moldflow® Insight 2017, avec un seuil en nappe d'une épaisseur constante de 4 mm (**Figure 2.15**a). L'idée était d'imposer le plus de résistance possible à l'écoulement au centre de la nappe en réduisant l'épaisseur, pour que la matière injectée s'écoule préférentiellement vers les bords et rattrape son retard. Ainsi, la forme de ce seuil est construite de manière à progressivement réduire l'épaisseur en son centre, jusqu'à 1,5 mm, et de conserver une épaisseur identique sur les bords (5 mm) (**Figure 2.16**). Grâce à la nouvelle géométrie du seuil, on s'aperçoit que le profil du front d'écoulement est aplati au centre de la nappe par rapport au seuil d'épaisseur constante sur les simulations Moldflow® (**Figure 2.15**b). Il reste malgré tout un léger décalage entre le centre et les bords de la cavité, dû aux frottements de la matière sur les parois, ainsi qu'à un refroidissement plus important et une viscosité plus conséquente à l'interface. Le front de matière devient ensuite unidirectionnel très rapidement (à 0,8 s sur un temps de remplissage de 3,8 s).

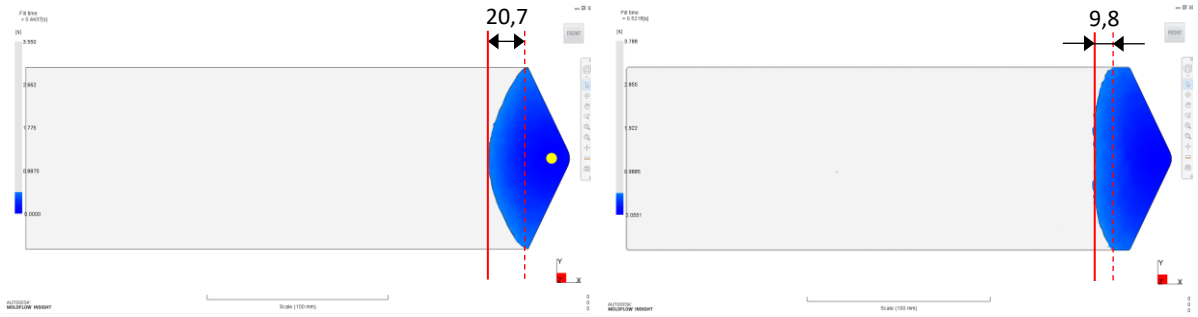


Figure 2.15 Comparaison du front d'écoulement à t = 0,5s entre un seuil à une épaisseur constante de 4 mm (a) et un seuil avec la géométrie nouvellement définie (b)

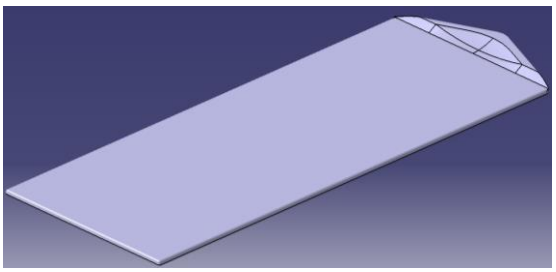


Figure 2.16 Vue du dessous d'une plaque avec géométrie du seuil en nappe

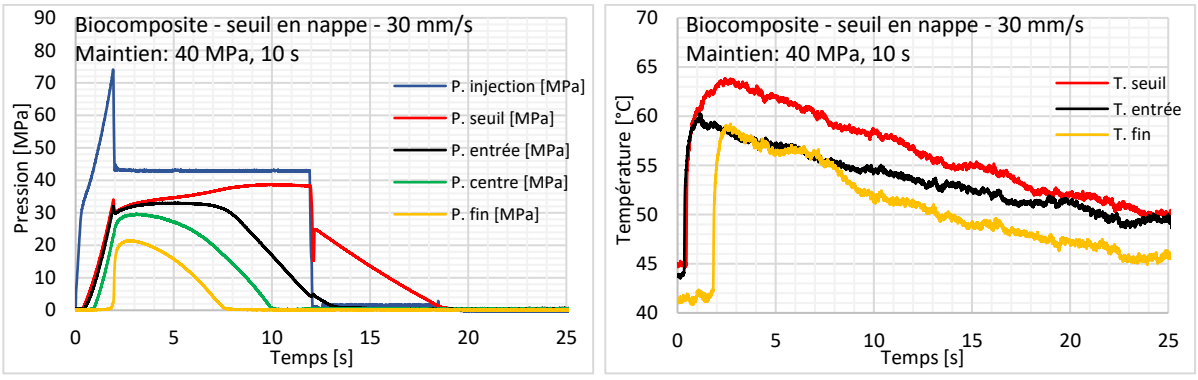
Du fait de l'adaptativité du moule à différentes configurations d'injection, nous ne pouvions imposer une géométrie tridimensionnelle au seuil en nappe, qui aurait permis l'obtention de distances d'écoulement identiques tout en conservant une épaisseur constante [Luyé, 1999]. L'inconvénient de la géométrie développé ci-dessus est que la réduction locale de l'épaisseur de la nappe pour permettre le ralentissement du front de matière peut provoquer un refroidissement prématuré de cette zone, engendrant des conditions locales hétérogènes.

2.2.3 Présentation des capteurs équipant le moule

La compréhension fine des mécanismes de retrait nécessite l'accès aux informations in situ pendant l'opération de moulage. La plupart des études menées sur ce sujet inspectent au cours du temps les deux variables de pression et de température. Le choix et la position des capteurs de mesure conditionnent la qualité des informations liées au processus.

2.2.3.1 Les capteurs de pression/température

Au niveau de la pression, des capteurs pression/température KISTLER type 6189A, possédant un diamètre de cellule de 2,5 mm sont employées avec le système d'acquisition DataFlow. Trois zones de mesure ont été définies (**Figure 2.14**). Un capteur a tout d'abord été placé au sein du seuil d'injection, pour identifier la pression matière en sortie de busette. L'encombrement du moule étant très important du fait de son adaptativité, des canaux de refroidissement et du système bloc chaud/busette, ce capteur est situé à 30 mm du point d'entrée de matière. Pour les deuxième et troisième zones, nous avons souhaité imposer une distance maximale, de manière à évaluer avec plus de précision les pertes de charge au cours du remplissage et l'impact de la pression de maintien sur une longueur d'écoulement élevée (235 mm). Ainsi, la zone 2 constitue le début de l'empreinte et le capteur de pression/température y est situé à 20 mm de la sortie du seuil d'injection. Elle permet entre autres de relever la pression de maintien en entrée de cavité et d'estimer les pertes de charge lors du franchissement du seuil d'injection par le front de matière (**Figure 2.17**a). La zone 3, située à 20 mm du bord de plaque, est quant à elle utile pour distinguer la fin de remplissage de la cavité et d'estimer les pertes de charge sur toute la longueur de la plaque. A noter également que ces capteurs relèvent la température de contact moule/polymère et sont nécessaires pour modéliser la thermique du moule (**Figure 2.17**b). Enfin, un capteur de pression est également disposé en entrée de la configuration 5 (plaque libre, injection par seuil latéral) et possède la même fonction que le capteur disposé en entrée de cavité (zone 2).



(a) (b)

Figure 2.17 Exemple de résultats issus des capteurs de pression (a) et de température (b) équipant le moule, au cours d'un cycle d'injection

2.2.3.2 Capteurs de flux thermique

Deux capteurs de flux thermique « fluxmètre » KAYME de diamètre 6 mm ont été installés dans la partie centrale de la cavité moule. Ces deux capteurs, placés en vis-à-vis, vont évaluer les coefficients d'échange thermique nécessaires pour la simulation du procédé, ainsi que la symétrie de ce flux entre les deux parois du moule (**Figure 2.18**). De plus, les phénomènes de décollement de matière devraient pouvoir être observés.

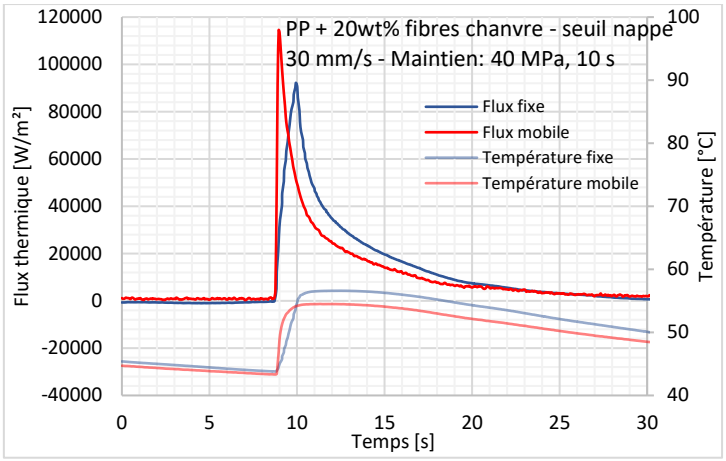


Figure 2.18 Exemple de résultats issus des capteurs de flux thermique équipant le moule, au cours d'un cycle d'injection

Ces capteurs de flux sont composés de trois thermocouples de 25 µm de diamètre et situés à 0,3, 1,3 et 2,6 mm de la surface de l'empreinte moule (**Figure 2.19**). Pour limiter les problèmes de puits thermique, l'acier du capteur est identique à l'acier du moule.

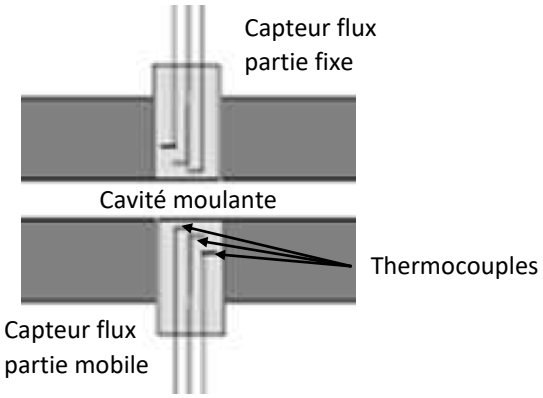


Figure 2.19 Schéma de deux capteurs de flux montés en vis-à-vis

Sur la **Figure 2.18**, on remarque que le capteur monté sur la partie fixe du moule ne donne pas des informations viables (décalage du pic de température difficilement explicable) malgré plusieurs envois chez le fournisseur pour réparation et étalonnage.

2.2.4 Présentation des configurations d'injection

De manière à bénéficier d'un moule adaptif, permettant la mise en place de différents systèmes d'alimentation et de différentes géométries de plaque, plusieurs configurations d'injection ont été imaginées. Celles-ci sont construites grâce à trois blocs cavité principaux, modifiant l'empreinte du moule, et à quatre pavés, permettant le remplacement du seuil d'injection (**Figure 2.20**).

Une description des configurations et de leurs objectifs est donnée ci-dessous :

- **Version 1 :** Plaque libre, injection par nappe longitudinale (**Figure 2.20**a)

L'intérêt de cette version est de posséder un seuil en nappe, dont la géométrie, permet l'obtention d'un front de matière undirectionnel dès le début de l'empreinte (voir paragraphe *2.2.2.2*). La matière sera ici libre de se retracter dans le moule. Cette géométrie permettra donc de déterminer l'effet éventuel d'un glissement dans le moule sur les retraits.

- **Version 2 :** Plaque libre, injection par seuil à canal centré (**Figure 2.20**b)

Par rapport à la première version, celle-ci favorisera un écoulement élongationnel en entrée de cavité, qui passera d'un front radial à un front unidirectionnel. On notera l'influence d'un tel écoulement sur l'orientation des fibres en début de cavité et sur les retraits résultants.

- **Version 3 :** Plaque nervurée, injection par nappe longitudinale (**Figure 2.20**c)

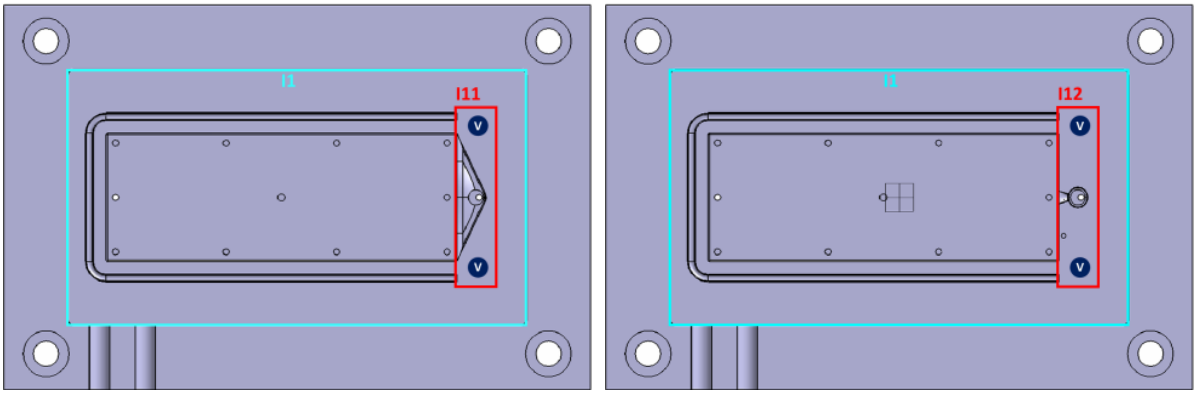
Dans cette version, les nervures présentes sur le contours de la plaque vont permettre d'imposer des contraintes géométriques, bloquant les retraits de la matière dans le plan d'injection au refroidissement. Ces nervures vont ainsi favoriser la relaxation des contraintes dans le moule. Il sera aussi intéressant d'étudier l'effet de ce blocage sur les courbes de pression dans l'empreinte.

- **Version 4 :** Plaque nervurée, injection par seuil à canal centré (**Figure 2.20**d)

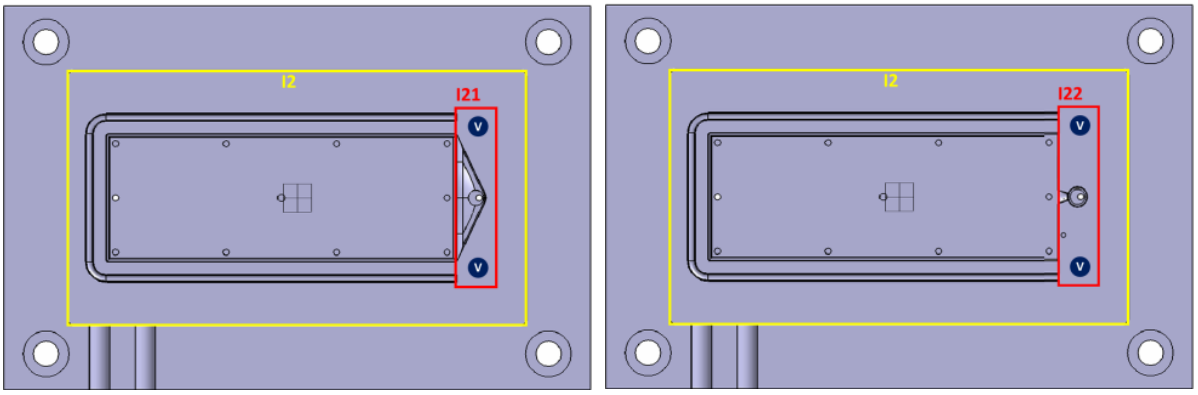
Cette version combine le blocage géométrique et le seuil d'injection longitudinal. Il permettra notamment de comparer les retraits en début de plaque avec ceux de la configuration précédente, et de noter l'influence de l'orientation des fibres.

- **Version 5 :** Plaque libre, injection par seuil à canal latéral (**Figure 2.20**e)

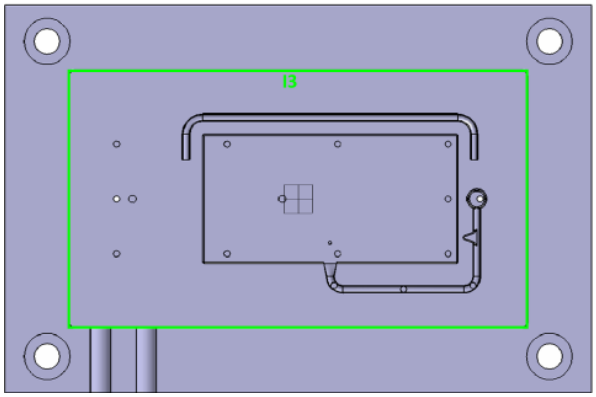
La dernière version permet d'injecter une plaque entière (200 x 100 mm²) avec un large front de matière radial. On pourra observer avec plus de clarté l'orientation des fibres à la sortie du seuil sous ce type d'écoulement.



(a) (b)



(c) (d)



(e)

Figure 2.20 Présentation des cinq configurations d'injection au sein du moule, arrangées par 4 pistons et 3 pavés

2.2.5 Dispositifs de marquage pour l'évaluation des retraits dans le plan

Afin de mesurer le champ de retrait sur l'ensemble des plaques injectées, des dispositifs de marquage ont été répartis sur l'ensemble de la surface de la cavité moule. Ces marquages visent à mesurer les retraits de plaques injectées par une technique de corrélation d'images. Ainsi, des repères ont donc été appliqués par électroérosion sur la surface du moule côté fixe. Ces repères, d'une profondeur moyenne de 50 µm, présentent une rugosité plus élevée (grain CHARMILLE 30) que le reste de la surface cavité. L'idée était de créer un contraste suffisant et nécessaire à l'exploitation de la corrélation d'images entre ces repères et la plaque. Au démoulage des plaques, ces repères seront visibles en surface et permettront de faire correspondre les images des plaques injectées avec celle du moule. Deux dispositions différentes de repères ont été appliquées (**Figure 2.21**). Tout d'abord, une disposition régulière, présente sur l'ensemble de la surface plaque, permet l'estimation des retraits anisotropes de la partie centrale de la plaque. Ce réseau régulier est constitué de disques de 3 mm de diamètre, espacés chacun de 10 mm. Ensuite, un réseau aléatoire de disques de 1 mm de diamètre a été disposé sur les bords de plaque, où la corrélation d'images a plus de risque de diverger en raison d'un voisinage des pixels moins riche.

Il a de plus été décidé d'appliquer par électroérosion des repères de forme carré. Ces repères carrés sont localisés à des emplacements stratégiques de la cavité et permettent, par l'utilisation d'un profilomètre, le contrôle et la validation des résultats issus de la corrélation d'images. Ces carrés possèdent des dimensions de 2x2 mm² et sont espacés de 10 mm sur l'empreinte moule.

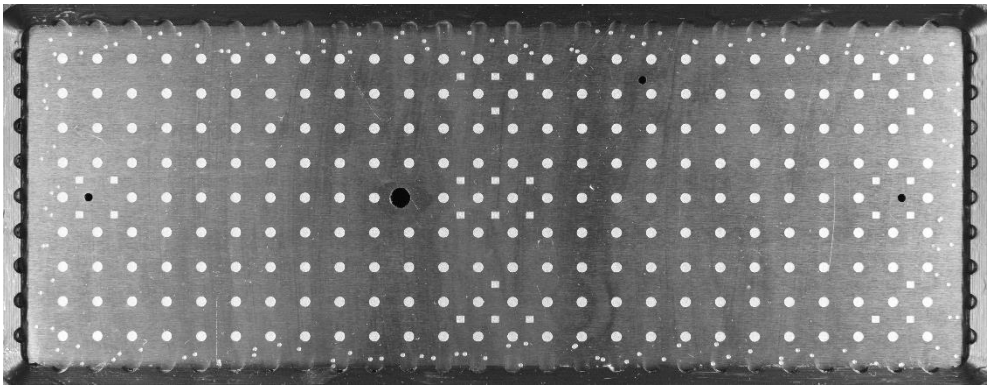
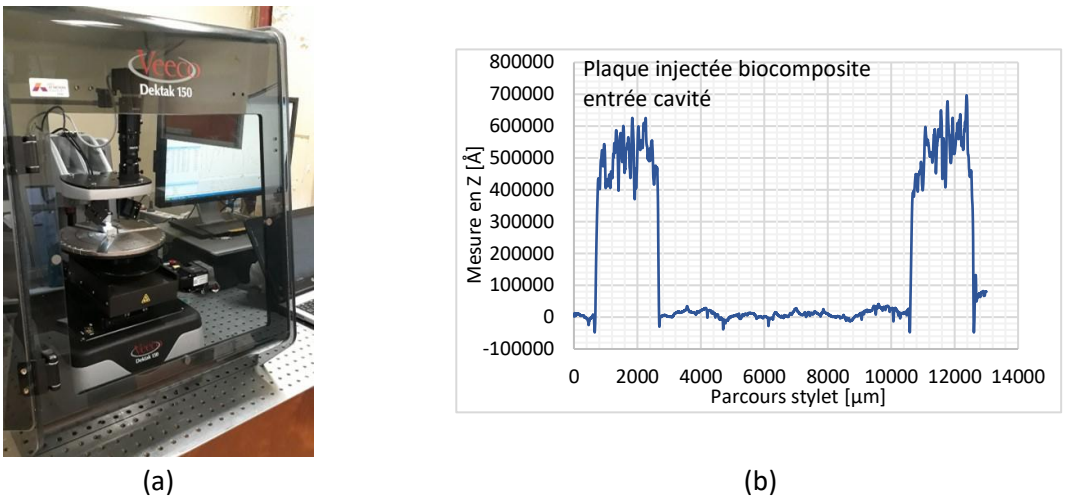


Figure 2.21 Image de la partie fixe du moule avec repères appliqués par électroérosion

2.2.6 Mesure des retraits par profilomètre

A partir des marquages carrés présents à des endroits stratégiques de la surface moule, des mesures de retrait ont pu être réalisées par l'intermédiaire d'un profilomètre DEKTAK 150 (**Figure 2.22**a). Ces marquages de 2 mm de côté et 50 µm d'épaisseur, réalisés par électroérosion, sont séparés d'une distance de 10 mm sur le moule dans les directions longitudinales et transversales. Ces distances furent contrôlées par ailleurs par une méthode optique. Le principe de ces mesures par profilomètre est de déplacer un stylet d'un diamètre de 1,5 µm sur deux créneaux présents sur une plaque injectée, formés par les marquages du moule (**Figure 2.22**b). Pour chaque distance entre marquages, trois mesures furent réalisées. Ensuite, un script codé en Python est utilisé pour détecter la position de chaque créneau sur un profil de mesure et ainsi donner leurs distances respectives. Ces mesures, comparées aux distances initiales de 10 mm sur la cavité moule, donnent les retraits dans le plan des plaques.



(a) (b)

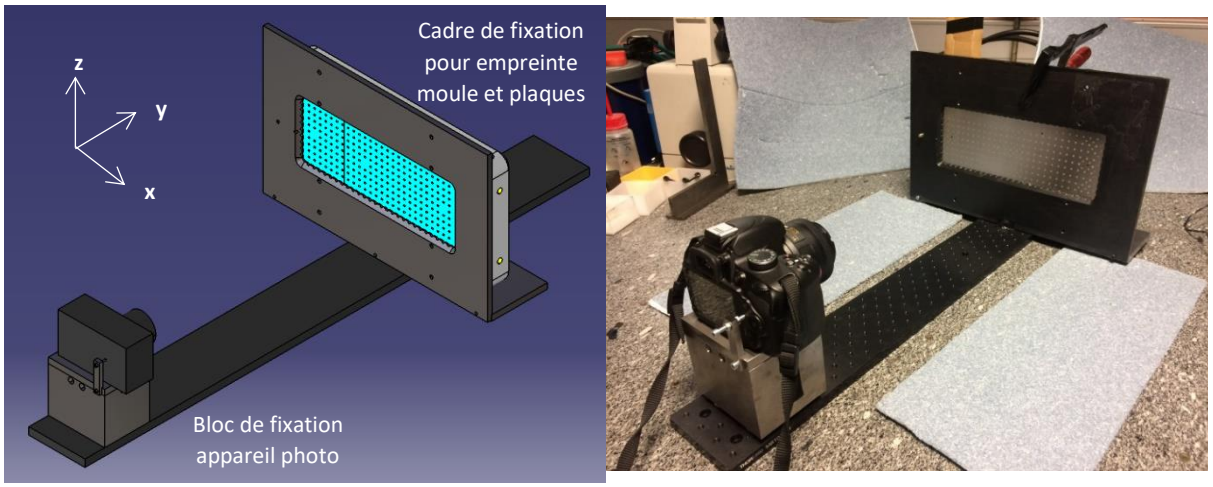
Figure 2.22 Image du profilomètre DEKTAK 150 (a) et exemple de profil de distance entre marquages sur une plaque injectée (b)

2.3 Utilisation d'une technique de corrélation d'images pour la mesure des retraits

Comme évoqué précédemment, un dispositif de marquages est réparti sur l'ensemble de la surface moule pour permettre l'évaluation des retraits des plaques injectées dans le plan d'écoulement par une technique de corrélation d'images (DIC). Les résultats issus de la corrélation d'images seront ensuite comparés aux calculs de déformations issus du logiciel de simulation Moldflow. Une corrélation numérique/expérimentale sera mise en place permettant de comprendre les causes possibles des écarts entre les prédictions de la simulation et les mesures de retraits/déformations, et d'identifier les paramètres de premier ordre agissant sur l'anisotropie des retraits. Cette partie s'attache en premier lieu à décrire le dispositif mis en place pour une prise d'image reproductible. Ensuite, les limites de la première technique d'évaluation des retraits dans le plan d'écoulement, s'appuyant sur le traitement d'images, sont évoquées. Enfin, le recours à la technique de corrélation d'images et les avancées perçues sont développés.

2.3.1 Description du montage pour la prise d'images

La technique de corrélation d'images requiert une excellente précision géométrique avec des images obtenues dans des conditions scrupuleusement identiques (position de la plaque, éclairage et contraste lumineux, axe optique de l'appareil photo et résolution…). Pour cela, un montage spécifique a été conçu, permettant notamment de fixer la distance entre la lentille de l'appareil et la plaque et de travailler sur un support stable (**Figure 2.23**). Ce montage est installé sur un banc optique, assurant le respect d'une distance fixe entre chaque session de prise d'images. Il est constitué d'un support pour l'appareil photo, qui permet le réglage de sa position, ainsi que la direction de l'axe optique, nécessaire pour minimiser l'effet des aberrations optiques sur les calculs de corrélation. De l'autre côté du banc, un cadre permet de fixer, positionner et aplanir les plaques injectées sur les bords par l'utilisation de rails, et éviter les erreurs de position provoquées par des déformations hors-plan. Enfin, afin d'assurer la reproductibilité de l'éclairage, le montage est placé dans une chambre noire, uniquement éclairé par un ruban LED, dont l'intensité lumineuse est réglable, avec un éclairage rasant sur les plaques pour éviter les reflets en surface.



(a) (b)

Figure 2.23 Vue 3D du dispositif pour la prise d'images (a) et image du dispositif réel avec l'empreinte moule (b)

Les images sont prises en niveau de gris grâce à un appareil NIKON D3200 avec objectif AF-S DX NIKKOR 35 mm f/1.8G. Avant l'installation des plaques injectées sur le support et la prise d'image, de la poudre de craie est appliquée en surface pour accroître le contraste optique entre les marquages et le reste de la surface plaque (**Figure 2.24**). En effet, la rugosité élevée de ces marquages va permettre de retenir la poudre de craie et ainsi blanchir ces zones.

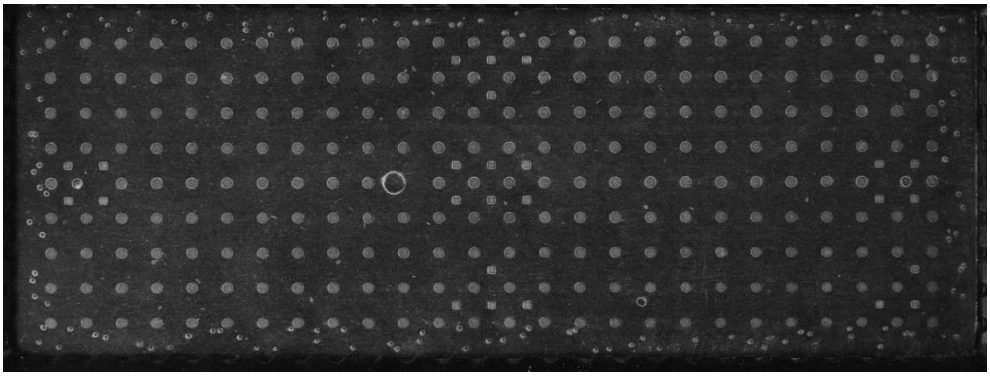


Figure 2.24 Exemple d'image plaque issue du dispositif

2.3.2 Première étape : le traitement d'images

Dans un premier temps, la détermination des retraits dans le plan d'injection devait s'effectuer par traitement des images prises avec le montage. Cette technique nous aurait permis de mesurer les distances entre chaque marquage adjacent de manière à calculer les retraits dans les directions longitudinale et transversale (**Figure 2.25**), à la fois entre une référence (le moule d'injection) et une plaque injectée, ou entre deux plaques injectées.

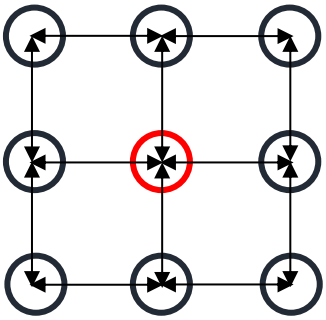


Figure 2.25 Principe de mesure des distances entre chaque marquage adjacent sur les images de plaque

Pour cela, la librairie Python OPEN CV a été exploitée pour effectuer ce traitement d'images : reconnaissance de forme et localisation des repères, par l'identification de la variation du niveau de gris sur les images et à partir du contour de chaque marquage. L'utilisation d'un script Python et la définition de seuils en niveaux de gris a permis de s'affranchir des niveaux de réflexion de la lumière et de contraste différents entre une image du moule en acier (**Figure 2.21**) et des images de plaques en biocomposite (**Figure 2.24**). Pour ce traitement, le script opère en boucle et une zone d'intérêt est définie pour chaque marquage. Ces zones sont ensuite lissées par l'intermédiaire de la fonction 'cv2.medianBlur'. La fonction 'cv2.HoughCircles' permet ensuite la localisation des repères à partir de la variation du niveau de gris (**Figure 2.26**). La table de connectivité entre chaque marquage est réalisée par un tri de leurs coordonnées.

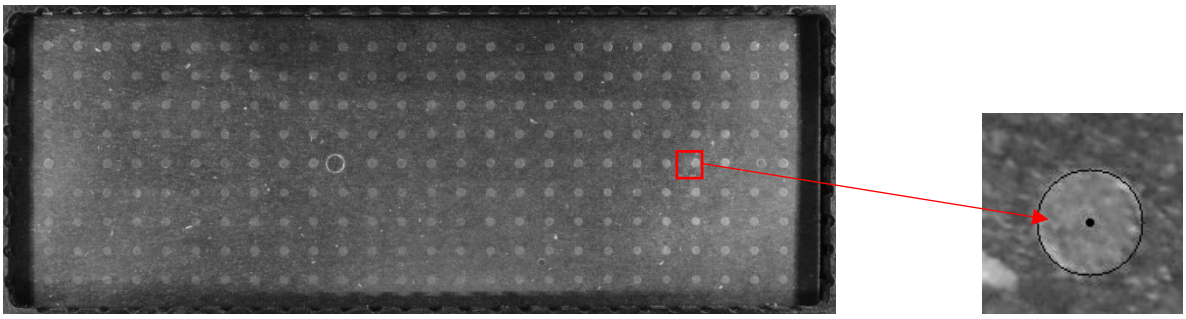
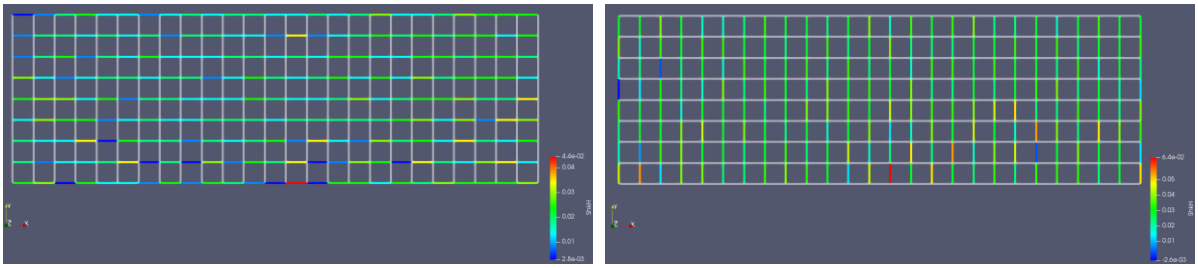


Figure 2.26 Image d'une plaque injectée avec reconnaissance de forme et localisation des marquages

Le traitement des coordonnées des marquages de la plaque injectée ainsi que la comparaison avec les marquages du moule a permis l'obtention d'une cartographie des retraits sur l'ensemble de la plaque injectée par l'intermédiaire du logiciel Paraview (**Figure 2.27**).



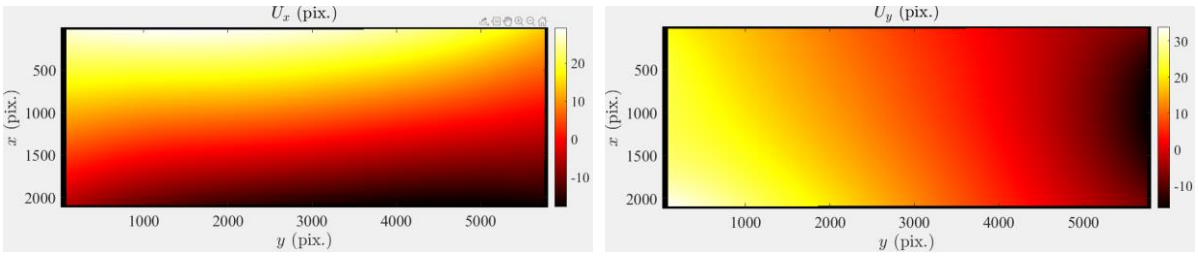
(a) (b)

Figure 2.27 Visualisation sur le logiciel Paraview des retraits dans la direction longitudinale (a) et dans la direction transverse (b)

Néanmoins, les résultats obtenus étaient fortement bruités et n'ont pas permis d'aller plus loin dans cette technique de traitement d'images. En effet, la difficulté principale de ce traitement réside sur le fait que nous comparons deux images de pièces différentes : une plaque référence en acier et une plaque injectée en biocomposite. Par conséquent, les niveaux de réflexion à la lumière sont différents, tout comme les contrastes. Les conditions sont donc très hétérogènes pour effectuer la comparaison des coordonnées de marquages issues des deux images. De plus, le repérage de chaque marquage est rendu difficile du fait de la mauvaise qualité du contour. Cela peut être lié à une pression de maintien insuffisante ou encore à un écoulement rapide lors du remplissage de la cavité qui ne permet pas la bonne inscription du marquage sur la plaque injectée. La précision attendue sur les mesures de retrait est de ± 0,1 %, soit ± 10 µm sur une distance initiale de 10 mm, également trop élevée pour ce type de technique, sachant que la taille du pixel d'une image est estimée à 47,25 µm (6016 x 4000 pixels par image).

2.3.3 Seconde étape : la technique de corrélation d'images sur le logiciel CORRELI

Après observation des limitations du traitement d'images pour la mesure des retraits, nous nous sommes tournés vers la technique de corrélation d'images, en utilisant le code de recherche « CORRELI » développé au laboratoire LMT de l'ENS Paris-Saclay par *François Hild* et *Stéphane Roux* et implémenté sous Matlab [Hild and Roux, 2008]. Nous tenons à remercier très sincèrement *Stéphane Roux* pour l'aide technique et scientifique apportée sur ce sujet. Ce code permet d'effectuer des mesures de champs de déplacements bidimensionnels avec une régularisation élastique. L'objectif de l'étude est de retrouver la transformation mécanique en 2D ayant permis de passer de la géométrie de référence (la cavité moule) à la plaque injectée, en s'appuyant sur les niveaux de gris connus des images respectives. De cette façon, on obtient une vision globale du champ de déplacement (**Figure 2.28**), et par dérivation des déformations, sur toute la surface d'une plaque injectée.



(a) (b)

Figure 2.28 Exemple de champ de déplacements des nœuds dans la direction transverse à l'écoulement (a) et dans la direction d'écoulement (b)

La corrélation d'images est notamment utilisée pour les mesures de champs de déplacements au cours d'un essai mécanique, où le marquage en mouchetis suit le mouvement matériel. Son principe repose sur l'appariement des points et marquages présents d'après la « ressemblance » de leur voisinage. La mesure de cette ressemblance en chaque pixel correspond au coefficient de corrélation, dont l'interpolation va fournir une évaluation « sub-pixel » des composantes de déplacement à partir des niveaux de gris des pixels voisins. Néanmoins, il existe quelques limites à cette technique de corrélation d'images. Tout d'abord, l'évolution du contraste et de la brillance entre deux images peut engendrer des erreurs d'interpolation du coefficient de corrélation. De plus, chaque pixel des images est affecté d'un bruit possédant plusieurs origines (photon, électronique de lecture, thermique…) et engendrant des erreurs de corrélation. Les pixels aux bords de la région d'étude sont également critiques. En effet, l'information sur le voisinage y est bien moins riche que sur le reste de la région d'étude et peut entraîner des défauts de convergence dans ces zones.

Pour l'image de référence moule, afin de limiter tout bruit intrinsèque aux caractéristiques de luminosité (photon) et à l'appareil photo (électronique), une image issue de la géométrie 3D a été générée par un code Python. Cette image, d'une taille de pixel de 47,25 µm, présente les avantages de ne pas contenir d'aberrations optiques induites par l'appareil photo, de dévoiler une réflexion de la lumière inexistante et de posséder une géométrie parfaite, correspondant fidèlement à la géométrie du moule. Par ailleurs, la correspondance et la fidélité à la géométrie du moule ont également été contrôlées par corrélation d'images avec des erreurs en moyenne inférieures à 0,1% entre l'image générée et l'image photographiée du moule.

Au niveau de l'utilisation du code CORRELI, une région d'intérêt est initialement définie sur l'image référence, non déformée. Ensuite, une zone de maillage, contenue dans la région d'intérêt, est sélectionnée permettant de suivre le mouvement matériel et le champ de déplacement (**Figure 2.29**). Ce maillage est défini par les coordonnées de chaque nœud, le déplacement associé à chacun d'eux en fin de calcul, une table de connectivité et une taille de maillage exprimée en pixel, qui dépend de la taille de la région d'intérêt ainsi que de la densité de marquage. En lien avec ce maillage, des paramètres de calcul sont également définies tels que la longueur de régularisation du maillage. Ce paramètre permet de solidariser l'ensemble du maillage en rattrapant les grands déplacements de nœuds et doit, par conséquent, être bien supérieur à la taille caractéristique du maillage. Le nombre d'itérations nécessaire à la convergence du calcul ainsi que le type d'interpolation (linéaire ou cubique) entre deux pixels consécutifs doivent également être précisés. Après sélection de l'image déformée, le calcul s'opère par itération jusqu'à la convergence du résidu (**Figure 2.30**). Le champ de résidu correspond à la différence de niveaux de gris entre les deux images superposées et donne une première indication de la qualité de la corrélation.

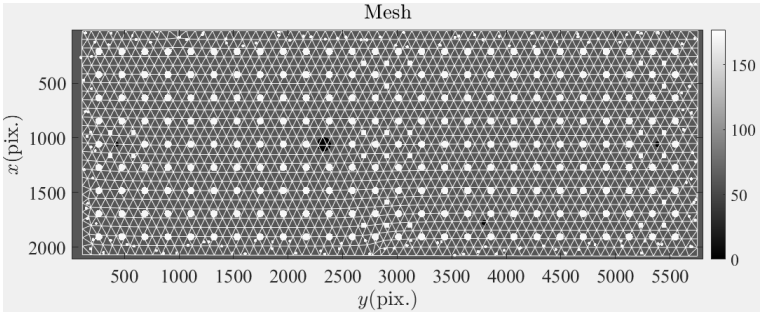
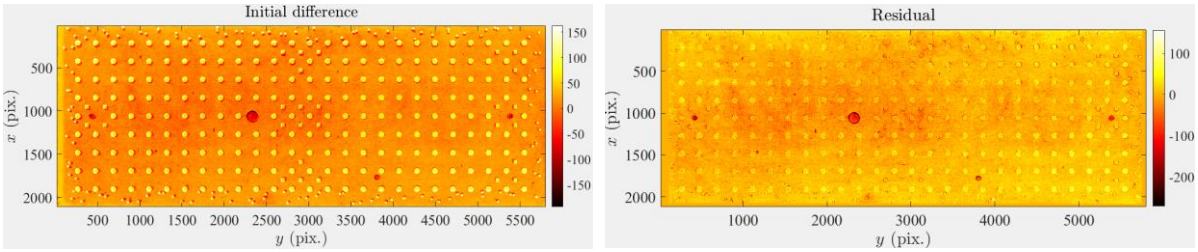


Figure 2.29 Maillage de la région d'étude sur l'image référence moule



(a) (b)

Figure 2.30 Exemple de champ du résidu initial (a), puis après convergence du calcul de corrélation (b)

L'objectif de cette technique de corrélation d'images est de pouvoir comparer qualitativement et quantitativement les retraits dans le plan d'écoulement issus de conditions d'injection différentes. De plus, la comparaison de ces valeurs de retraits aux prédictions de la simulation numérique est essentielle pour permettre une compréhension des paramètres influents sur l'anisotropie des retraits et leurs corrections en cas de divergence.

Chapitre 3 : Article "*Fiber Orientation and Concentration in an Injection-Molded Ethylene-Propylene Copolymer Reinforced by Hemp*"

Chapitre 3 : Article "*Fiber Orientation and Concentration in an Injection-Molded Ethylene-Propylene Copolymer Reinforced by Hemp*" 69

3.1 Article 69

3.2 Retour sur les principaux résultats 90

3.3 Etude complémentaire 91

3.3.1 Méthodologie de calcul des propriétés thermoélastiques d'un composite orienté, renforcé par des fibres anisotropes 92

3.3.2 Estimation des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre par la procédure en deux étapes 93

3.3.3 Limites de l'orientation expérimentale 97

Chapitre 3 : Article "*Fiber Orientation and Concentration in an Injection-Molded Ethylene-Propylene Copolymer Reinforced by Hemp*"

3.1 Article

Article

Fiber Orientation and Concentration in an Injection-Molded Ethylene-Propylene Copolymer Reinforced by Hemp

Antoine Dupuis [1,2], Jean-Jacques Pesce [2], Paulo Ferreira [1] and Gilles Régnier [1,*]

[1] PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, Cnam, HESAM Université, 151 boulevard de l'Hôpital, 75013, Paris, France; antoine.dupuis@ensam.eu (A.D.); paulo.ferreira@ensam.eu (P.F.)
[2] Faurecia Interior Systems, 8 rue Emile Zola, 60110, Méru, France; jean-jacques.pesce@faurecia.com (J-J.P.)
* Correspondence: gilles.regnier@ensam.eu (G.R.); Tel.: +33 1 44 24 63 05

Received: 4 November 2020; Accepted: 22 November 2020; Published: 24 November 2020

Résumé : Cette étude s'intéresse à la caractérisation et l'analyse des microstructures de pièces injectées en polypropylène renforcées par 20% en masse de fibres de chanvre, afin de comprendre les variations induites par le procédé sur les propriétés thermomécaniques. L'orientation et la concentration dans l'épaisseur des fibres ont été déterminées le long de l'écoulement par microtomographie à rayons X. La concentration de fibres le long de l'écoulement a été mesurée après dissolution de la matrice polymère, et montre une augmentation de 2%/100 mm pour une plaque d'épaisseur 2.2 mm, en raison de la migration des fibres au cours de l'étape de remplissage. Une structure cœur/peau typique pour l'orientation des fibres en injection a été identifiée, avec néanmoins une transition très marquée entre les couches solidifiées sous des taux de cisaillement élevés, dans lesquelles la concentration de fibres est réduite de plus de 50%, et le cœur. L'orientation des fibres de chanvre est plus faible que celle observée pour les fibres de verre en injection, avec une différence plus importante dans la direction de l'épaisseur. Cependant, l'orientation globale dans la direction d'injection induit une anisotropie significative des propriétés thermomécaniques, qui ne peut être expliquée par l'utilisation de modèles micromécaniques classiques, considérant les fibres de chanvre comme isotropes. Ces phénomènes doivent être pris en compte dans les codes de simulation du procédé d'injection afin de mieux prédire les propriétés thermomécaniques ainsi que les retraits et le gauchissement des pièces.

Mots-clés : Fibres naturelles ; polymères renforcés de fibres ; procédé d'injection ; orientation des fibres ; propriétés thermoélastiques ; anisotropie élastique des fibres

polymers

MDPI

Article

Fiber Orientation and Concentration in an Injection-Molded Ethylene-Propylene Copolymer Reinforced by Hemp

Antoine Dupuis [1,2], Jean-Jacques Pesce [2], Paulo Ferreira [1] and Gilles Régnier [1,*]

[1] PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, Cnam, HESAM Université, 151 boulevard de l'Hôpital, 75013, Paris, France; antoine.dupuis@ensam.eu (A.D.); paulo.ferreira@ensam.eu (P.F.)

[2] Faurecia Interior Systems, 8 rue Emile Zola, 60110, Méru, France; jean-jacques.pesce@faurecia.com (J-J.P.)

* Correspondence: gilles.regnier@ensam.eu (G.R.); Tel.: +33 1 44 24 63 05

Received: 4 November 2020; Accepted: 22 November 2020; Published: 24 November 2020

Abstract: This paper characterizes and analyzes the microstructures of injection-molded polypropylene parts reinforced with 20 wt% of hemp fibers in order to understand the process induced variations in thermomechanical properties. In-thickness fiber orientation and fiber content were determined by X-ray tomography along the flow. The fiber content along the flow path was also determined by direct fiber content measurements after matrix dissolution, showing an increase of 2%/100 mm for a 2.2 mm-thick plate due to fiber migration during the filling stage. A typical shell/core structure for fiber orientation in injection molding was observed, but with a very clear transition between the layer solidified under high shear rates and the core in which the fiber content was reduced by more than 50%. The orientation of hemp fibers is lower than the one of glass fibers, especially in thickness direction. However, the overall fiber orientation in the injection direction induces significant anisotropic thermomechanical properties, which cannot be explained by simple micromechanical models that consider isotropic mechanical properties for hemp fibers. These phenomena must be taken into account in process simulation codes for injection molding to better predict thermomechanical properties as well as part shrinkage and warpage to design molds.

Keywords: Natural fiber; fiber reinforced polymers; injection molding; fiber orientation; thermo-elastic properties; fiber elastic anisotropy

1. Introduction

In the automotive and transportation industry, a reduction in the weight of vehicles is essential for both pollution and safety. To address this issue, the use of natural fibers as reinforcements for polymer composites has received a growing interest in the last decades [1,2]. Natural fibers have attractive physical properties compared with traditional synthetic fibers such as glass or carbon fibers because of their low density and high specific mechanical properties [3–5]. In addition, these fibers have two main environmental assets: Their low energy demand with local production and their renewability [6]. For instance, polypropylene (PP) reinforced with hemp fibers can reach a specific stiffness equivalent to PP reinforced with glass fibers and can reduce the weight of some interior automotive parts such as doors or instrument panels by up to 25% when compared to PP reinforced with 20 wt% talc. These bio-sourced composites are particularly used in the automotive industry for injection molding, which is one of the most flexible, reliable, and cost-effective manufacturing technologies for plastic components with complex geometry [7].

However, natural fibers have large geometrical variations (microfibril angles and embranchments, high tortuosity, aspect ratio) as well as biochemical compositions (cellulose, lignin contents), which substantially affect the mechanical behavior of the composite. These variations,

which impact the binder between single fibers in the bundles, are induced by fiber maturity, harvesting time, extraction and production methods, and treatment and storage procedures [5].

Regardless of the type of fibers used in the composite, local variations in fiber orientation determine the variation in the thermomechanical and dimensional properties of injection-molded thermoplastic composites [8]. These variations are attributed to the flow-induced orientation during the filling of the mold cavity. It is therefore of prime importance to control the fiber orientation during the molding process by accurately describing the flow behavior of the suspension during the filling stage [9]. For this purpose, the in-thickness fiber orientation of injected parts has already been substantially analyzed in the literature [10–14]. For each part, several layers were observed with a specific fiber orientation. A skin/core structure is typically found, specific to the transient, non-Newtonian, and non-isothermal flow experienced in injection molding. Fiber orientation is governed by fountain flow effects during mold filling [15]. An extensional flow occurs at the advancing flow front and results in fibers oriented in the flow direction in the shell layer, whereas fibers in the core region, being subject to a very low shear gradient, are more preferentially oriented transversely to the flow [16].

The microstructure of such composites is also affected by a significant segregation of fillers resulting from the molding process. One of the first studies related to fillers segregation is the work of Kubat and Szalanczi [17]. The authors found an increase in glass spheres content with longitudinal direction which is reinforced by the diameter of the glass spheres and the flow length. A decade later, Hegler and Mannig studied the segregation of glass fibers in styrene-acrylonitrile copolymer (SAN) and polyamide 6 matrix [18]. Compared to glass-bead-filled thermoplastics, a homogeneous distribution of fibers along the flow length is found especially for short-fiber-filled system. This statement was confirmed by Toll and Andersson, who noticed an evenly-distributed fiber content for short glass fiber-filled polyamide 66, with an aspect ratio of 60 [19]. A segregation of particles towards the core layer was also noticed, which is mainly attributed to fountain flow effects [20]. More recently, Ramzy et al. observed a linear increase in natural fiber content, as hemp, along the flow length [21]. An interesting feature, not encountered for glass fillers, is the building of fiber clusters which easily flow with the injection path.

As described above, it is necessary to control many process parameters, which have a direct impact on the material microstructure, in order to ensure the mechanical properties and dimensional accuracy required in automotive industry applications for component assembly. For injection molding processes, many researchers report that the main injection parameters affect the overall shrinkage: Cooling time, packing pressure [22,23], melt temperature [24], and injection flow rate [25]. Indeed, local anisotropy in the microstructure, induced by the injection parameters, leads to shrinkage heterogeneity, which can consequently induce warpage in the slender parts.

In this context, a specific mold was designed to manufacture PP plates reinforced with hemp fibers. First, the present paper analyzes the effects of the process parameters such as flow rate, packing pressure, and gate configuration on the induced microstructure. Then, thermomechanical properties and shrinkage measurements are assessed to understand the links between the induced microstructure and these end-use properties.

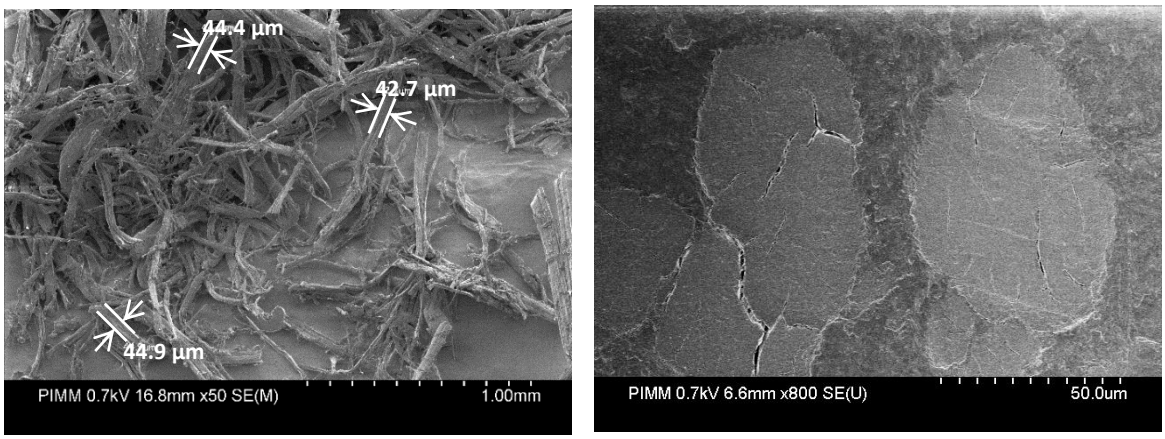
2. Experimental

2.1. Processed Material

The thermoplastic matrix used in this study consists of a heterophasic ethylene-propylene copolymer. The Young modulus at 23 °C was measured at 1450 MPa, the density at 905 kg/m^3 and the fusion temperature at 163 °C.

Hemp fibers (Cannabis sativa L., variety Fedora 17) were supplied by Fibres Recherche Développement (FRD, Troyes, France) and used as reinforcement. The experimental composite material was supplied by Automotive Performance Material (APM, Fontaine-lès-Dijon, France) in the form of solid pellets for the injection molding process. The degree of retting was adjusted by the supplier for typical use in common composite applications. Hemp fibers have an average length of

600 µm and an average aspect ratio of 20. However, as for most natural fibers, these values may be highly variable: The aspect ratio can reach up to 100 for single detached fibers (Figure 1). The weight fiber content of pellets was measured by matrix dissolution and found to be 22%. The biochemical composition of hemp fibers can be found in the work of Puech et al., characterized according to the Van Soest method [26].



(**a**) (**b**)

Figure 1. Scanning electron microscope images of hemp fibers (**a**) before mixing with the polymer matrix and (**b**) in an injected biocomposite sample.

2.2. Injection Molding and Preparation of Samples

A specific plate mold equipped with a hot runner was designed and mounted on a DK Codim injection molding machine (DK Technologies, Gonesse, France), with a clamp force of 1750 kN and a screw diameter of 36 mm. Rectangular injected plates measuring 275 × 100 × 2.2 mm^3 were molded with one of two feeding systems: A fan gate or a tap gate (Figure 2). Nozzle temperature was set at 185 °C and ram speed at 30 and 45 mm/s, which gave a filling time of 2.4 and 1.6 s, respectively. Pressure at switchover was about 900 bars. For samples with a holding pressure phase, a constant pressure of 450 bars was maintained for 10 s. The cooling phase, which started after the holding pressure phase, lasted 25 s with a regulation temperature for the mold fixed at 30 °C. The different injection parameters considered in the study are listed in Table 1.

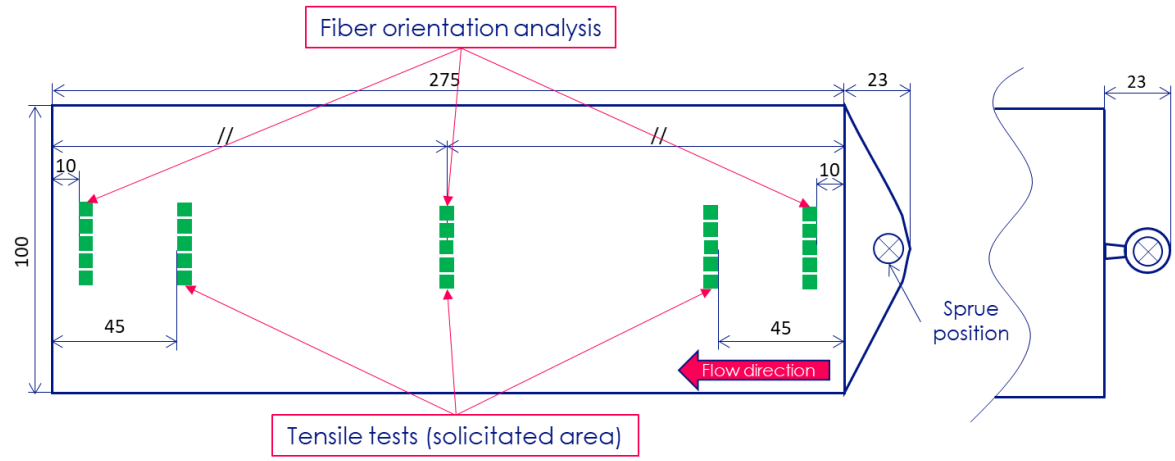


Figure 2. Positions and injection configurations of the part samples used in the study: (Left) fan gate, (right) tab gate.

Table 1. Injection conditions used for fiber orientation characterization in the study.

Injection configuration	Injection ram speed [mm/s] / Injection time [s]	Packing pressure [MPa]
Fan gate / Tab gate	30 – 45 / 2.4 – 1.6	0 – 40

Samples of 5 × 5 × 2.2 mm^3 were cut at five specific locations for microstructure characterizations (Figure 2). For fiber orientation characterizations by X-ray tomography analysis, the samples were only cut at three locations, which were subjected to different kinds of flow fields and named according to the work of Bay and Tucker [27]: Entry (10 mm from the injection gate), lubrication (137.5 mm), and near-end-of-fill (265 mm).

Another aim of the study was to determine the persistent effect of the gate configuration on the fiber orientation distribution throughout the thickness. Indeed, the geometry and thickness of the fan gate configuration was studied to ensure a linear flow front from the cavity entry. For the tab gate, a radial flow front begins at the entry and tends to become linear in the middle of the cavity.

2.3. Fiber Content Measurement

The protocol used for natural fibers in the biocomposite is more complex than that used for mineral fibers in which the polymer matrix can be removed by pyrolysis. Samples with a mass of around 1 g were first weighted. The dissolution of the PP matrix was achieved for 3 h at a high temperature (170 °C) using 1,2,4-trichlorobenzene. After the complete dissolution of the PP matrix, a vacuum filtration process was performed using a Büchner system. Hemp fibers were then weighted after drying for 12 h. The fiber concentration corresponds to the ratio between the weight of the hemp fibers and the initial weight of the samples.

2.4. X-ray Microtomography Scans

X-ray microtomography characterization was conducted by the Navier laboratory (ENPC, Champs-sur-Marne, France). The platform comprises an "Ultratom" microtomography designed by RX-Solutions. A Hamamatsu L10801 micro-focal source (230 kV, 200 W, 5 μm) was used for scan acquisition with the following parameters: X-ray tube voltage 70 kV, X-ray tube current 70 μA, a spot size of 5 μm, and a voxel size of 5.45 μm. Volumes of 5 × 5 × 2.2 mm^3 were scanned for 24 cases. A stack scan was used for sample acquisition, with a rotation mirror of 90°.

Due to the high degree of tortuosity in hemp fibers and their variable aspect ratio, techniques based on single fiber segmentation or segmentation between the fibers and the matrix followed by a skeletonization algorithm cannot be used. Indeed, for such characterization techniques, fibers must be unidirectional and resolved by the acquisition.

Computed tomography data were analyzed using VG Studio Max 3.1 software from Volume Graphics (Heidelberg, Germany). As in the study of Baradi et al. [28], fiber orientation and volume fraction were evaluated using a local filtering method, which has a gradient threshold of gray values to dissociate hemp fibers from the thermoplastic matrix and computes the local fiber orientation for each voxel. A regular hexahedral mesh of the area of interest was used to average the computed voxel values inside each mesh element. The mesh element size was fixed at 0.11 mm in the injection plane (X and Y) and at 0.7 mm in the thickness direction (Z). About 50,000 elements per sample were then analyzed. For each mesh element, VG Studio Max 3.1 computed the second-order fiber orientation tensors, as defined in [29], and a fiber content.

The mesh for microstructure reconstruction was defined in such a way that the three main fiber orientation tensor components broadly correspond to the directions of the Cartesian coordinates: a_{xx} component corresponds to the fiber orientation in X direction (flow direction), a_{yy} in Y direction (transverse to flow), and a_{zz} in Z direction (thickness direction).

2.5. Ultrasonic Wave Measurements

Microstructural anisotropy is also achievable using ultrasonic measurements. The procedure has already been used to characterize specific microstructures [30–32] or assess damage evolution [33] inside reinforced materials. For this study, ultrasonic waves are a simple way to obtain a direct image of the distribution of the in-plane fiber orientation through the evolution of shear wave velocity, which is proportional to the shear modulus in the shear direction.

The ultrasonic apparatus is composed of two probes: The first transmits transverse waves with a 5 MHz frequency, and the second, separated by a constant distance of 500 mm, receives them. The diameter of the probe is 10 mm. The sample is placed between the two probes at an angle of about 55° from the incident ultrasonic waves to maximize shear wave velocity, with the propagation direction inside the material being determined by the Snell-Descarte law [34].

Consequently, the material undergoes ultrasonic shear stress in the plane defined by the incident wave and the vector normal to the plane of the sample. As explained by Shirinbayan et al. using the same experimental apparatus, two limits are experienced in these testing conditions [32]. First, the majority of fibers are found in the ultrasonic shear stress plane. This configuration corresponds to the maximum section of fibers subjected to shear stress, which increases the velocity. Consequently, for longitudinally oriented fibers, the measured value of shear wave velocity, V_{SW}, will be maximal. Nevertheless, in the case of transverse orientation, the sheared section of the fibers is reduced, leading to a minimal value of shear wave velocity. For all the samples analyzed with this measurement method, a 360° rotation was performed in increments of 30°, while the maximal amplitude of the ultrasonic signal was measured and recorded at each point. Data processing determines the in-plane components of the second-order orientation tensor. Shear wave velocities in neat PP and biocomposite samples were compared to evaluate the effect of hemp fibers on wave transmission velocity.

2.6. Young's Modulus Measurement

To measure Young's modulus in the samples, three areas were selected (Figure 3). Quasi-static tensile tests were carried out on the biocomposite using an Instron 5581 machine (Instron, Norwood, MA, US) with a mechanical extensometer. The crosshead displacement speed was fixed to 0.6 mm/min, corresponding to a deformation rate close to 1%/min according to ISO 527-2 standard. A specific shape of tensile samples was chosen to maximize the high stress area and minimize the transition between this area and the part in the grip, thus avoiding stress concentration and breakage in this transition (Figure 3a). For each part area (i.e., entry, lubrication, and near-end-of-fill regions) and each direction (i.e., longitudinal and transverse), samples were cut from two injected plates by water jet cutting.

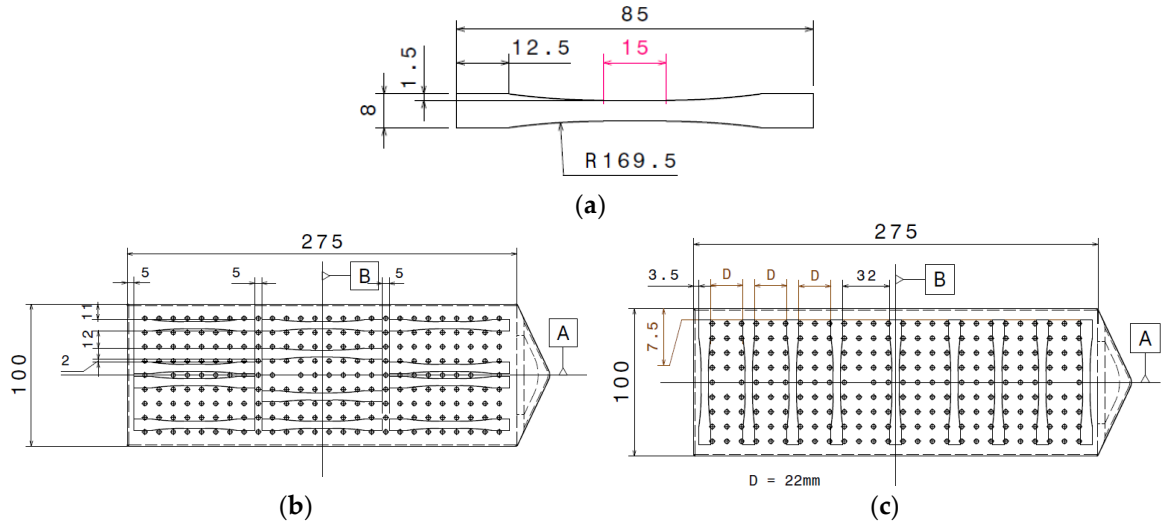


Figure 3. (**a**) Tensile sample shape and dimensions as well as localizations of tensile samples in the (**b**) longitudinal and (**c**) transverse directions.

2.7. Dilatometric Properties

A dynamic mechanical analysis device (DMA-Q800, TA instrument, New Castle, DE, US) was used to measure the linear thermal expansion coefficients of samples. The heating/cooling rate was set at 3 °C/min in the temperature range of 10–120 °C under nitrogen. The method consists of applying a constant preload force of 0.5 N in tensile mode to samples measuring 30 × 5 × 2.2 mm^3. The strain evolution is measured during the imposed temperature cycle. The coefficient of thermal expansion (CTE) was determined during the cooling stage, as residual stress is relaxed during the heating ramp, inducing an apparent non-linear and irreversible deformation with temperature.

2.8. Shrinkage Measurement Method

In-plane shrinkage measurements were taken using a DEKTAK profilometer (Bruker, Billerica, MA, US). Specific 2 mm square engravings, made by electro-discharge machining and corresponding to an approximate extra thickness of 50 µm on the injected parts, were placed in the three different regions considered in this study (i.e., entry, lubrication, and near-end-of-fill). Each engraving was separated from other engravings by a reference distance of 10 mm in longitudinal and transverse directions in the mold cavity. The radius of the stylet used for the measurements was 1.5 µm. A Python script was used to detect the slots of each marker and then evaluate the distance between two markers.

3. Results and Discussion

3.1. Fiber Concentration along the Flow Path

To assess the changes in filler concentration in the injected part, density and direct fiber content measurements were tested. These experimental measurements primarily aim to determine a relation between the distance of the samples taken from the injection gate and a change in the density or fiber content.

First, density measurements were performed on the injected parts of neat PP. Samples sized 5 × 5 mm^2 were cut with a saw and deburred, respecting the locations uncovered in the experimental part. Figure 4 below shows that the variation in density depending on the distance from the injection gate is non-significant. Moreover, all the measured values are similar to the density given by the supplier (ϱ = 0.905 g/cm^3), thus confirming the absence of density variation in the injected part of neat PP. These results confirm that flow length has no influence on polymer crystallinity as confirmed by differential scanning calorimetry, which showed that the melting enthalpy remained constant, regardless of where the samples were cut on the injected part.

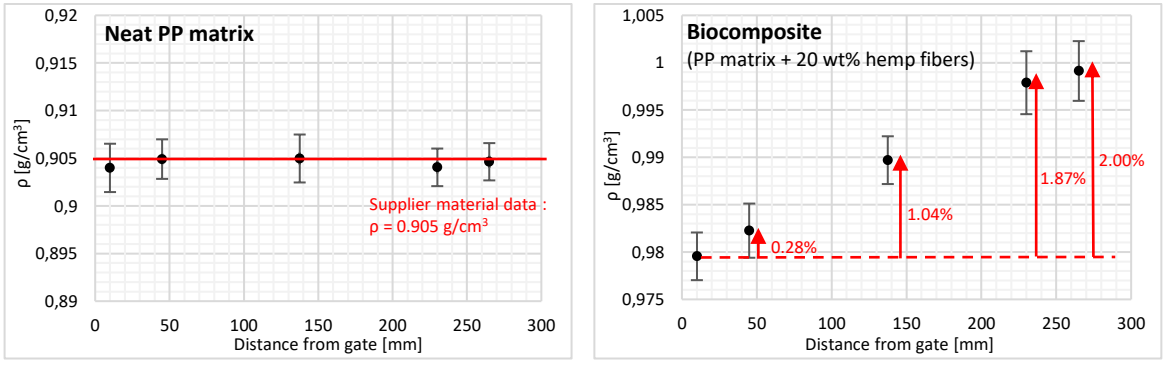


Figure 4. Density along the flow path for the (**a**) neat polypropylene (PP) matrix and (**b**) PP reinforced with hemp fibers. Error bars correspond to plus or minus the standard deviation.

For measurements performed on biocomposite material, the results show a density increase of up to 2% with flow length at 265 mm (near-end-of-fill region). This linear increase in density is clearly

the consequence of changes in the filler content with flow length. A fiber content is determined from neat PP density (Figure 5). Probably due to the irregular dispersion of the hemp fibers and of inner porosities, the overall standard deviation of biocomposite density measurements is slightly higher (0.0032 g/cm^3) than the one of PP matrix measurements (0.0025 g/cm^3).

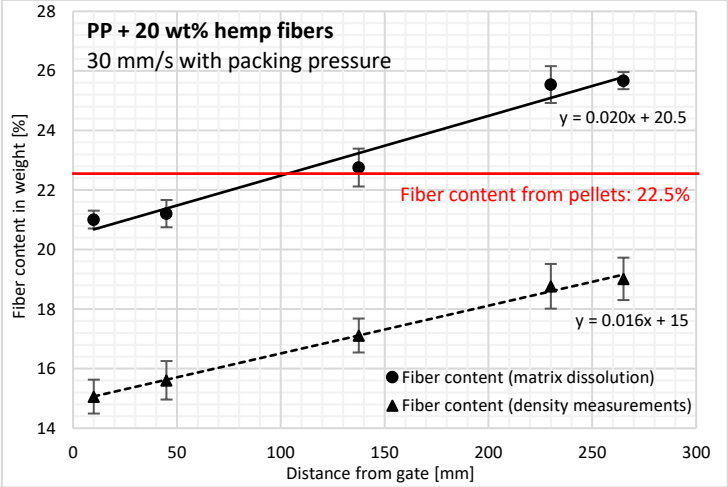


Figure 5. Hemp fiber content changes along the flow path for PP reinforced with hemp fibers using the fiber extraction method and density measurements. Error bars correspond to plus or minus the standard deviation.

A direct fiber concentration measurement method was also used to verify the trend observed for the density results. The fiber content also increased linearly with the distance from the injection gate (Figure 5), that is, from 21% at the cavity entry (10 mm from the gate) to approximately 26% in the near-end-of-fill region (265 mm). This increase is in accordance with the trend previously observed by Ramzy et al. who studied the behavior of PP reinforced with natural hemp fibers in a spiral flow mold [21]. For fillers of different types, Kubat and Szalanczi as well as Danès et al. found a minimum close to the gate and a pronounced maximum at the opposite mold wall with glass spheres and aluminum fibers, respectively [17,35].

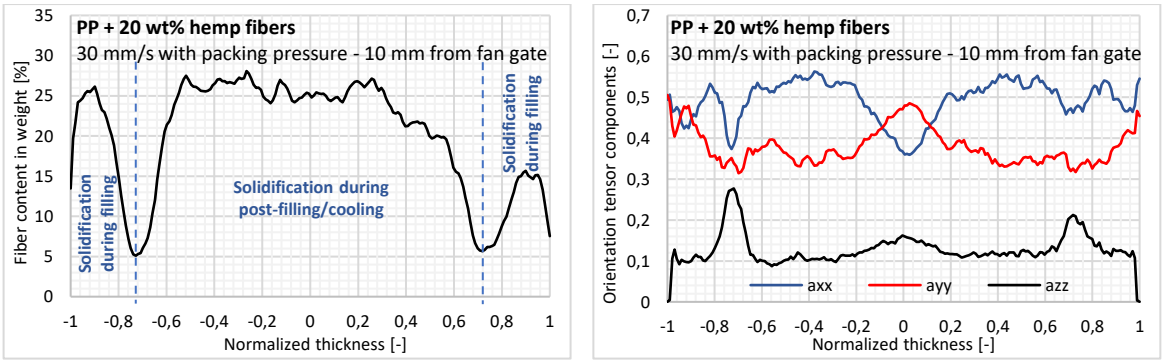
Comparing the results from the density and fiber content measurements, we observe that the slopes are similar for both methods and correspond to an increase of 5% for the entire length of the part, that is, 2%/100 mm flow.

However, the absolute values for each method are separated by a gap of around 6%, which needs to be clarified. On the one hand, density values are underestimated by the presence of inner porosities in the samples. The incorporation of hemp fibers in the PP matrix with their specific shape and composition results in a higher porosity content, especially at the fiber/polymer interface and inside the bundles of fibers. Moreover, inherent to the manufacturing process, as injection molding is applied at high screw speed, air entrapment occurs, leading to the inclusion of air during processing [5]. On the other hand, there is a risk that some matrix or additives remain after the matrix dissolution process, thus overestimating the fiber weighting. These phenomena explain the constant gap observed between the results of each method. We can therefore conclude that the porosity content is less than 6% of the injection-molded PP reinforced with hemp fibers considering a well-admitted fiber density value of 1.4 g/cm^3. Nevertheless, this density is very difficult to measure. Moreover, a certain biological dispersion may exist on this value and consequently on the porosity content, knowing that a density of 1.35 g/cm^3 would induce a level of about 3% of porosity.

3.2. In-thickness Fiber Morphology

Figure 6a shows the variation of in-thickness fiber content determined by X-ray tomography. We can first observe a very heterogeneous in-thickness fiber content characterized by two symmetrical layers with a very low fiber content (<10% in weight) and located approximately 0.3 mm from the mold wall. These layers would correspond to the transition between the layers solidified during mold filling and the layers solidified during post-filling/cooling. A numerical simulation of the industrial code performed in the same injection conditions shows a very good correlation between the estimated in-thickness solidification time and the position of the experimental transition layers for the three sample positions studied here. Thus, depending on the fiber content, the three symmetrical layers can be considered in terms of sample thickness, namely:

- Skin: Instantaneously solidified upon contact with the cold mold wall and estimated to be 0.1 mm thick.
- Transient layer: Subjected to very high shear rates, causing a gradual demixing of the fibers as the layer solidifies, and characterized by a very low fiber content (<10% in weight).
- Core: Subjected to low shear rates during mold filling and to solidifying during post-filling/cooling.



(**a**) (**b**)

Figure 6. At the cavity entry region, measurement of (**a**) fiber content and (**b**) three components of the second-order orientation tensor inside the sample normalized thickness (a_{xx}: Flow; a_{yy}: Cross-flow; a_{zz}: Thickness).

Shear-induced fiber concentration, meaning a fiber content gradient inside the part thickness, was also observed by [14,36] for a steady-state Couette shear flow with nylon rods. This phenomenon is barely identified for PP reinforced with glass fibers in which fiber content only slightly differs [12] or even remains constant [37]. The phenomenon of fiber demixing in layers subjected to very high shear rates was also observed in powder injection molding by [38]. In our view, the tortuosity and high flexibility of the hemp fibers reinforce the shear-induced fiber migration, while the extracted fibers in this layer are carried further in the flow, thus explaining the increase in fiber content with the flow.

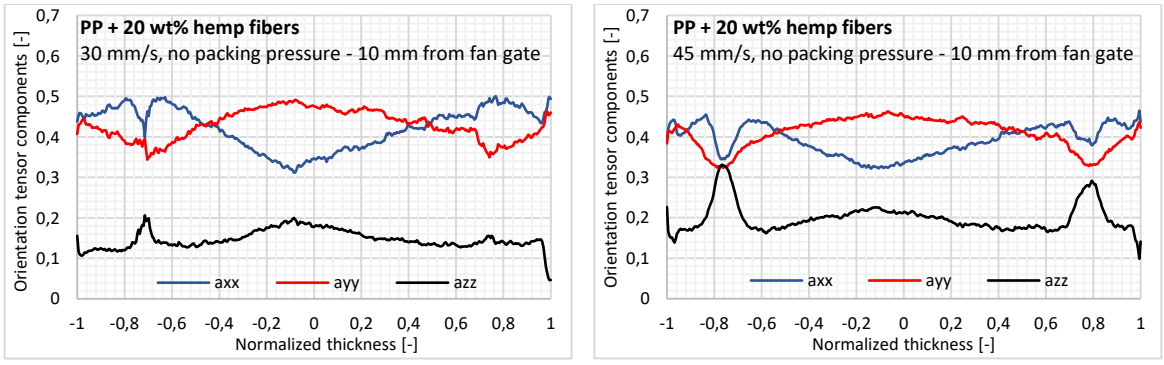
Regarding the in-thickness fiber orientation, the off-diagonal tensor components had very low values, indicating that the plate reference axes X, Y, and Z are very close to the main principle directions. In Figure 6b, we can observe the low overall orientation compared to the more conventional short reinforcement fibers such as glass [8]. A relatively high orientation level in the thickness direction can be identified, ranging from 0.1 to 0.15. Both aspects on the hemp fiber orientation can be explained by the low density difference with the PP matrix (1.4 g/cm^3 and 0.905 g/cm^3, respectively) as well as the flexibility of these fibers, as they have a relatively high aspect ratio and a high degree of tortuosity. Coupled with the low lignin content of hemp fibers (≤2%), the bundles are soft and less cohesive, thus reducing their interaction with the velocity or shear rate changes and their orientation ability [39].

In terms of the results for in-thickness fiber morphology, an isotropic orientation state is observed in low fiber content layers, with a sudden increase in thickness orientation. Based on our knowledge, this result seems paradoxical, since the high shear rates applied to these layers during mold filling would induce a high orientation level.

Lastly, a typical shell/core structure is observed for the fiber orientation (Figure 6b). At the core layer, fibers are oriented transversely to the injection direction due to the extensional flow at the flow front, whereas fibers are oriented more in the flow direction in the shell layers, subjected to shear flow during mold filling. In skin layers, instantly solidifying upon mold contact, a random in-plane orientation is identified, which results from the flow fountain. The in-thickness fiber orientation for injection-molded parts has already been analyzed extensively in the literature [10–14], showing a more pronounced shell/core structure for conventional fibers like glass and carbon.

3.2.1. Effect of Injection Flow Rate

In this study, two injection ram speeds were considered: 30 and 45 mm/s. A flatter orientation profile can be observed for the injection ram speed of 45 mm/s compared to 30 mm/s, which induces less orientation at a higher flow rate (Figure 7). Even if the difference between both profiles is minimal, this result also seems paradoxical because higher shear rates applied at 45 mm/s would orient the fibers more in the injection direction. However, according to [11], applying higher shear rates would induce a flatter velocity profile for the shear-thinning polymer with less reorientation ability in the injection direction. Moreover, a significantly higher orientation in the thickness direction at 45 mm/s is observed with average values of 0.151 (at 30 mm/s) and 0.192 (at 45 mm/s) for the second-order orientation tensor component.



(**a**) (**b**)

Figure 7. In-thickness fiber orientation for two injection ram speeds: (**a**) 30 and (**b**) 45 mm/s.

A thicker core layer with transversely oriented fibers is also barely identified at a high flow rate without packing pressure. Indeed, a higher injection velocity reduces the thickness of the solidified layer during filling. The skin layer thickness is reduced by a consistent value of 50 μm (2.3% of the entire thickness) at each side of the sample at a high flow rate (Figure 8). Then, after filling the molten polymer, the flow channel is enlarged in the cavity, thus inducing a larger core layer with transverse orientation [16].

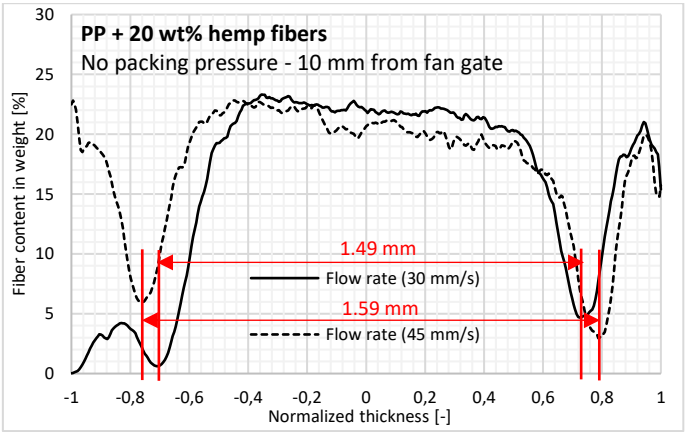
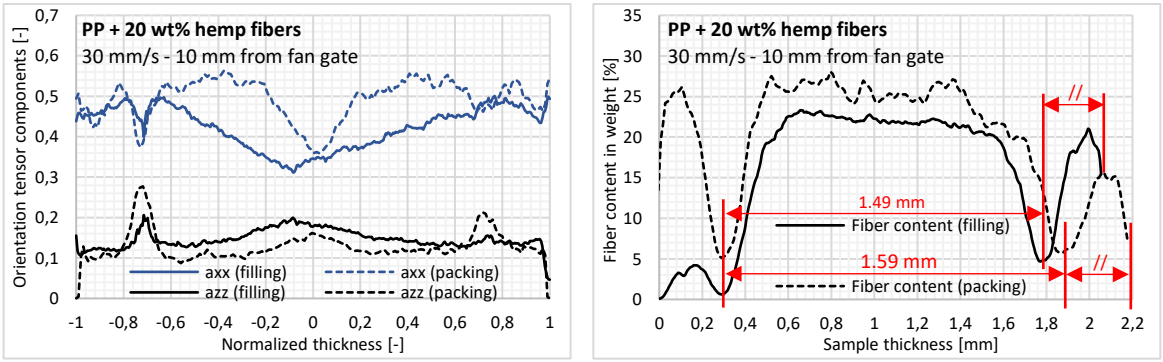


Figure 8. Effect of injection flow rate on in-thickness fiber content

3.2.2. Effect of Packing Pressure

The effect of packing pressure is analyzed by considering the samples injected without packing pressure and those injected with a holding pressure of 400 bars applied in the nozzle for 10 s. The impact of packing pressure is reduced to the layers located at the thickness core and is even more visible close to the injection gate, where the effect of the packing pressure is the greatest (Figure 9a). We observe that the application of packing pressure at the end of filling leads to a reduction in the core layer thickness (Figure 9a), thus implying an increase in fiber orientation in the flow direction [14,40]. The transition between shell and core layers is more distinct and clearly visible compared to the injection without packing pressure; it is subject to a mixture of shear and extensional flows [41].



(**a**) (**b**)

Figure 9. Effect of packing pressure on (**a**) fiber orientation state and (**b**) in-thickness fiber content.

The distance from the mold wall to the low fiber content peak did not change with the application of packing pressure (Figure 9b), which confirms that these layers solidify during the filling stage. Thus, packing pressure only induces an enlargement of the central layer estimated at 100 µm (4.5% of the entire sample thickness) (Figure 9b), consistent with the variation in plate thickness of 120 µm.

3.2.3. Effect of Flow Length

First, we can observe an influence of flow length on the evolution of in-thickness fiber content. Indeed, close to the injection gate, a steep decrease in fiber content is observed from 25% to 5% in weight (Figure 10). This transition is still visible in the lubrication region but with a lower fiber content difference (around 10%) (Figure 10b). In the near-end-of-fill region, there is no transition layer, and the high fiber content remains constant across the thickness (Figure 10c). We can deduce that the effect of flow length on fiber demixing is reduced along the flow path. Moreover, the further away from the injection gate, the higher the fiber content. This is consistent with the aforementioned

results using the fiber extraction method and density measurements along the flow path. This increase in fiber content along the flow length can probably be explained by the fiber demixing in the layers solidified during filling at high shear rates. Nevertheless, depending on the distance from the injection gate, the content of the fiber clusters increased. Due to their low aspect ratio, this type of fiber is more easily carried by the flow during the mold filling.

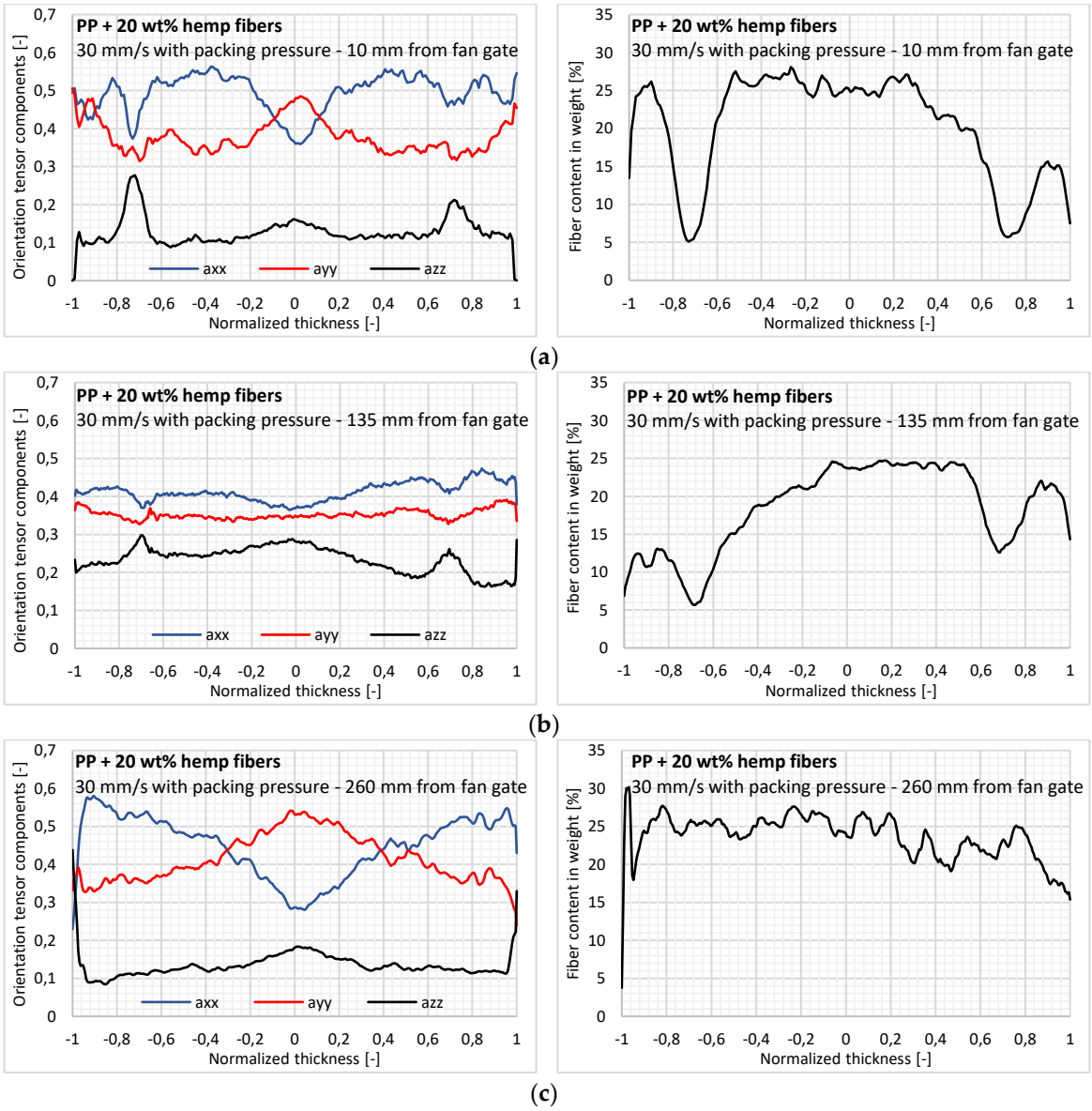


Figure 10. In-thickness fiber orientation and fiber content for the three regions of the injected part: (**a**) Entry, (**b**) lubrication, and (**c**) near-end-of-fill.

Regarding the in-thickness fiber orientation in greater detail, a shell/core structure is clearly visible for the samples taken at the cavity entry (Figure 10a) and in the near-end-of-fill region (Figure 10c). Both zones are subjected to elongational flows. The reduced core layer in Figure 10a shows the impact of packing pressure near the injection gate. For the lubrication region, the orientation state has a flat profile and is almost isotropic with a very high component in the thickness direction (Figure 10b). We can assume that the flow is less elongational in this region compared to the cavity entry and near-end-of-fill region, thus inhibiting the building of the shell/core structure.

3.3. Anisotropy using Ultrasonic Measurements

To assess the anisotropy observed in the fiber orientation measurement by analyzing the µ-tomography scans, experiments with ultrasonic waves were performed. Here, shear wave velocity in neat PP and biocomposite samples are compared to evaluate the increase in wave velocity induced by hemp fibers.

A non-negligible orientation of the neat PP sample in the injection direction (i.e., 0 and 180°) is characterized by ultrasonic measurements, with a profile close to that obtained for the unidirectional material (Figure 11). The average acoustic birefringence, which indicates the degree of anisotropy in the sample with a main direction, is evaluated at 7%. This preferential orientation is caused by shear-induced crystallization, which develops a specific oriented microstructure in the longitudinal direction. For this reason, the PP matrix should not be considered to be isotropic for anisotropy analysis in the composite material.

For PP reinforced with hemp fibers (Figure 11), very low wave velocities were obtained around the transverse (cross-flow) direction (i.e., 90 and 270°). For all other angles, shear wave velocity was higher with hemp fibers, with a maximum in the longitudinal direction (i.e., 0 and 180°). The average acoustic birefringence was evaluated at 13%, as velocity in the transverse direction is lower than with neat PP.

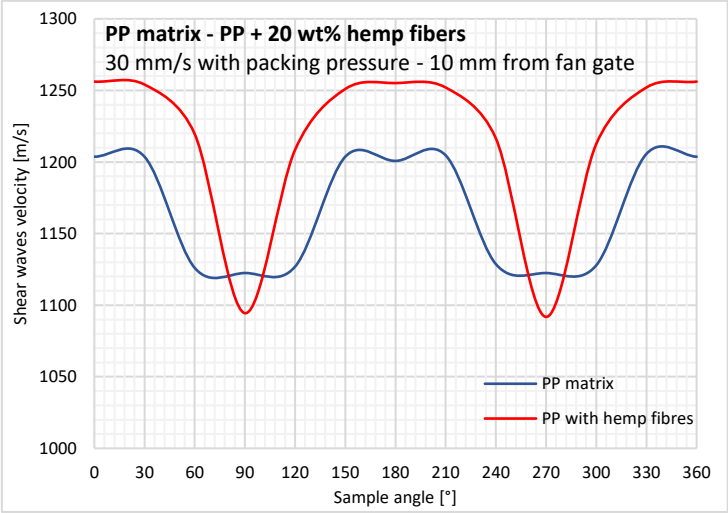


Figure 11. Shear wave velocity changes over a 360° rotation for the neat PP matrix and PP reinforced with hemp fibers.

Unexpectedly, the wave velocities measured at angles around 90 and 270° for the biocomposite are lower than those measured in the neat PP matrix. The addition of reinforcing hemp fibers, even when oriented slightly in this direction, should increase the velocity. As the propagation speed of transverse waves in a medium is proportional to the shear modulus, a decrease in the wave velocity in the transverse direction would mean a loss of rigidity due to the hemp fibers. There are two possible explanations for these results: The hemp fibers may be mechanically anisotropic with a very low transverse modulus or an ultrasonic impedance mismatch may exist at the fiber/matrix interfaces.

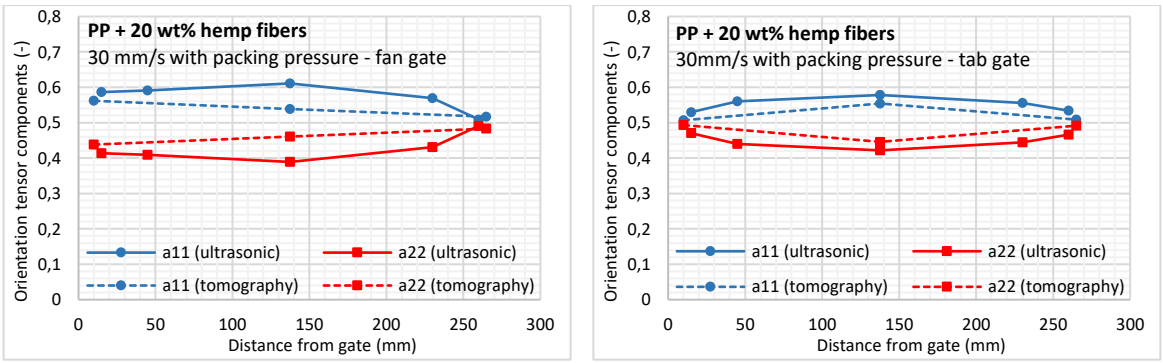
For the deduction of the velocity increase induced by the hemp fibers, the shear wave velocity was compared in the neat PP matrix and biocomposite. Thus, for each angle analyzed, the velocity gap induced by the fibers is calculated by considering the biocomposite to be homogeneous. These gaps are then used to calculate the first two components of the second-order orientation tensor using the following formulas:

$$a_{11} = \sum_{i=0}^{\pi} V_{SW}(i) \cos^2 i \quad (1)$$

$$a_{22} = \sum_{i=0}^{\pi} V_{SW}(i) \sin^2 i \quad (2)$$

where i is the angle to the injection direction of the analyzed sample, ranging from 0 to 180°, and $V_{SW}(i)$ is the velocity gap induced by the hemp fibers for the corresponding i angle.

Regarding the orientation results obtained from the ultrasonic measurements, a substantial effect of the feeding system (or gate configuration) is visible at the mold cavity entry (up to 50 mm from the gate) (Figure 12). For the fan gate, the orientation in the flow direction (a_{11}) is logically higher than the orientation obtained for the tab gate, because a dominant extensional flow is induced by the radial flow front. In the middle of the cavity, results from both gate configurations are comparable (a_{11} = 0.6; a_{22} = 0.4), pointing to a similar material flow in the cavity. Lastly, in the near-end-of-fill region, the orientation state in the flow direction begins to decrease due to the mold edge effects and elongational flow at the flow front.



(**a**) (**b**)

Figure 12. In-plane fiber orientation components from ultrasonic and tomography methods obtained for the (**a**) fan gate and (**b**) tab gate configurations.

Due to the possible mechanical anisotropic behavior of the hemp fibers, the calculated values of the orientation tensor components should be considered cautiously, as should those obtained from X-ray tomography, because natural fibers like hemp exhibit a high dispersion in the fiber dimensions. Thus, the scan resolution (i.e., 5.45 µm) may be too coarse to distinguish single µ-fibrils with diameters of 5 µm or less. Due to their shape, these fibers are most likely to be oriented along the injection direction under high shear rates, possibly explaining the underestimation observed when comparing the global anisotropy with ultrasonic measurements.

3.4. Elastic Mechanical Properties

3.4.1. Young's Modulus Characterization

The average modulus of the neat PP matrix is quite high for a neat PP (Figure 13): 1480 MPa and 1440 MPa in longitudinal and transverse directions, respectively. The longitudinal modulus is about 2% higher than the transverse modulus. This shows that the molecular orientation initially characterized by ultrasonic measurements has not a significant impact on resultant elastic properties. The standard deviation in modulus, obtained for 20 measurements, is around 80 MPa. Thus, no variation of crystallinity with the flow length was suspected. The maximum modulus is found in the lubrication region where the molecular orientation is supposed to be the most significant during filling. The tensile strength varies from 23 to 27 MPa in accordance with supplier data, and the PP matrix adopts a more fragile behavior in transverse direction with an elongation at break of 4%. In longitudinal direction, the elongation at break was at least twice as high than in transverse direction with a large dispersion and sometimes values as high as 20%.

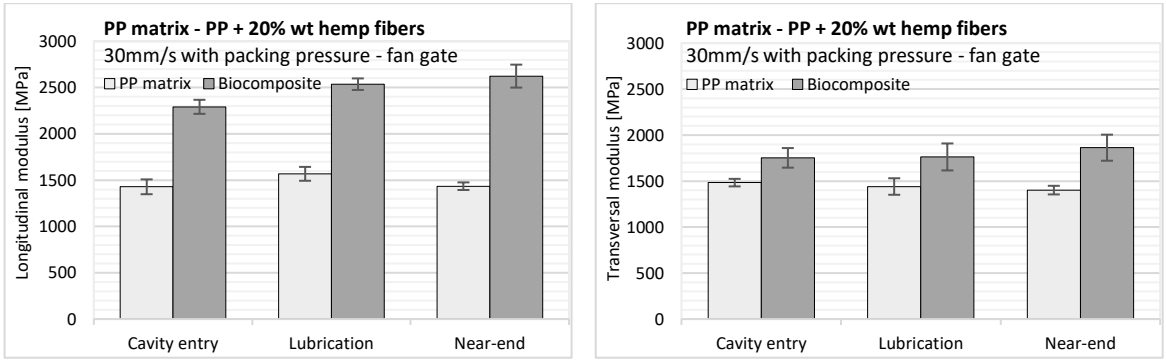


Figure 13. Tensile Young's modulus versus sample position for the neat PP matrix (left bars) and PP reinforced with hemp fibers (right bars) in (**a**) longitudinal and (**b**) transverse directions

For the biocomposite samples, the greater the distance from the injection gate, the higher the moduli (Figure 13). When comparing samples located in the entry and near-end-of-fill regions, we observe an increase in tensile Young's modulus of 14% and 6.3% in longitudinal and transverse directions, respectively. This result confirms that the fiber content in the samples increases with the flow length; otherwise an increase in the modulus in one direction would inevitably imply a decrease in the perpendicular direction.

Despite increasing the overall stiffness of the material, hemp fibers do not impact the elongation at break in a consequent way in both directions compared to neat PP. The mechanical behavior in longitudinal direction is more fragile and the elongation at break is not impacted by hemp fibers in transverse direction and remains close to 4%.

Young's modulus values, anisotropy, and heterogeneity are higher here than those observed in an industrial situation. In our study, the samples produced using a laboratory mold and the injection conditions (i.e., plasticizing, counter pressure, and gate configuration) are different than the ones for manufactured samples. Such injection conditions promote these heterogeneities and are very helpful to develop good physical models to improve warpage prediction.

3.4.2. Are Hemp Fibers Mechanically Isotropic?

We propose using the micromechanical Tandon-Weng model [42], equivalent to Mori-Tanaka's theories of inclusions, while assuming that both materials are isotropic. This model enables us to assess the effective elastic moduli of a transversely isotropic composite with unidirectionally aligned short fibers. We varied the hemp fiber modulus to calculate the homogeneous modulus of the unidirectional composite (Figure 14) with the data provided in Table 2 for the cavity entry.

Table 2. Input parameters used to assess unidirectionally aligned short fiber moduli.

Position	Cavity entry
E_{PP} [GPa]	1.45
ν_{PP}	0.41
E_{fiber} [GPa]	Varying from 5 to 15
ν_{fiber}	0.20
Fiber aspect ratio	20
Fiber volumetric content [–]	0.1482

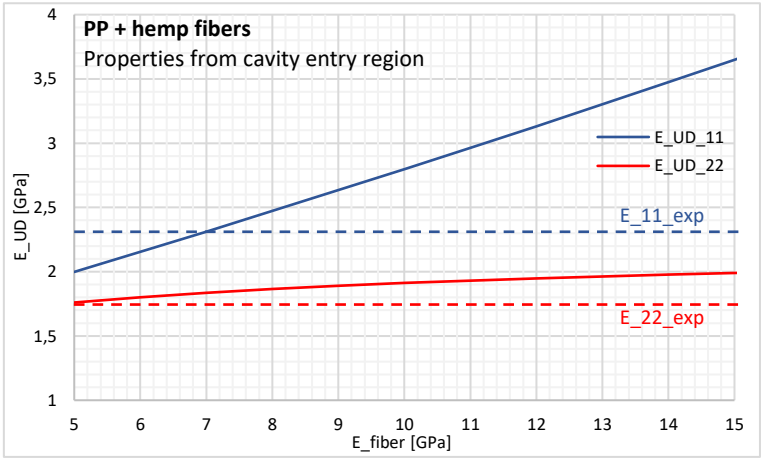


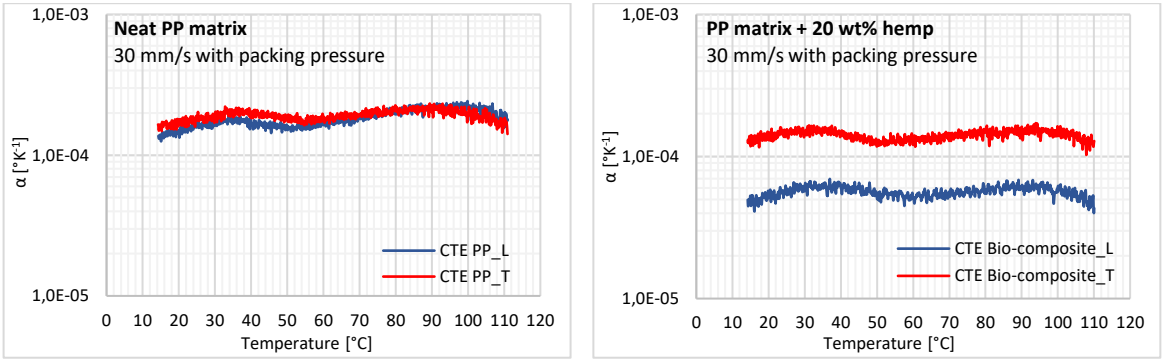
Figure 14. Young's modulus of the unidirectional composite from the Tandon-Weng model with properties from the cavity entry region.

In the fiber modulus range imposed, the elastic modulus calculated with the micromechanical model would never be representative of the experimental composite Young's modulus, because the unidirectionally aligned short fibers (E_UD_22) is expected to be lower than the modulus of injected composite determined in the transverse direction (E_22_exp). Only the strong anisotropic behavior of the hemp fibers could explain this result. As both materials are mechanically anisotropic, we do not explore this very complex micromechanics modeling, especially since it is beyond the scope of this paper. Due to the low fiber orientation in the biocomposite, we can only infer that hemp fibers show a significant degree of anisotropy in the mechanical properties, with Young's modulus being above 8 GPa in the longitudinal direction and below 5 GPa in the transverse direction.

The literature does not provide consistent information on the elastic properties of hemp fibers due to their high variability. Several authors recorded Young's modulus for hemp fibers in the range of 30 to 70 GPa, without giving information about the dimensions or composition of the fibers studied [5–7]. Only a few studies mention the anisotropic behavior of natural fibers like hemp [43,44]. The authors attempted to estimate the transverse thermoelastic properties of natural fibers through a combination of experimental measurements and micromechanical modeling on unidirectionally aligned short fiber composites. Their results showed considerable anisotropy in the elastic properties of natural fibers like jute, flax, and sisal. The degree of anisotropy depends on the fiber type, although it is essentially linked to cellulose content and internal microstructure. Bourmaud et al. obtained a transverse modulus of 5 ± 1.5 GPa for hemp fibers using the nanoindentation technique [45].

3.5. CTE Anisotropy Measurement

The linear coefficient of thermal expansion (CTE) for samples cut in longitudinal and transverse directions is measured for the neat PP matrix and biocomposite in cooling mode (Figure 15). The CTE measured during heating leads to a non-linear variation in CTE, with a significant residual deformation of about 1% for neat PP due to the relaxation of stresses induced by cooling. First, we can observe that the CTE for both materials remains constant over the temperature range considered (i.e., 10 to 110 °C). For the neat matrix, no significant anisotropy of CTE was found with a nearly constant value of 1.75×10^{-5} K^{-1} (Figure 15a). The crystalline orientation, mechanically characterized using ultrasonic and tensile test measurements, does not impact the thermal behavior of neat PP. For the biocomposite, a constant anisotropy is characterized over the temperature range (Figure 15b). Regarding the results for neat PP, we can infer that this anisotropy is only due to the addition of hemp fibers and their orientation induced by the process. These oriented fibers induce anisotropic shrinkage that occurs with cooling during the process and leads to part warpage [46].



(**a**) (**b**)

Figure 15. Changes in longitudinal and transverse coefficient of thermal expansion (CTE) during cooling for the (**a**) neat PP matrix and (**b**) PP reinforced with hemp fibers.

Comparing CTE values from the neat PP matrix and biocomposite, we can first observe that the CTE of the biocomposite in the transverse direction is very close to that of neat PP, while it is 2.5 times lower in the longitudinal direction. Considering the orientation state discussed previously, this result is unpredictable in micromechanical models when assuming that both materials are isotropic. As for mechanical testing, the CTE experiments highlight the strong anisotropy in the elastic properties of hemp fibers. Some authors combine experimental measurements and micromechanical modeling on unidirectionally aligned short fiber composites to assess the CTE of natural fibers in longitudinal and transverse directions [43,44]. For all the studied fibers, a negative longitudinal CTE was shown for temperatures ranging from −50 to 50 °C, about -1.0×10^{-5} K^{-1} at room temperature, whereas the transverse CTE was close to that of the polymeric matrix, namely 8.0×10^{-5} K^{-1}.

3.6. Shrinkage Measurements

Shrinkage in injection molding is usually defined for the injection ($\alpha\parallel$) and cross-flow directions ($\alpha\perp$). To measure them, small markers were placed on the mold surface at strategic positions.

Regarding Figure 16, a consequent anisotropy of shrinkage is observed as the one of mechanical measurements and preferential orientation of fibers in the injection direction. The variation of $\alpha\parallel$ along the flow length is extremely limited for both injection conditions, whereas it is greater for $\alpha\perp$. Shrinkage is significantly reduced in both directions when packing pressure is applied (Figure 16b). However, except for the cavity entry where material flow is highly affected by gate configuration, the anisotropy ratio $\alpha\parallel/\alpha\perp$ is equivalent to that measured on the part without packing pressure (Figure 16a). This anisotropy of shrinkage in the fiber-reinforced material mainly follows that of CTE. Lastly, a slight decrease in $\alpha\perp$ occurs in the near-end-of-fill region due to the non-erasure of the fountain flow effect. The fiber content measured here, which plays a role in shrinkage phenomenon, was also much higher than the rest of the part. Lastly, the edge part, which had a higher cooling rate due to the additional mold wall, had no influence on $\alpha\parallel$.

Part shrinkage in injection molding can be linked to thermal elastic properties as well as stress relaxation during the process cooling [22]. This stress relaxation is visible in the first heating stage of the dilatometric measurement, leading to a residual deformation of the sample at the end of the test after returning to the initial temperature. To reproduce such behavior in simulation codes, a viscoelastic constitutive model of the material should be implemented.

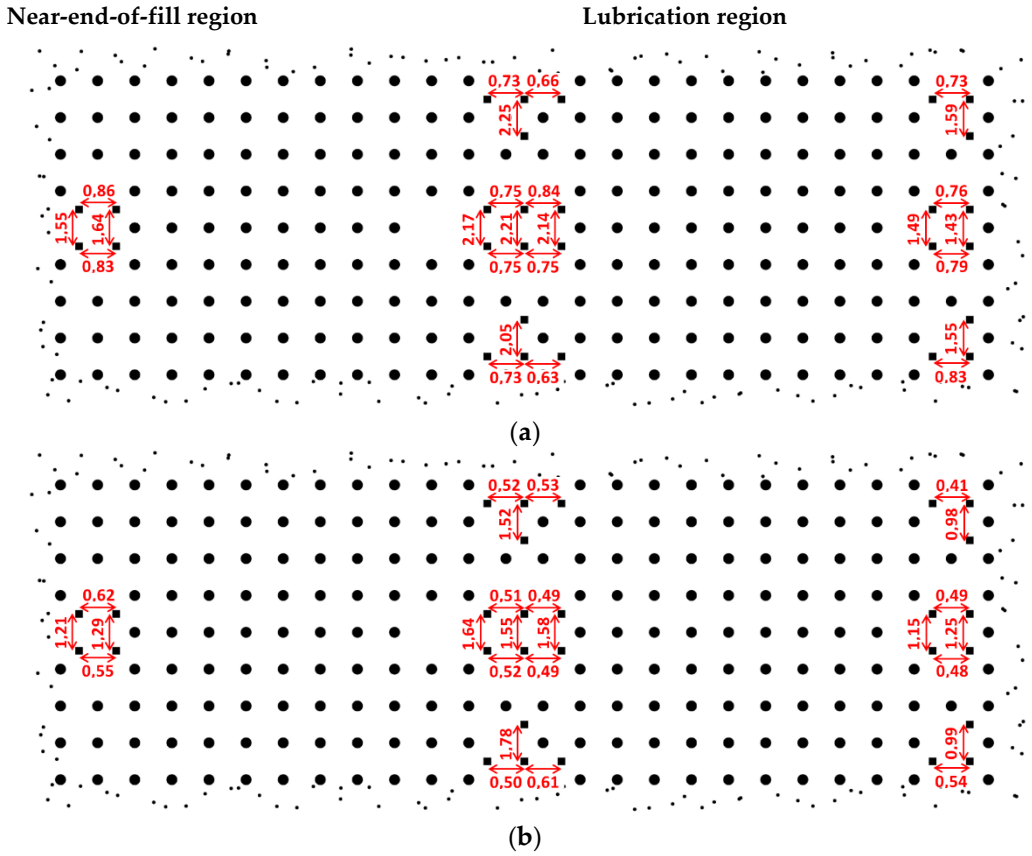


Figure 16. Longitudinal and transverse shrinkage measurements (in %) on biocomposite parts injected at 30 mm/s (**a**) without and (**b**) with packing pressure.

4. Conclusions

PP reinforced by hemp becomes widely used for parts, especially for interior automotive parts processed by injection molding, but simulation codes fail to predict accurate thermomechanical properties, so shrinkage and part deformation. Therefore, the present work aimed to characterize the induced microstructure of injection-molded PP reinforced by hemp fibers and its influence on thermomechanical properties.

In-thickness fiber orientation and fiber content were determined by X-ray tomography along the flow. A typical shell/core structure was observed for the fiber orientation in injection molding, but it was much less pronounced than that found in glass and carbon fibers. Moreover, a high fiber orientation in the thickness direction was identified, ranging from 0.1 to 0.15, which is at least twice as high as glass fibers. It is supposed that the flexibility, high aspect ratio, and high degree of tortuosity of hemp fibers reduce their orientation ability by significantly increasing the fiber interaction probability.

Considering in-thickness fiber content, we identified two symmetrical layers with a very low fiber content (<10% in weight) and a paradoxical isotropic fiber orientation state. They correspond to the layers solidified during mold filling and thus subjected to very high shear rates. The fibers are demixed and probably carried further in the flow, which is shown by a linear increase along the flow path of about 2%/100 mm of shear flow, determined by density measurements and by direct fiber content measurements taken after matrix dissolution.

The impact of the feeding system on material microstructure was shown to be limited up to 50 mm from the injection gate. The tab gate generates an elongational flow at the cavity entry, characterized by a higher cross-flow orientation using X-ray tomography and ultrasonic

measurements. The packing pressure applied after mold filling was shown to reduce the effect of elongational flow, thus orienting fibers in the central layer.

In this work, a high degree of anisotropy was observed for the biocomposite in the tensile tests and CTE measurements. This thermomechanical anisotropy was, however, unpredictable when using simple micromechanical models given the mechanically isotropic constituents. This result highlights the significant anisotropy in the thermoelastic properties of hemp fibers.

Due to their high flexibility and tortuosity, hemp fibers reveal a specific thickness and spatial distribution, which should be considered in simulation codes to accurately predict thermoelastic properties, shrinkage, and warpage, by introducing more diffusion in orientation model than the one used for glass fiber. As a minimum, the introduction of fiber content depending on flow length should be added based on what is already known about particle migration. Lastly, the anisotropic thermoelastic behavior of the fibers should be taken into account in the numerical analysis to improve the prediction of part shrinkage and warpage in order to better design molds.

Author Contributions: Conceptualization, A.D. and G.R.; methodology, A.D., G.R., and J-J.P.; experimental, A.D. and P.F.; data analysis and validation, A.D., G.R., and J-J.P.; writing—original draft preparation, A.D.; writing—review and editing, A.D and G.R.; supervision, G.R. and J-J.P; project administration, G.R. and J-J.P.; funding acquisition, G.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the *Association Nationale Recherche Technologie*, France, based on the decision number 2017/1103 and Faurecia company.

Acknowledgments: The authors are grateful to P. Aimedieu from Navier laboratory (ENPC, Champs-sur-Marne, France) for providing support with the X-ray tomography scans presented in this study. They also wish to acknowledge M. Bocquet and A. Lucas from PIMM Laboratory (ENSAM, Paris, France) for their explanations and help with the ultrasonic measurement method.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Karus, M.; Kaup, M. Natural Fibres in the European Automotive Industry. *J. Ind. Hemp* **2002**, *7*, 119–131, doi:10.1300/J237v07n01_10.
2. Holbery, J.; Houston, D. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *JOM* **2006**, *58*, 80–86, doi:10.1007/s11837-006-0234-2.
3. Bledzki, A.K.; Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 221–274.
4. Nabi Saheb, D.; Jog, J.P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. *Adv. Polym. Technol.* **1999**, *18*, 351–363.
5. Pickering, K.L.; Efendy, M.G.A.; Le, T.M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2016**, *83*, 98–112, doi:10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
6. Mohanty, A.; Misra, M.; Drzal, L. (Eds.) *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*; CRC Press: Boca Raton, FL, US, 2005; ISBN 978-0-8493-1741-5.
7. Faruk, O.; Bledzki, A.K.; Fink, H.-P.; Sain, M. Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites: Progress Report on Natural Fiber Composites. *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, *299*, 9–26, doi:10.1002/mame.201300008.
8. Dray, D.; Gilormini, P.; Regnier, G. Comparison of several closure approximations for evaluating the thermoelastic properties of an injection molded short-fiber composite. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 1601–1610, doi:10.1016/j.compscitech.2006.07.008.
9. Vélez-García, G.M. *Experimental Evaluation and Simulations of Fiber Orientation in Injection Molding of Polymers Containing Short Glass Fibers*; Virginia Polytechnic Institute: Blacksburg, VA, USA, 2012.
10. Gupta, M.; Wang, K.K. Fiber orientation and mechanical properties of short-fiber-reinforced injection-molded composites: Simulated and experimental results. *Polym. Compos.* **1993**, *14*, 367–382, doi:10.1002/pc.750140503.
11. Papathanasiou, T.D.; Guell, D.C. (Eds.) *Flow-Induced Alignment in Composite Materials*; Woodhead: Cambridge, UK, 1997; ISBN 978-1-85573-254-4.

12. Avérous, L.; Quantin, J.-C.; Crespy, A. Determination of the microtexture of reinforced thermoplastics by image analysis. *Compos. Sci. Technol.* **1998**, *58*, 377–387, doi:10.1016/S0266-3538(97)00125-5.
13. Wang, J.; Cook, P.; Bakharev, A.; Costa, F.; Astbury, D. *Prediction of Fiber Orientation in Injection-Molded Parts Using Three-Dimensional Simulations*; Proceedings of PPS-31, Jeju Island, Korea, June 7-11 2015; AIP Conf. Proc. 1713, 040007-1–040007-5, doi:10.1063/1.4942272.
14. Tseng, H.-C.; Chang, R.-Y.; Hsu, C.-H. Predictions of fiber concentration in injection molding simulation of fiber-reinforced composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2018**, *31*, 1529–1544, doi:10.1177/0892705717738302.
15. Tadmor, Z. Molecular orientation in injection molding. *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18*, 1753–1772, doi:10.1002/app.1974.070180614.
16. Masato, D.; Rathore, J.; Sorgato, M.; Carmignato, S.; Lucchetta, G. Analysis of the shrinkage of injection-molded fiber-reinforced thin-wall parts. *Mater. Des.* **2017**, *132*, 496–504, doi:10.1016/j.matdes.2017.07.032.
17. Kubát, J.; Szalánczi, A. Polymer-glass separation in the spiral mold test: Polymer-Glass Separation in the Spiral Mold Test. *Polym. Eng. Sci.* **1974**, *14*, 873–877, doi:10.1002/pen.760141211.
18. Hegler, R.P.; Mennig, G. Phase separation effects in processing of glass-bead- and glass-fiber-filled thermoplastics by injection molding. *Polym. Eng. Sci.* **1985**, *25*, 395–405, doi:10.1002/pen.760250704.
19. Toll, S.; Andersson, P.-O. Microstructure of long- and short-fiber reinforced injection molded polyamide. *Polym. Compos.* **1993**, *14*, 116–125, doi:10.1002/pc.750140205.
20. Papathanasiou, T.D. Microstructure Evolution during Moulding of Particulate-Reinforced Thermoplastic Composites. *Int. Polym. Process.* **1996**, *11*, 275–283, doi:10.3139/217.960275.
21. Ramzy, A.Y.; El-Sabbagh, A.M.M.; Steuernagel, L.; Ziegmann, G.; Meiners, D. Rheology of natural fibers thermoplastic compounds: Flow length and fiber distribution. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, doi:10.1002/app.39861.
22. Bushko, W.C.; Stokes, V.K. Solidification of thermoviscoelastic melts. Part II: Effects of processing conditions on shrinkage and residual stresses. *Polym. Eng. Sci.* **1995**, *35*, 365–383, doi:10.1002/pen.760350410.
23. Santis, F.D.; Pantani, R.; Speranza, V.; Titomanlio, G. Analysis of Shrinkage Development of a Semicrystalline Polymer during Injection Molding. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 2469–2476, doi:10.1021/ie901316p.
24. Jansen, K.M.B.; Van Dijk, D.J.; Husselman, M.H. Effect of processing conditions on shrinkage in injection molding. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 838–846, doi:10.1002/pen.10249.
25. Pomerleau, J.; Sanschagrin, B. Injection molding shrinkage of PP: Experimental progress. *Polym. Eng. Sci.* **2006**, *46*, 1275–1283, doi:10.1002/pen.20595.
26. Puech, L.; Ramakrishnan, K.R.; Le Moigne, N.; Corn, S.; Slangen, P.R.; Duc, A.L.; Boudhani, H.; Bergeret, A. Investigating the impact behaviour of short hemp fibres reinforced polypropylene biocomposites through high speed imaging and finite element modelling. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *109*, 428–439, doi:10.1016/j.compositesa.2018.03.013.
27. Bay, R.S.; Tucker, C.L. Fiber orientation in simple injection moldings. Part I: Theory and numerical methods. *Polym. Compos.* **1992**, *13*, 317–331, doi:10.1002/pc.750130409.
28. Baradi, M.B.; Cruz, C.; Riedel, T.; Régnier, G. Mechanical and microstructural characterization of flowing weld lines in injection-molded short fiber-reinforced PBT. *Polym. Test.* **2019**, *74*, 152–162, doi:10.1016/j.polymertesting.2018.12.017.
29. Advani, S.G.; Tucker, C.L. The Use of Tensors to Describe and Predict Fiber Orientation in Short Fiber Composites. *J. Rheol.* **1987**, *31*, 751–784, doi:10.1122/1.549945.
30. Jeong, H. Ultrasonic Characterization of Elastic Constants and Defects in Composite Materials. Ph.D. Thesis, Iowa State University, Digital Repository, Ames, IA, USA, 1990.
31. Schladitz, K.; Büter, A.; Godehardt, M.; Wirjadi, O.; Fleckenstein, J.; Gerster, T.; Hassler, U.; Jaschek, K.; Maisl, M.; Maisl, U.; et al. Non-destructive characterization of fiber orientation in reinforced SMC as input for simulation based design. *Compos. Struct.* **2017**, *160*, 195–203, doi:10.1016/j.compstruct.2016.10.019.
32. Shirinbayan, M.; Fitoussi, J.; Abbasnezhad, N.; Meraghni, F.; Surowiec, B.; Tcharkhtchi, A. Mechanical characterization of a Low Density Sheet Molding Compound (LD-SMC): Multi-scale damage analysis and strain rate effect. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *131*, 8–20, doi:10.1016/j.compositesb.2017.08.004.
33. Pomarède, P.; Meraghni, F.; Peltier, L.; Delalande, S.; Declercq, N.F. Damage Evaluation in Woven Glass Reinforced Polyamide 6.6/6 Composites Using Ultrasound Phase-Shift Analysis and X-ray Tomography. *J. Nondestruct. Eval.* **2018**, *37*, 12, doi:10.1007/s10921-018-0467-3.

34. Dupertuis, M.A.; Acklin, B.; Proctor, M. Generalization of complex Snell–Descartes and Fresnel laws. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, *11*, 1159, doi:10.1364/JOSAA.11.001159.
35. Danès, F.; Garnier, B.; Dupuis, T.; Lerendu, P.; Nguyen, T.-P. Non-uniformity of the filler concentration and of the transverse thermal and electrical conductivities of filled polymer plates. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 945–951, doi:10.1016/j.compscitech.2004.10.017.
36. Mondy, L.A.; Brenner, H.; Altobelli, S.A.; Abbott, J.R.; Graham, A.L. Shear-induced particle migration in suspensions of rods. *J. Rheol.* **1994**, *38*, 444–452, doi:10.1122/1.550522.
37. Wirjadi, O.; Godehardt, M.; Schladitz, K.; Wagner, B.; Rack, A.; Gurka, M.; Nissle, S.; Noll, A. Characterization of multilayer structures of fiber reinforced polymer employing synchrotron and laboratory X-ray CT. *Int. J. Mater. Res.* **2014**, *105*, 645–654, doi:10.3139/146.111082.
38. Duretek, I.; Holzer, C. Material Flow Data for Numerical Simulation of Powder Injection Molding. *Univers. J. Mater. Sci.* **2017**, *5*, 7–14, doi:10.13189/ujms.2017.050102.
39. Tanguy, M.; Bourmaud, A.; Beaugrand, J.; Gaudry, T.; Baley, C. Polypropylene reinforcement with flax or jute fibre; Influence of microstructure and constituents properties on the performance of composite. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *139*, 64–74, doi:10.1016/j.compositesb.2017.11.061.
40. Bailey, R.; Rzepka, B. Fibre Orientation Mechanisms for Injection Molding of Long Fibre Composites. *Int. Polym. Process.* **1991**, *6*, 35–41, doi:10.3139/217.910035.
41. Mazahir, S.M.; Vélez-García, G.M.; Wapperom, P.; Baird, D. Evolution of fibre orientation in radial direction in a center-gated disk: Experiments and simulation. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2013**, *51*, 108–117, doi:10.1016/j.compositesa.2013.04.008.
42. Tandon, G.P.; Weng, G.J. The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites. *Polym. Compos.* **1984**, *5*, 327–333, doi:10.1002/pc.750050413.
43. Cichocki, F., Jr. Thermoelastic anisotropy of a natural fiber. *Compos. Sci. Technol.* **2002**, *62*, 669–678, doi:10.1016/S0266-3538(02)00011-8.
44. James, T.; Liu, Y.; Fiona, G. Characterisation of the Anisotropic Thermoelastic Properties of Natural Fibres for Composite Reinforcement. *Fibers* **2017**, *5*, 36, doi:10.3390/fib5040036.
45. Bourmaud, A.; Beaugrand, J.; Shah, D.U.; Placet, V.; Baley, C. Towards the design of high-performance plant fibre composites. *Prog. Mater. Sci.* **2018**, *97*, 347–408, doi:10.1016/j.pmatsci.2018.05.005.
46. Lee, D.J.; Song, Y.S. Thermomechanical anisotropy and flowability of talc and glass fiber reinforced multiphase polymer composites. *Compos. Struct.* **2017**, *174*, 329–337, doi:10.1016/j.compstruct.2017.04.065.

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

© 2020 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

3.2 Retour sur les principaux résultats

Cet article publié dans le journal ***Polymers***, s'intéresse particulièrement à l'étude de la microstructure induite du biocomposite injecté et de l'influence de cette microstructure sur les propriétés thermomécaniques, et par conséquent sur les retraits et les déformations des pièces injectées.

Ainsi, à l'aide de l'analyse de scans de microtomographie à rayons X d'échantillons injectés en biocomposite, nous avons pu observer des variations assez importantes du taux massique de fibres à travers l'épaisseur (**Figure 3.1**). Particulièrement, deux couches symétriques présentent de très faibles taux de fibres (<10% en masse) et correspondraient aux couches se solidifiant durant le remplissage de la cavité moule, et soumises par conséquent à des taux de cisaillement très élevés. Ce cisaillement serait à l'origine d'un phénomène de séparation fibres/matrice. Les fibres rejoindraient la couche à cœur et seraient emportées par l'écoulement, expliquant également l'augmentation linéaire du taux de fibres avec la longueur d'écoulement (+2%/100 mm), observée par des mesures de densité et de taux de fibres par dissolution de la matrice polypropylène.

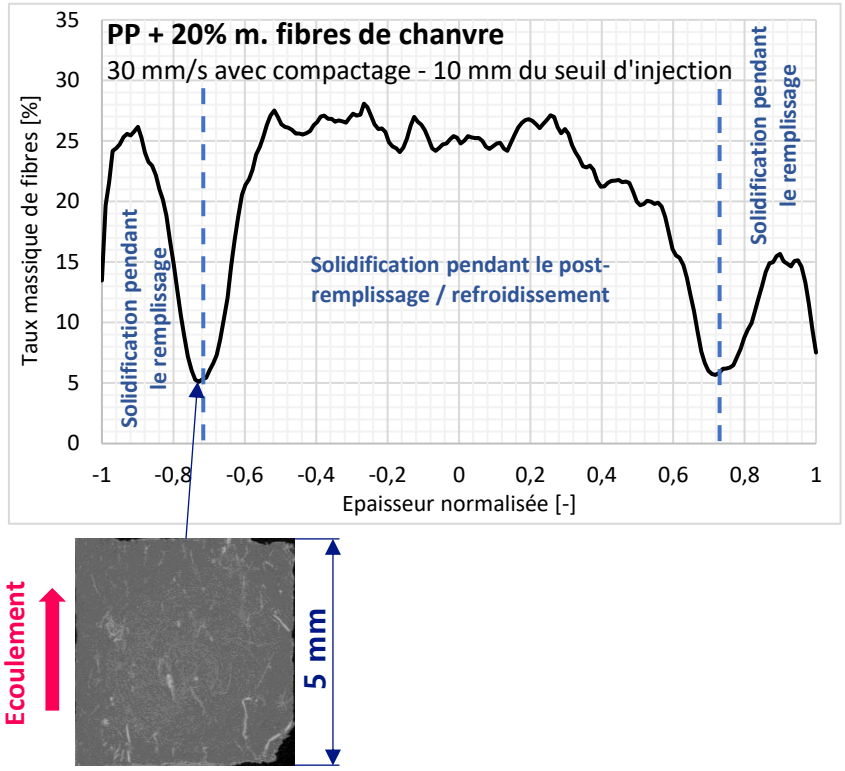


Figure 3.1 Mesure de la variation du taux massique de fibres dans l'épaisseur normalisée d'un échantillon de biocomposite injecté

Au niveau de l'orientation des fibres, nous observons une structure cœur/peau caractéristique en injection (**Figure 3.2**). Cependant, en comparaison à des fibres plus conventionnelles telles que le verre, l'orientation dans la direction d'écoulement est bien moins marquée (a_{xx} = 0,55 en moyenne contre 0,85 pour les fibres de verre), alors que l'orientation dans l'épaisseur est plus élevée (a_{zz} = 0,15 contre 0,05 pour les fibres de verre). La flexibilité, le rapport de forme élevé et le degré de tortuosité élevé des fibres naturelles réduiraient leur capacité d'orientation avec l'écoulement, en augmentant significativement la probabilité d'interactions entre fibres.

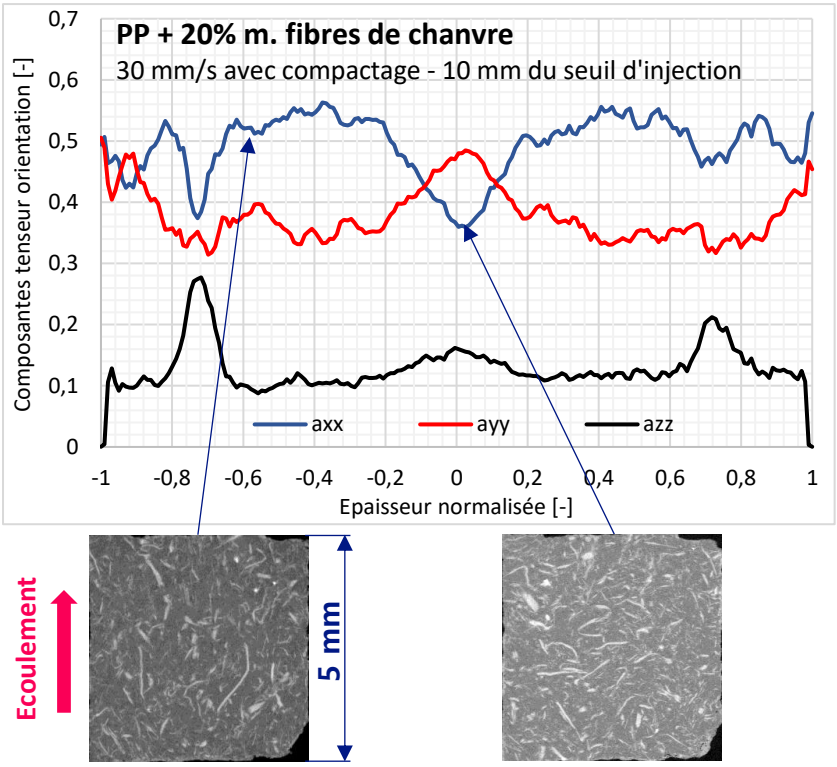


Figure 3.2 Mesure de la variation des composantes du tenseur d'orientation du second ordre dans l'épaisseur normalisée d'un échantillon de biocomposite injecté (a_{xx}: Ecoulement; a_{yy}: Transverse; a_{zz}: Epaisseur).

Autre paramètre observé dans cette étude avec la caractérisation fine du biocomposite injecté, concerne le degré élevé d'anisotropie identifié au cours des essais de traction et de mesures du CET. Ces résultats suggèrent une anisotropie significative des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre, qu'il convient d'estimer par l'utilisation de modèles micromécaniques.

3.3 Etude complémentaire

Dans l'étude présente, la caractérisation expérimentale des fibres de chanvre a mis en évidence des niveaux d'orientation dans le plan de l'injection plus faible que ceux observés dans le cadre de fibres de verre, qui s'expliquerait notamment par la flexibilité des fibres naturelles ainsi que par leur morphologie. Ces caractéristiques réduiraient leur capacité à s'orienter avec l'écoulement [Tanguy et al., 2018], [Bourmaud et al., 2018]. Pourtant, les mesures expérimentales des propriétés thermoélastiques du biocomposite ont dévoilé une anisotropie significative dans le plan d'injection. L'utilisation des modèles classiques d'homogénéisation, considérant des constituants isotropes, montrent clairement que les propriétés élastiques des fibres sont nécessairement anisotropes, car les propriétés élastiques du composite dans la direction transverse à l'écoulement sont à peine supérieures à celles de la matrice pure (1760 MPa et 1440 MPa respectivement en milieu de plaque). Des observations de même nature ont été faites pour les coefficients de dilatation thermique. On se propose ainsi, dans cette étude complémentaire, d'employer un modèle d'homogénéisation en considérant un comportement isotrope transverse des fibres de chanvre. L'objectif sera, à partir des propriétés de la matrice pure et du biocomposite, de remonter aux propriétés anisotropes des fibres.

3.3.1 Méthodologie de calcul des propriétés thermoélastiques d'un composite orienté, renforcé par des fibres anisotropes

3.3.1.1 Procédure en deux étapes pour le calcul des propriétés thermoélastiques effectives d'un composite

Dans le cadre de composites injectés et chargés de fibres courtes, la prise en compte d'une distribution d'orientation tridimensionnelle dans les calculs des propriétés élastiques effectives est nécessaire. Pour cela, les propriétés d'un composite unidirectionnel fictif sont en premier lieu évaluées, puis elles sont pondérées par l'utilisation de la fonction de distribution d'orientation, qui permet d'opérer une moyenne dans toutes les directions. L'opération de moyenne du tenseur de rigidité C^{UD} du composite unidirectionnel se traduit ainsi :

$$\mathrm{C} = \int_{\Omega} \mathrm{C}^{\mathrm{UD}}(\theta,\varphi)\, \psi(\theta,\varphi)\, \mathrm{d}\Omega \qquad \textit{Eq. 3.1}$$

où Ω représente la sphère unitaire et $\psi(\theta,\varphi)$ la fonction de distribution d'orientation.

Néanmoins, cette fonction de distribution est délicate à manipuler dans les codes de simulation et l'utilisation des tenseurs d'orientation lui est préférée. C'est pourquoi, *Advani et Tucker* (1987) ont développé l'équation précédente par l'utilisation de tenseurs d'orientation. L'approche qui sera exploitée dans cette étude complémentaire s'appuiera sur une première étape permettant le calcul des cinq constantes indépendantes caractérisant le comportement isotrope transverse du composite unidirectionnel fictif :

$$\textit{Eq. 3.2}$$

$$\begin{cases} C_1 &= C^{UD}_{3333} - 2C^{UD}_{3322} + C^{UD}_{2211} - 4C^{UD}_{3232} + 2C^{UD}_{2121} \\ C_2 &= C^{UD}_{3322} - C^{UD}_{2211} \\ C_3 &= C^{UD}_{3232} - C^{UD}_{2121} \\ C_4 &= C^{UD}_{2211} \\ C_5 &= C^{UD}_{2121} \end{cases}$$

Pour la seconde étape de la procédure de calcul, l'introduction de l'orientation des fibres va pondérer les propriétés unidirectionnelles par l'utilisation des tenseurs d'orientation d'ordre 2 et 4 :

$$\begin{aligned} C_{ijkl} = C_1\, a_{ijkl} &+ C_2\left(a_{ij}\delta_{kl} + a_{kl}\delta_{ij}\right) \\ &+ C_3\left(a_{ik}\delta_{jl} + a_{il}\delta_{jk} + a_{jl}\delta_{ik} + a_{jk}\delta_{il}\right) + C_4\delta_{ij}\delta_{kl} \\ &+ C_5\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right) \end{aligned} \qquad \textit{Eq. 3.3}$$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker, a_{ijkl} une composant du tenseur d'orientation d'ordre 4 et a_{ij} une composante du tenseur d'ordre 2.

Pour que cette procédure en deux étapes soit applicable, le composite unidirectionnel de la première étape doit adopter un comportement isotrope transverse. Cette condition est respectée si les deux phases sont isotropes ou si les renforts sont isotropes transverse. Le tenseur d'orientation d'ordre est très difficile à caractériser et les codes de simulation numérique ne donnent en général que les tenseurs d'ordre 2. Par conséquent, il est nécessaire de relier le tenseur d'ordre 4 au tenseur d'ordre 2 par l'intermédiaire d'une équation de fermeture [Dray et al., 2007].

Dans la littérature, de nombreux modèles d'homogénéisation existent pour le calcul des propriétés élastiques de composites biphasés unidirectionnels. Dans le cadre d'un composite biphasique matrice-fibres (courtes et alignées), l'approche de Mori-Tanaka [1973] donne des résultats très satisfaisants

par rapport aux simulations éléments finis [Tucker and Liang, 1999]. Le modèle de Mori-Tanaka semble s'appliquer jusqu'à des taux volumiques tels que l'augmentation de viscosité engendrée n'entraînent pas d'importants glissements à la paroi des moules, pouvant donc atteindre des fractions volumiques de renforts allant jusqu'à 20 à 30% en volume [Dray, 2006]. Dans le cadre du biocomposite, la concentration en fibres varie le long de la longueur d'écoulement, évoluant de 14,7 à 18,4% en volume. Le modèle de Mori-Tanaka est également un modèle facile à mettre en œuvre avec un calcul explicite permettant d'obtenir les propriétés élastiques du composite unidirectionnel. A partir de la méthode de l'inclusion équivalente d'Eshelby (1957), le modèle permet d'exprimer le tenseur de localisation des déformations et d'en déduire les propriétés élastiques du composite.

Dans le cadre des matériaux thermoélastiques, un raisonnement similaire peut être employé. En effet, les travaux de *Hill* (1964) ont démontré que les propriétés thermoélastiques étaient étroitement liées aux caractéristiques élastiques. Ainsi, *Levin* (1967) a développé des relations exactes pour déterminer les coefficients de dilatation du composite à partir de ses modules élastiques effectifs et des propriétés de chaque phase. Ces relations permettent ainsi de relier directement les coefficients de dilatation aux propriétés élastiques effectives du composite. Comme pour le problème élastique, pour la prise en compte de l'état d'orientation, *Advani et Tucker* (1987) ont procédé en deux étapes : les coefficients de dilatation du composite unidirectionnel sont calculés, puis moyennés suivant toutes les directions.

3.3.1.2 Rappel sur les conditions de validité du modèle de Mori-Tanaka

Afin que l'application du modèle de Mori-Tanaka soit valide dans le cadre de l'étude, il convient de rappeler les conditions de validité du modèle, qui assurent la symétrie des tenseurs élastiques calculés. Ainsi, cette condition est toujours respectée pour un composite biphasé tant que les renforts sont parfaitement alignés ou répartis de manière complètement isotrope. De plus, si une distribution d'orientation est considérée, la symétrie est uniquement garantie si les deux phases sont isotropes [Dray, 2006]. On comprend ainsi pourquoi il est nécessaire d'effectuer cette procédure de calcul des propriétés effectives du biocomposite en deux étapes, les fibres naturelles de chanvre adoptant un comportement isotrope transverse.

3.3.2 Estimation des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre par la procédure en deux étapes

D'un point de vue expérimental, la caractérisation des propriétés thermoélastiques de fibres anisotropes dans une autre direction que leur axe de révolution est très complexe, voire impossible. Cette procédure de calcul en deux étapes va donc permettre d'estimer ces propriétés, dans la direction transverse notamment. De plus, pour des renforts présentant une grande disparité dimensionnelle et structurelle, ce qui est le cas pour des fibres naturelles, le calcul donnera une estimation des propriétés thermoélastiques élastiques moyennée sur l'ensemble du composite.

Il a été décidé dans cette étude complémentaire d'estimer un encadrement des valeurs des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre. Pour effectuer cet encadrement, deux états d'orientation différents ont été analysés pour chaque région de la pièce injectée étudiée : l'orientation caractérisée expérimentalement ; l'orientation issue des paramètres déterminés automatiquement par le modèle d'orientation Moldflow. En effet, l'orientation caractérisée expérimentalement semble extrêmement faible et résulte pourtant sur une anisotropie significative des propriétés thermoélastiques du biocomposite. C'est pourquoi, nous émettons quelques réserves sur les résultats d'orientation des

fibres par les essais en tomographie X (voir paragraphe 3.3.3). Néanmoins, l'état d'orientation des fibres naturelles est bien moins marqué en injection que celui de fibres plus conventionnelles, telles que les fibres de verre. L'état d'orientation réel des fibres naturelles doit donc se trouver entre ces deux cas d'orientation limites. Il est également essentiel de préciser qu'une équation de fermeture orthotrope fut employée afin de relier le tenseur d'ordre 4 au tenseur d'ordre 2. Cette équation est exprimée selon un polynôme de second ordre [Cintra and Tucker, 1995] :

$$a_{iiii} = C_{i1} + C_{i2}a_1 + C_{i3}{a_1}^2 + C_{i4}a_2 + C_{i5}{a_2}^2 + C_{i6}a_1a_2 \qquad \textit{Eq. 3.4}$$

Où ***C*** est une matrice 3x6 de coefficients d'orientation.

Cette matrice d'orientation peut être retrouvée dans l'approche ajustée de Cintra-Tucker (1995). Cette approche a montré une très bonne correspondance avec le tenseur d'orientation d'ordre 4 déterminé expérimentalement dans l'étude de *Dray et al.* (2007) pour un composite polyarylamide/fibres de verre [Dray et al., 2007].

3.3.2.1 Données d'entrée du problème numérique

Tout d'abord, le problème numérique posé dans cette étude comporte de nombreuses inconnues, matérialisées par les sept paramètres indépendants des fibres de chanvre : E_{1f}, E_{2f}, ν_{12f}, ν_{23f}, G_{12f}, α_{1f} et α_{2f}. Il convient donc de fixer quelques conditions pour permettre par une méthode de 'reverse engineering' de déterminer les propriétés anisotropes des fibres de chanvre. Ainsi, des premiers résultats issus de l'utilisation du modèle micromécanique de *Tandon-Weng* (1984) sur un composite unidirectionnel fictif, nous en déduisons que E_{1f} est supérieur à 8000 MPa et E_{2f} est inférieur à 5000 MPa. L'étude de l'anisotropie des coefficients de dilatation thermique pour les fibres naturelles nous a également montré qu'α_{1f} était bien inférieur à α_{2f} et pourrait atteindre des valeurs négatives d'après la littérature [Cichocki and Thomason, 2002], [Thomason et al., 2017]. Pour les composantes ν_{12f}, ν_{23f}, G_{12f}, leurs valeurs ont été respectivement fixées à 0,25, 0,35 et 150 MPa selon la fiche matière d'une fibre naturelle de sisal caractérisée dans la base de données du logiciel Moldflow. Le module de cisaillement G_{12f} semble adopter une valeur extrêmement faible du fait de la morphologie des fibres naturelles, de leur composition, notamment le taux de lignine, et des porosités inhérentes aux fibres naturelles. Bien qu'ayant une grande disparité dimensionnelle, la longueur moyenne des fibres de chanvre a été estimée à 600 µm et le diamètre moyen à 30 µm, ce qui constitue un rapport de forme de 20.

Les propriétés de la matrice polypropylène ont en revanche bien été caractérisée expérimentalement. La matrice présente un comportement isotrope avec un module d'élasticité E_m de 1450 MPa, un coefficient de Poisson ν_{12m} de 0,42 et un coefficient de dilatation thermique α_m de $1{,}5^{E}$-04 °C^{-1}.

3.3.2.2 Calcul des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre pour l'état d'orientation caractérisé expérimentalement

L'objectif de l'étude est, à partir des propriétés du biocomposite et de la matrice PP vierge, de retrouver les propriétés des fibres de chanvre permettant de reproduire l'anisotropie thermomécanique caractérisée avec l'état d'orientation et le taux volumique de fibres expérimentaux. Pour cela, trois positions sur la plaque injectée sont considérées : le début de plaque (**Tableau 3.1**), le milieu de plaque (**Tableau 3.2**) et la fin de plaque (**Tableau 3.3**) :

Tableau 3.1 Taux volumique de fibres et propriétés thermoélastiques du biocomposite caractérisés en début de plaque

Taux de fibres =	0.1482	-
Propriétés thermomécaniques du biocomposite :		
E_{1c} =	2292	MPa
E_{2c} =	1752	MPa
α_{1c} =	4.42^{e}-05	°C^{-1}
α_{2c} =	1.42^{e}-04	°C^{-1}

Tenseur d'ordre 2 de l'orientation expérimentale des fibres de chanvre en début de plaque :

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} 0.52 & 0.02 & 0 \\ 0.02 & 0.36 & 0 \\ 0 & 0 & 0.12 \end{bmatrix}$$

Tableau 3.2 Taux volumique de fibres et propriétés thermoélastiques du biocomposite caractérisés en milieu de plaque

Taux de fibres =	0.1599	-
Propriétés thermomécaniques du biocomposite :		
E_{1c} =	2536	MPa
E_{2c} =	1762	MPa
α_{1c} =	4.10^{e}-05	°C^{-1}
α_{2c} =	1.50^{e}-04	°C^{-1}

Tenseur d'ordre 2 de l'orientation expérimentale des fibres en milieu de plaque :

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} 0.54 & 0 & 0 \\ 0 & 0.34 & 0 \\ 0 & 0 & 0.12 \end{bmatrix}$$

Tableau 3.3 Taux volumique de fibres et propriétés thermoélastiques du biocomposite caractérisés en fin de plaque

Taux de fibres =	0.1815	-
Propriétés thermomécaniques du biocomposite :		
E_{1c} =	2624	MPa
E_{2c} =	1863	MPa
α_{1c} =	3.20^{e}-05	°C^{-1}
α_{2c} =	1.24^{e}-04	°C^{-1}

Tenseur d'ordre 2 de l'orientation expérimentale des fibres en fin de plaque :

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} 0.49 & 0 & 0 \\ 0 & 0.39 & 0 \\ 0 & 0 & 0.12 \end{bmatrix}$$

Cette première phase de calcul avec les tenseurs d'orientation caractérisés expérimentalement nous montre dans un premier temps qu'il est physiquement impossible d'induire une telle anisotropie thermomécanique au composite à partir d'un état d'orientation aussi faible, renforçant les doutes émis sur la caractérisation de l'orientation par microtomographie X. La résolution du scanner (5,45 µm) n'était semble-t-il pas suffisante pour identifier avec finesse toutes les disparités des fibres naturelles de chanvre. Il en ressort ainsi un état d'orientation des fibres probablement sous-estimé.

Néanmoins, ces premiers calculs ont permis de fixer la limite du module d'élasticité des fibres selon leur axe de révolution E_{1f}. Ainsi, pour induire des niveaux de modules du biocomposite équivalents à

ceux caractérisés et une anisotropie très marquée, un module d'élasticité de 30 GPa pour les fibres est nécessaire, valeur fréquemment rencontrée dans la littérature [Mohanty et al., 2005], [Faruk et al., 2014], [Pickering et al., 2016]. Pour la partie thermomécanique, l'anisotropie doit également être maximisée par l'imposition d'un coefficient de dilation thermique dans l'axe des fibres α_{1f} de -1.0^{E}-04°C^{-1} et d'un coefficient dans la direction transverse α_{2f} de 1.0^{E}-04°C^{-1}, du même ordre que la matrice polypropylène. Pour le coefficient α_{1f}, des valeurs négatives pour des fibres naturelles ont déjà été exposées dans la littérature [Cichocki and Thomason, 2002], [Thomason et al., 2017], mais d'un ordre inférieur. Ce coefficient de dilatation thermique dans l'axe de la fibre pourrait être la conséquence de deux phénomènes : un réarrangement moléculaire au cours du cycle thermique imposé ou une variation de la teneur en eau des fibres. En effet, une étude s'est intéressée à la variation du coefficient d'expansion hygroscopique (CEH) pour la fibre naturelle de lin [le Duigou et al., 2017]. Ce coefficient correspond au rapport de la variation de longueur d'un échantillon à sa variation de masse induite par une absorption d'eau. Le CEH est négatif dans l'axe de la fibre, signifiant que plus la fibre contient d'eau, plus sa longueur devient faible. En revanche, dans la direction radiale, un gonflement important se produit et pourrait expliquer la forte anisotropie thermique des fibres naturelles.

3.3.2.3 Calcul des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre pour l'état d'orientation calculé automatiquement par le code Moldflow

Dans cette seconde phase de calcul, les tenseurs d'orientation de fibres issus du code de calcul Moldflow sont considérés. Cette fois-ci, l'orientation est surestimée et tend à induire plus d'anisotropie dans les propriétés thermoélastiques du biocomposite. Cette orientation correspond plutôt à l'état d'orientation de fibres de verre au sein d'un polymère injecté. Les résultats issus de cette étude pour les propriétés de fibres permettent de déduire une borne minimale du module E_{1f} et d'estimer une borne maximale et plus réaliste du module E_{2f}. Il en est de même pour les coefficients de dilatation des fibres.

Tenseur d'ordre 2 de l'orientation des fibres calculé automatiquement en début de plaque :

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} 0.76 & 0 & 0 \\ 0 & 0.215 & 0 \\ 0 & 0 & 0.025 \end{bmatrix}$$

Tenseur d'ordre 2 de l'orientation des fibres calculé automatiquement en milieu de plaque :

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} 0.815 & 0 & 0 \\ 0 & 0.15 & 0 \\ 0 & 0 & 0.035 \end{bmatrix}$$

Tenseur d'ordre 2 de l'orientation des fibres calculé automatiquement en fin de plaque :

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} 0.77 & 0 & 0 \\ 0 & 0.19 & 0 \\ 0 & 0 & 0.04 \end{bmatrix}$$

Finalement, pour chaque position étudiée, la borne minimale du module E_{1f} est estimée entre 11,5 et 13 GPa, alors que la borne maximale du module transverse E_{2f} se situe entre 4 et 5,5 GPa. Pour les coefficients de dilatation thermique, l'anisotropie imposée doit également être élevée. On retrouve ainsi des coefficients négatifs dans l'axe de la fibre, compris entre -5 et -8^{E}-05°C^{-1}, et des coefficients dans la direction radiale légèrement inférieurs à celui de la matrice, compris entre 5 et 10^{E}-05°C^{-1}.

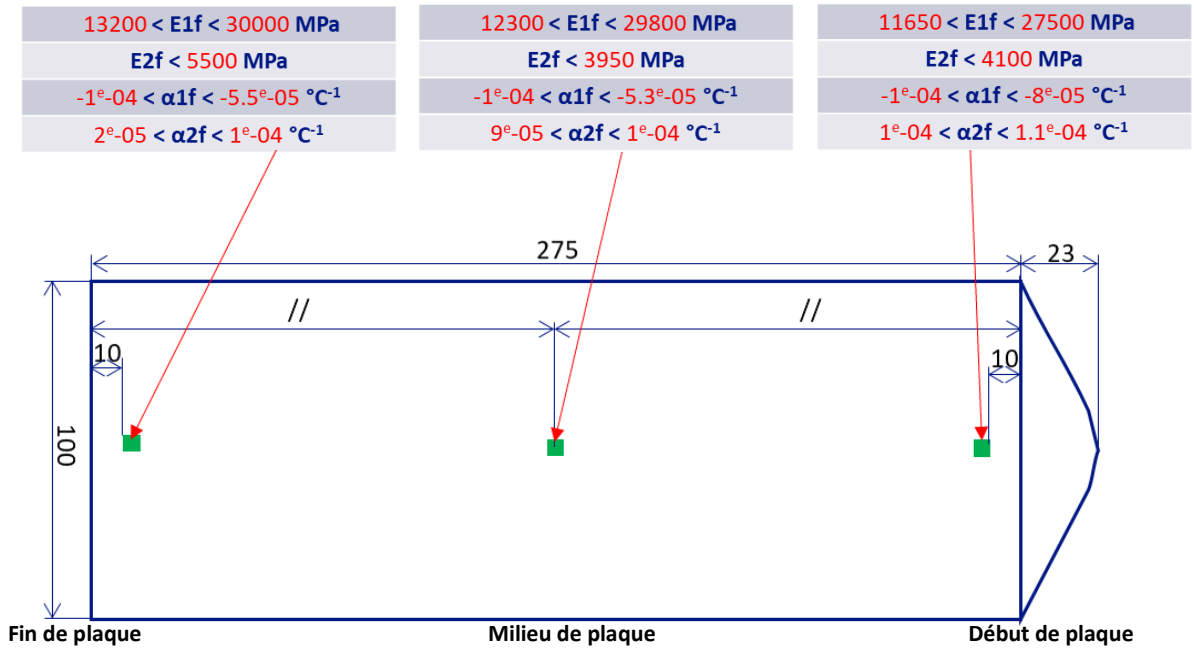


Figure 3.3 Récapitulatif des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre issus des calculs de micromécanique

De cette étude complémentaire sur les propriétés thermomécaniques des fibres de chanvre, il en ressort principalement que ces fibres sont affectées d'une grande disparité, à la fois morphologique, structurelle et dimensionnelle, qui se répercute sur les propriétés que nous avons tenté de calculer. On peut toutefois signaler que les ordres de grandeur donnés présentent un accord relatif avec des valeurs issues de la littérature, notamment les données abondantes sur le module d'élasticité E_{1f}.

3.3.3 Limites de l'orientation expérimentale

Les fibres s'orientent dans l'écoulement et induisent une anisotropie des propriétés thermoélastiques et des retraits. Cette orientation a été déterminée à partir d'essais en tomographie X sous la forme de tenseurs d'ordre 2. Les résultats sont cohérents, mais présentent malgré tout quelques limites. En effet, compte tenu de la taille du voxel utilisé (5 µm), l'orientation de microfibrilles, apparemment très élancées et observées en microscopie (**Figure 3.4**), n'a pas pu être pris en compte. Ces fibrilles, d'un diamètre inférieur à 5 µm, possèdent pourtant un comportement fortement anisotrope. Ainsi, les orientations déterminées sont suspectées de minimiser l'anisotropie réelle induite par le procédé, anisotropie que l'on retrouve finalement assez marquée au niveau des propriétés thermomécaniques et de leur conséquence sur les retraits.

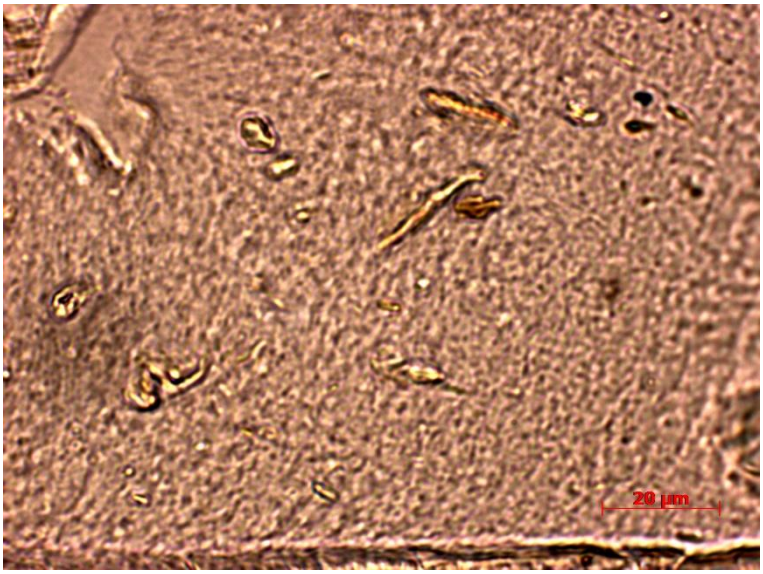


Figure 3.4 Vue au microscope optique en transmission (x 100, sans polariseur) d'une coupe microtome d'un échantillon de biocomposite présentant des microfibrilles

De plus, en utilisant les modèles de prédiction de l'orientation des fibres disponibles dans le code Moldflow, il n'a pas été possible de reproduire avec fidélité cette orientation observée car l'augmentation de la diffusion pour rendre compte de cette orientation faible dans l'épaisseur rendait le matériau quasi-isotrope, ce qui est en contradiction avec le degré élevé d'anisotropie observé dans les mesures de propriétés thermoélastiques. Pour pouvoir s'approcher d'un tel état d'orientation dans les codes de simulation, il faudrait introduire plus de diffusion dans le modèle d'orientation par rapport aux paramètres utilisés pour les fibres de verre.

Chapitre 4 : Développement d'un critère de solidification pour la simulation numérique

Chapitre 4 : Développement d'un critère de solidification pour la simulation numérique 100
4.1 Caractérisation du comportement rhéologique 101
4.1.1 Viscosité transitoire du biocomposite 101
4.1.2 Combinaison avec rhéomètre capillaire 102
4.1.3 Modélisation du comportement rhéologique 103
4.1.4 Comparaison avec le modèle de viscosité caractérisé dans le code Moldflow 104
4.2 Développement du critère de solidification 106
4.2.1 Influence de la vitesse de refroidissement 107
4.2.2 Influence du taux de cisaillement 108
4.2.3 Influence de la pression 111
4.2.4 Modélisation du critère de solidification semi-empirique 112
4.3 Comparaison données numériques/expérimentales 115
4.3.1 Estimation du temps de solidification 115
4.3.2 Données en pression 117

Chapitre 4 : Développement d'un critère de solidification pour la simulation numérique

La prédiction des variabilités dimensionnelles des pièces injectées passe en premier lieu par la prédiction de la quantité de matière injectée dans la cavité au cours du cycle qui se solidifie en cours d'écoulement, et ainsi par l'estimation précise du temps de solidification. Néanmoins, dans le cadre particulier des polymères semi-cristallins, le processus de solidification obéit à une cinétique. Cette cinétique, induite par l'écoulement, est extrêmement difficile à caractériser expérimentalement, dans des conditions proches de celles subies en injection. En premier lieu, le lien entre taux de cristallinité et augmentation de la viscosité n'est pas évident et des équations basées sur la théorie des suspensions ou des équations empiriques sont employées pour la modélisation [Pantani et al., 2005]. Ce lien est en général caractérisé par deux appareils différents (rhéomètre et DSC) qui ne présentent pas les mêmes systèmes de régulation thermique, donc une maîtrise du refroidissement variable. De plus, pour les semi-cristallins possédant une cinétique de cristallisation très élevée tel que le polypropylène, l'appareillage expérimental ne permet souvent pas d'atteindre des vitesses de refroidissement suffisantes pour caractériser l'impact du taux de cristallinité sur la viscosité. En deuxième lieu, de nombreux auteurs ont travaillé sur le processus de cristallisation induite par l'écoulement, qui résulte de l'orientation des chaînes moléculaires. Pour modéliser au mieux ce phénomène, un modèle d'écoulement viscoélastique doit être employé, associé à une viscosité dépendante de la pression, la température et le taux de cristallinité. Cependant, ce comportement est extrêmement complexe à caractériser, et surtout à implémenter sur les codes de calcul numérique. Enfin, la présence de fibres pour renforcer le polymère joue sur les propriétés thermo-physiques du composite résultant, dont les conséquences sur la cristallisation ne sont pas encore comprises.

Pour toutes ces raisons, la simulation numérique du processus de solidification du polymère au cours du refroidissement reste un verrou scientifique à lever, et ce malgré les nombreuses études menées sur le sujet. Une première étape pour cette phase de simulation est une bonne modélisation du changement de phase liquide/solide au refroidissement du polymère injecté, qui passe par la modélisation de l'effet cinétique de la cristallisation pour les semi-cristallins. La physique du changement de phase d'un polymère thermoplastique étant complexe, l'approche utilisée actuellement dans les codes de simulation est la température de 'no-flow' ou de transition. Cette température seuil est une propriété propre au matériau, déterminée par des mesures DSC à 20 K/min dans le cas du logiciel Autodesk Moldflow® Insight (AMI). Cette température décrit la limite en-dessous de laquelle le polymère est considéré à l'état solide, avec l'imposition d'une vitesse d'écoulement nulle, et à partir de laquelle les contraintes se développent. Il s'agit d'une représentation très simplifiée de ce phénomène, sachant que des dépendances de cette température de transition à de nombreux paramètres, qui diffèrent par ailleurs d'un point à un autre d'une pièce injectée, ont été démontrées par de nombreux auteurs : vitesse de refroidissement [Gradys et al., 2005], [Brahmia, 2007], [Lucyshyn et al., 2012], taux de cisaillement [Koscher and Fulchiron, 2002] et pression [Brucato et al., 2000], [Le et al., 2011].

Dans ce cadre, nous avons décidé de développer un critère de solidification semi-empirique, simple à caractériser et à implémenter dans un code de calcul numérique, permettant de décrire de façon macroscopique l'effet de la cristallisation sur la viscosité du polymère jusqu'à l'arrêt de l'écoulement. Pour cela, le modèle de viscosité de Carreau-Yasuda a été couplé à une loi semi-empirique qui traduit les augmentations de viscosité observées en rhéométrie à plateaux plan-plan lors de la cristallisation

du polymère, en fonction de la vitesse de refroidissement, du taux de cisaillement et de la pression. L'effet de la cinétique de cristallisation et sa dépendance à la vitesse de refroidissement sont étudiés par un calorimètre à balayage différentiel (DSC). L'influence sur la viscosité du cisaillement imposé est étudiée par rhéométrie, alors que l'effet de la pression est analysé avec la variation du volume spécifique en refroidissement isobare par un appareil PvT.

4.1 Caractérisation du comportement rhéologique

4.1.1 Viscosité transitoire du biocomposite

La première étape de la caractérisation rhéologique du polypropylène renforcé par des fibres de chanvre fut la réalisation d'essais de viscosité transitoire en cisaillement. En effet, les matériaux composites renforcés par des fibres adoptent, dans un premier temps, un comportement transitoire du fait de la réorientation des charges sous l'influence du cisaillement et des interactions entre fibres engendrées. Lorsque le régime devient stabilisé, un plateau de viscosité est atteint, qui ne dépend que de la déformation totale imposée, et non pas du taux de cisaillement ou du temps considérés séparément [Ausias et al., 1992]. Des essais préliminaires ont permis d'identifier l'atteinte de la viscosité stabilisée autour d'une déformation de 500% pour le biocomposite en partant d'un état isotrope. La durée de cette transition est donc d'autant plus longue que le matériau est sollicité à de faibles taux de cisaillement. En revanche, stabilisé à un certain taux de cisaillement, en passant à un taux inférieur, la transition pour atteindre un régime stabilisé est étonnamment très rapide, ce qui justifie le choix de l'application d'un taux de cisaillement décroissant pour les essais (**Figure 4.1**).

Par l'utilisation d'un rhéomètre en rotation continue avec plateaux parallèles plan/plan, de 25 mm de diamètre et espacés de 1 mm, la caractérisation de la viscosité stabilisée du biocomposite à faible taux de cisaillement et sur une plage de température allant de 175 à 195°C a été effectuée. Une procédure mise en place et décrite dans le paragraphe *2.1.6* du chapitre 2 a permis de caractériser cette viscosité stabilisée pour la matrice vierge et la matrice renforcée. Pour la première matière nommée, aucune variation de la viscosité en fonction du temps n'a été constatée, rejetant l'argument de la dégradation de la matrice au cours de l'essai pour expliquer cette augmentation importante de la viscosité en fonction du temps. Néanmoins, il est tout de même intéressant de noter que pour des fibres naturelles principalement composées de cellulose comme le chanvre, les fibres adoptent un caractère hydrophile et ont par conséquent tendance à s'agglomérer au sein d'une matrice polymère hydrophobe [Barnes, 2003]. Les interactions entre faisceaux de fibres se font plus facilement et forment un réseau physique et de nouveaux agrégats, qui peuvent expliquer cette augmentation de viscosité au cours de l'essai.

La procédure consistant en des paliers de 10 min à taux de cisaillement constant a permis de caractériser la viscosité à l'état stable du composite pour des taux de cisaillement allant de 0,0001 à 0,03 s^{-1}, comme nous pouvons l'observer sur la **Figure 4.1**.

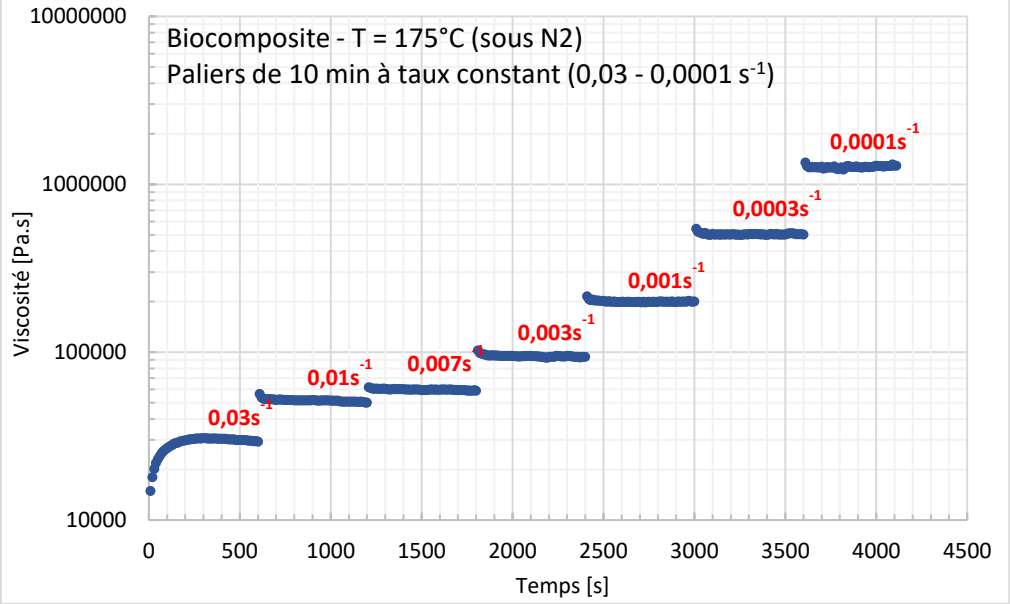


Figure 4.1 Caractérisation de la viscosité stabilisée du biocomposite pour une température donnée (175°C), à différents taux de cisaillement (0,0001 – 0,03 s^{-1})

Au cours des essais, une forte augmentation de la viscosité aux très faibles taux de cisaillement (< 0.007 s^{-1}) a été observée, elle a aussi été identifiée pour des matériaux renforcés par des fibres naturelles [Twite-Kabamba et al., 2009], [Abdennadher et al., 2016], avec un comportement de fluide à seuil [Laun, 1984]. A ces faibles taux de cisaillement, la réorientation des fibres est beaucoup plus lente avec des interactions entre fibres qui sont favorisées par l'écoulement sans être rompues, augmentant ainsi les contraintes dans le matériau, et par conséquent la viscosité.

4.1.2 Combinaison avec rhéomètre capillaire

Le comportement rhéologique du polypropylène renforcé a ensuite été caractérisé à des taux de cisaillement plus élevés, et proches des conditions rencontrées au cours du remplissage de la cavité moule, par l'intermédiaire d'un rhéomètre capillaire. Cet appareil nous renseigne sur le niveau de viscosité dans ces conditions de cisaillement. Ainsi, en associant les résultats issus du rhéomètre capillaire aux résultats précédemment caractérisés en rotation continue, le comportement rhéologique du composite est caractérisé sur une large plage de taux de cisaillement, pouvant atteindre les 15000 s^{-1}.

Sur la plage de taux de cisaillement caractérisée spécifiquement par le rhéomètre capillaire, la viscosité apparente diminue, elle est caractéristique d'un régime rhéofluidifiant (**Figure 4.2**). Pour de tels taux de cisaillement, les renforts ont tendance à s'organiser pour faciliter l'écoulement, ce qui renforce encore le caractère rhéofluidifiant. La partie intermédiaire au rhéomètre à rotation continue et au rhéomètre capillaire n'a pu être identifiée du fait du non-respect du principe de Cox-Merz sur ce type de matériau chargé par des fibres (voir paragraphe 2.*1.6* du chapitre 2).

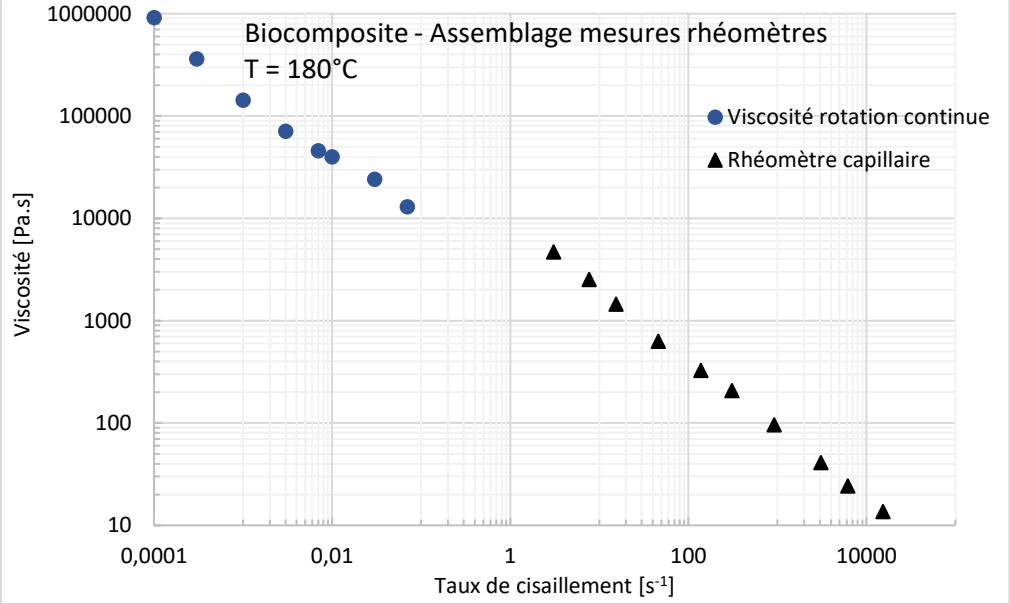


Figure 4.2 Assemblage des mesures de viscosité à 180°C sur une plage de taux de cisaillement comprise entre 0,0001 et 15000 s^{-1}

4.1.3 Modélisation du comportement rhéologique

Afin de modéliser le comportement à l'état fondu du biocomposite, le modèle de viscosité Carreau-Yasuda fut utilisé (**Eq. 4.1**), associé à une loi d'Arrhénius pour modéliser la dépendance à la température de la viscosité (**Eq. 4.2**). De plus, le biocomposite présentant une viscosité très élevée à faibles taux de cisaillement, une contrainte seuil, supposée indépendante de la température, fut imposée à 85 Pa dans le modèle. L'application de cette contrainte dans le modèle, déterminée par ajustement avec les données de viscosité, peut avoir des répercussions sur l'écoulement du polymère à cœur au cours du remplissage et pendant la phase de maintien en pression, où les taux de cisaillement mis en jeu sont très faibles.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} + \eta_0 \left(1 + (\lambda\dot{\gamma})^a\right)^{\frac{m-1}{a}} \qquad \textit{Eq. 4.1}$$

avec σ_0 la contrainte seuil ; η_0 la viscosité au plateau Newtonien ; λ le temps de relaxation caractéristique ; a l'indice de polymolécularité et m le coefficient de pseudo-plasticité.

La loi d'Arrhénius employée pour la dépendance en température de la viscosité au plateau Newtonien est donnée par la relation suivante :

$$\eta_0 = \eta_A \,.\, exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right)\right).exp(\lambda_P P) \qquad \textit{Eq. 4.2}$$

avec η_A la viscosité au plateau Newtonien à la température référence (T_A = 263 K) ; E l'énergie d'activation ; R la constante des gaz parfaits et λ_P le coefficient de dépendance à la pression qui a été choisi à $1{,}5^{E}$-08 Pa^{-1} [Kadijk and Van Den Brule, 1994].

L'analyse des données expérimentales issues des rhéomètres a permis d'ajuster les différents paramètres du modèle de viscosité sur des températures comprises entre 175 à 195°C et pour des taux de cisaillement allant de 0,0001 à 15000 s^{-1}. Les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.1 Paramètres de la loi de Carreau-Yasuda pour la modélisation du comportement visqueux du biocomposite

η_A [Pa.s]	E [J/mol]	m	λ [s]	a
$1,0^{E}$+09	48070	0,33	30	0,3

A noter que parmi les paramètres, l'énergie d'activation *E* a été identifiée par des essais de rhéologie en rotation continue et en refroidissement, qui sont explicités plus tard dans ce chapitre. L'identification des paramètres a permis la modélisation du comportement visqueux du polypropylène renforcé (**Figure 4.3**). Un bon accord entre les données expérimentales et le modèle numérique est obtenu pour l'ensemble des températures considérées.

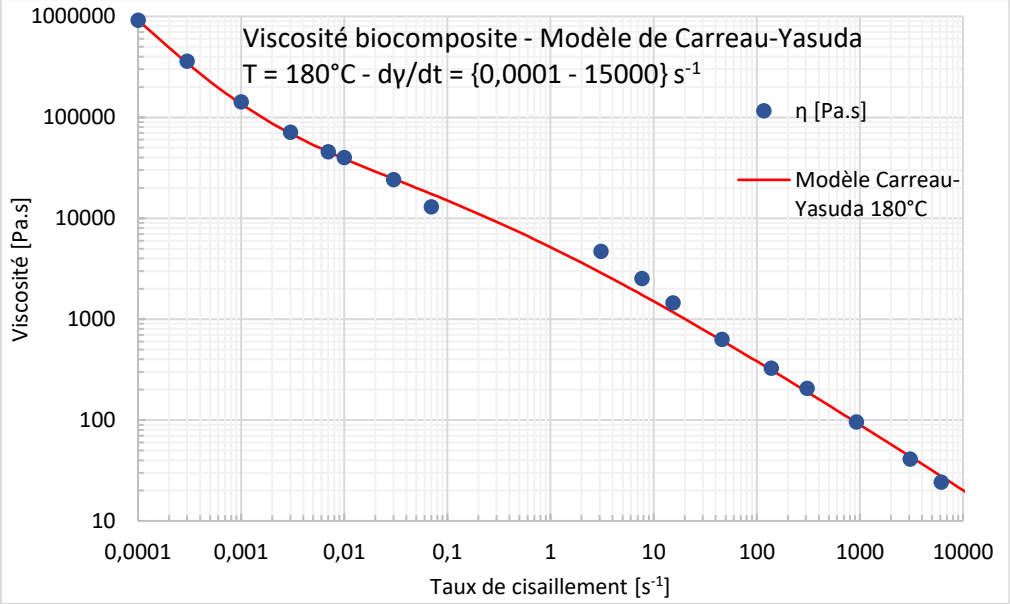


Figure 4.3 Modélisation de la viscosité du biocomposite à 180°C par le modèle de Carreau-Yasuda avec une loi d'Arrhénius pour la dépendance à la température

4.1.4 Comparaison avec le modèle de viscosité caractérisé dans le code Moldflow

Au cours des travaux de thèse, la société Autodesk a également effectué une caractérisation de la viscosité du biocomposite au sein de son laboratoire Moldflow Plastics Labs. La modélisation numérique sur le logiciel Moldflow utilise par défaut le modèle de viscosité caractérisé à partir de leur instrumentation spécifique, capable de reproduire les conditions rencontrées en injection. Sur les valeurs de viscosité obtenues les corrections de Bagley, Rabinowitch et d'auto-échauffement ont été appliquées. Cette caractérisation s'étend sur des températures allant de 160 à 195°C et une plage de taux de cisaillement de 10 à 65000s^{-1}. Par comparaison avec les résultats de la partie précédente, nous pouvons constater que les valeurs de cisaillement imposées ne permettront de caractériser que la partie de la courbe de viscosité à régime rhéofluidifiant. Par conséquent, aucune information n'est obtenue pour des taux inférieurs, pourtant essentielle à la modélisation du comportement visqueux notamment avec la détermination de la viscosité au plateau Newtonien. Une extrapolation des résultats a sans doute été nécessaire pour prédire le comportement à faibles taux de cisaillement.

Pour la représentation numérique, un modèle de Cross est utilisé (**Eq. 4.3**), couplé à une loi WLF pour la dépendance à la température de la viscosité (**Eq. 4.4**). Il est cependant important de signaler que la

loi WLF n'est vérifiée que sur une plage de température approximative de [T_g, T_g + 100°C], or la température de transition vitreuse de la matrice polypropylène se situe autour de -10°C.

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \qquad \textit{Eq. 4.3}$$

avec η_0 la viscosité au plateau Newtonien ; η_0/τ^* le temps de relaxation du matériau et 1-n la pente du régime rhéofluidifiant.

La loi de WLF est employée pour la dépendance en température de la viscosité :

$$\eta_0 = D_1 \exp\left(-\frac{A_1.(T - T_g)}{A_2 + (T - T_g)}\right) \qquad \textit{Eq. 4.4}$$

avec D_1, A_1 et A_2 des coefficients d'ajustement et T_g la température de transition vitreuse.

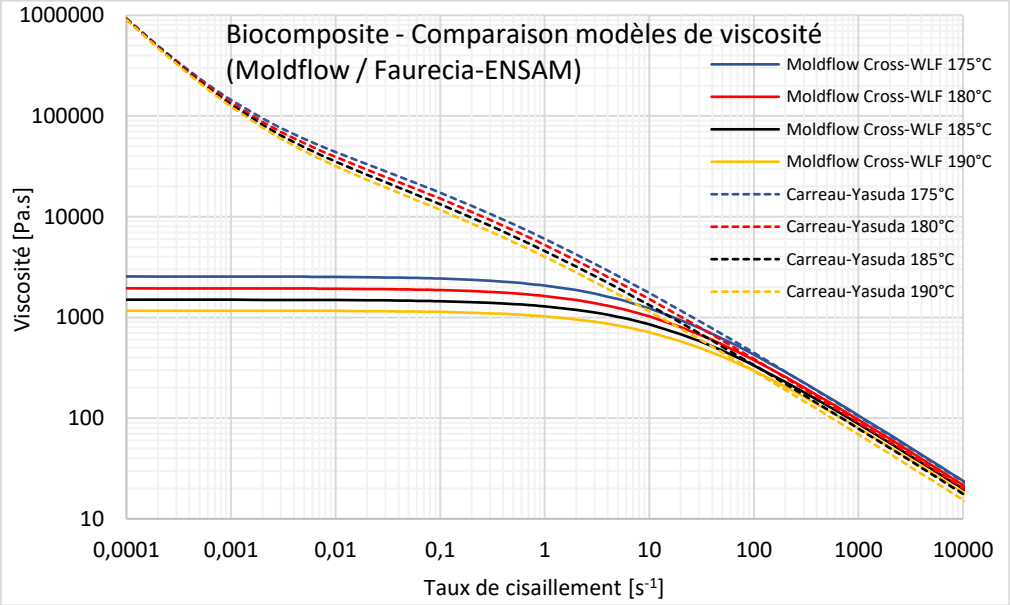
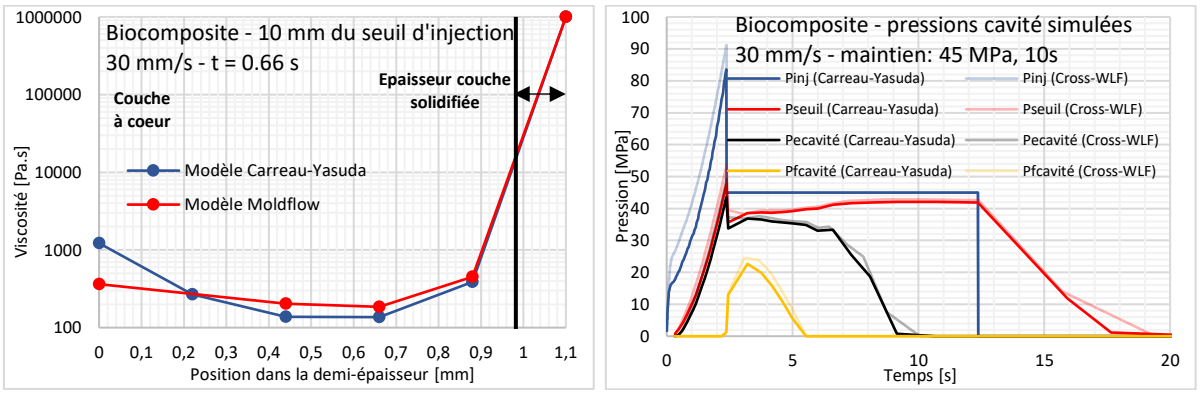


Figure 4.4 Comparaison des modèles de viscosité issus de la caractérisation du comportement rhéologique (trait en pointillés) et de la caractérisation Moldflow (trait continu)

Comme nous pouvions nous y attendre, le modèle de viscosité caractérisé dans le code Moldflow sous-estime largement la viscosité à faibles taux de cisaillement. Dans un premier temps, le niveau de viscosité au plateau Newtonien semble sous-estimé par rapport aux résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Dans un second temps, la non prise en compte d'une contrainte seuil aux très faibles taux de cisaillement accroit l'écart entre les deux modèles. Cet écart peut produire des effets sur l'orientation des fibres à cœur au cours du remplissage, ou encore sur la condition de non-écoulement lors de la solidification de la matière au moment des phases de maintien/refroidissement.

Il reste à observer les répercussions de l'implémentation de ce modèle de viscosité sur les simulations Moldflow. Pour cela, l'analyse des données en viscosité dans l'épaisseur de la pièce au cours du remplissage donne des indices précieux sur les différences entre les deux modèles de viscosité (**Figure 4.5**a). On s'aperçoit ainsi qu'à l'instant t = 0.66s, pour un temps de remplissage de la cavité de 2,37s, le modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil présente une différence de viscosité plus élevée dans la demi-épaisseur. Ainsi, là où pour le modèle Moldflow standard de Cross-WLF la viscosité reste constante (autour de 200 Pa.s) sur toutes les couches internes de la pièce, le modèle implémenté

présente une différence de viscosité d'une décade entre les couches cisaillées, situées entre 0,4 et 0,7 mm, et la couche à cœur. Il résulte de cette différence de viscosité, induite par la contrainte seuil, un profil de vitesse légèrement plus écrasé au cours du remplissage [Duretek and Holzer, 2017]. De plus, la contrainte de cisaillement est concentrée en une couche plus restreinte, à proximité des parois du moule, où un phénomène d'essorage de la matrice peut avoir plus facilement lieu. Dans ces conditions, la distribution de la concentration de fibres dans l'épaisseur peut devenir inhomogène.



(a) (b)

Figure 4.5 Comparaison des prédictions de viscosité dans la demi-épaisseur pour le modèle de Carreau-Yasuda et le modèle Cross-WLF Moldflow (a) et des courbes de pression dans la cavité (b)

Au niveau des courbes de pression dans la cavité moule, il n'existe pas de différence notable entre les deux modèles de viscosité (**Figure 4.5**b). Cependant, un écart important peut être remarqué au début du remplissage, lors de la mise en mouvement du piston, où la pression appliquée à la matière fondue est mieux transmise dans le cadre du modèle de Cross-WLF, à plateau Newtonien. En effet, pour le modèle de viscosité à seuil d'écoulement, une force supérieure est requise pour mettre en mouvement la matière fondue, qui conduit à une transmission des efforts réduite de la matière. Cette différence visible lors des premiers instants du remplissage a ensuite peu de répercussions sur la pression dans la cavité lors de la poursuite du cycle.

4.2 Développement du critère de solidification

Avec l'utilisation d'un critère de solidification semi-empirique se basant sur la loi de viscosité de Carreau-Yasuda, notre but est de permettre une meilleure prédiction de la phase de post-remplissage sur les codes de simulation, et notamment du changement de phase liquide/solide au refroidissement du polymère injecté. En effet, la modélisation de la cinétique de cristallisation induite par l'écoulement constitue encore aujourd'hui un verrou scientifique. Cette modélisation est pourtant nécessaire à la prédiction des retraits anisotropes des pièces injectées, responsables des déformations hors-plans. C'est pourquoi les codes de simulation ont recours à une température de 'non-écoulement' fixe, caractéristique du matériau injecté, mais qui reste cependant assez peu représentatif du temps et de l'état de solidification réel du matériau lors des phases de remplissage et de maintien/refroidissement.

Pour le développement du critère de solidification, il a fallu dans un premier temps étudier l'influence des paramètres physiques ayant une influence de premier ordre sur la solidification du matériau, à savoir : la vitesse de refroidissement, le taux de cisaillement et la pression appliquée. Plusieurs techniques de caractérisation ont pour cela été employées : calorimètre à balayage différentiel (DSC), rhéomètre rotationnel plan/plan et appareillage PvT. Les résultats de ces différentes techniques sont

décrits dans la suite de ce chapitre. Le critère de solidification ainsi développé a été couplé au modèle de viscosité, puis programmé dans le code de simulation Moldflow d'Autodesk.

4.2.1 Influence de la vitesse de refroidissement

La caractérisation du processus de solidification a débuté par l'influence de la vitesse de refroidissement sur la température de début de cristallisation du biocomposite. Cette influence a été analysée par des mesures de DSC pour des vitesses comprises entre -1 et -40 K/min (**Figure 4.6**).

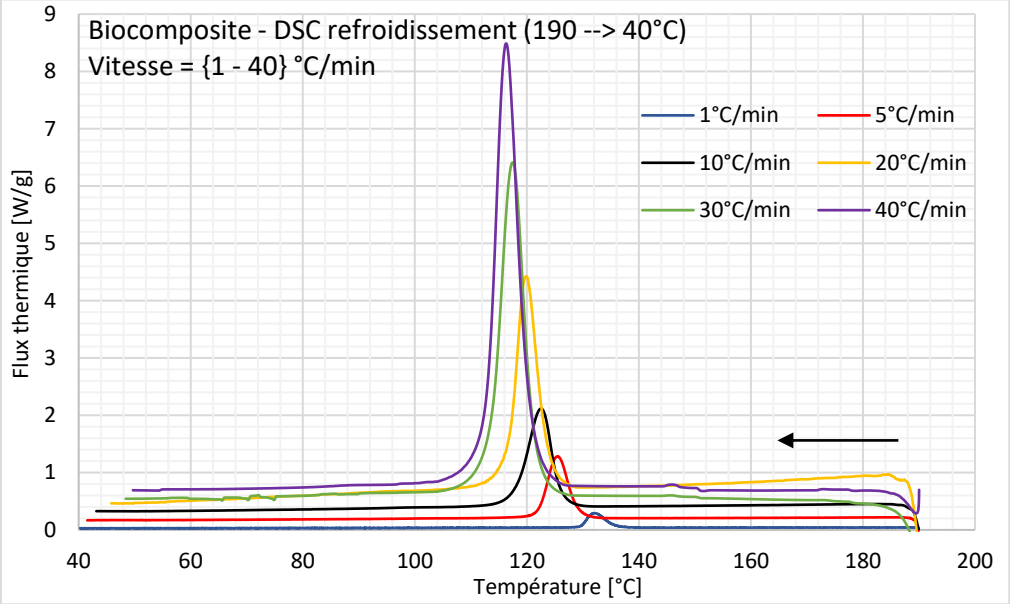


Figure 4.6 Flux thermique du biocomposite en refroidissement pour caractérisation de l'influence de la vitesse de refroidissement sur le début de cristallisation

Sur les différents thermogrammes présentés ci-dessus, nous constatons que plus la vitesse de refroidissement imposée est élevée, plus la position du pic d'enthalpie de cristallisation est décalée vers les températures basses, avec un écart aux pics de 17°C entre les vitesses de -1 et -40°C/min. Cela signifie que la température de début de cristallisation, matérialisée par l'augmentation rapide du flux thermique, devient de plus en plus en faible lorsque la vitesse de refroidissement s'accroit. Ce phénomène s'explique par le temps réduit laissé au polymère pour cristalliser [Brahmia, 2007].

Ce décalage de la température de début de cristallisation pour des conditions au repos, en fonction de la vitesse de refroidissement a été modélisé par une loi logarithmique telle que présentée ci-dessous :

$$T_{transition}(\dot{T}) = -4{,}01\ ln(\dot{T}) + 125{,}3\ (\dot{T} \text{ en °C/s}) \qquad \textit{Eq. 4.5}$$

La relation ainsi obtenue est supposée valide sur une large gamme de vitesses de refroidissement, au-delà de la plage expérimentale, et a été extrapolée vers des vitesses de refroidissement non-accessibles par des mesures de DSC standard et proches de celles retrouvées en injection, de l'ordre de 900 K/min. De façon similaire, l'étude de *Lucyshyn et al.* (2012) a, dans un premier temps, démontré que pour des polymères amorphes tels que du polystyrène (PS) ou de l'ABS, les thermogrammes dans la région de la transition vitreuse, à des vitesses de 20 et 40 K/min, ne présentaient pas de différences notables. De ce fait, l'hypothèse d'une température de 'non-écoulement' fixe et caractéristique du matériau, ne semble pas irréaliste pour les polymères amorphes. En revanche, une sensibilité

significative aux vitesses de refroidissement de la température de début de cristallisation a été identifiée pour des polymères semi-cristallins tels que du polypropylène (PP) ou un PC/PET. Pour modéliser cette influence, les auteurs ont choisi une loi puissance telle que représentée sur la figure suivante :

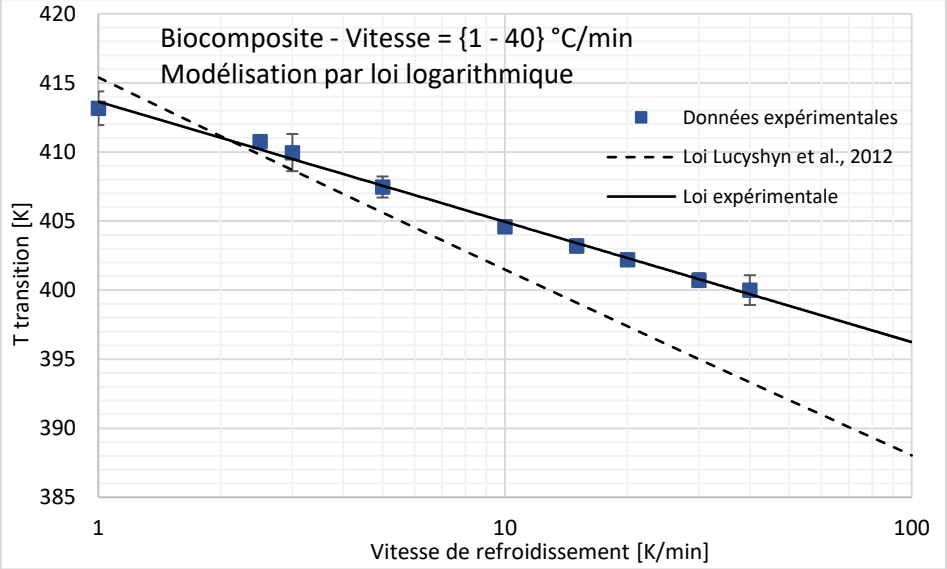


Figure 4.7 Température de transition en fonction de la vitesse de refroidissement pour le biocomposite et comparaison avec la loi puissance de Lucyshyn et al. pour du PP Hostacom BR 735 G

Le polypropylène renforcé de fibres de chanvre possède une sensibilité moins significative que le matériau de l'étude citée (PP Hostacom BR 735 G). Néanmoins, la tendance reste identique et la température de transition tend à n'évoluer que faiblement pour des vitesses de refroidissement supérieures à 100 K/min. La mise en place de ce type de loi dans le code de calcul Moldflow Insight 2010 a permis de constater une amélioration des prédictions de retraits en analyse 3D sur une pièce injectée en forme de boîte [Lucyshyn et al., 2012].

Il est également important de préciser dans cette partie que sur la plage de vitesses de refroidissement considérée, le taux de cristallinité du biocomposite varie peu et se situe autour de 30 % avec un écart-type de 1,5%, pour une enthalpie de fusion 100% cristallin du PP de 207 J/g [Gee and Melia, 1970]. En effet, le polypropylène est un thermoplastique cristallisant assez rapidement ; les vitesses imposées dans cette étude sont donc faibles pour pouvoir remarquer de grandes différences dans l'état cristallin. De plus, des échantillons prélevés à différents endroits de plaques injectées ont également été analysés. En tenant compte de la concentration locale en fibres, un taux de cristallinité de 30% a été mesuré et aucune variation du taux de cristallinité n'a été remarquée.

4.2.2 Influence du taux de cisaillement

La cristallisation d'un polymère se matérialise en rhéologie par une augmentation instantanée de sa viscosité. Cette augmentation se manifeste lorsque le degré de cristallinité atteint une valeur critique ξc, dont la littérature ne permet pas encore l'accès à des résultats consistants [Boutahar et al., 1996], [Titomanlio et al., 1997], [Pantani et al., 2001]. Cette relation est cependant difficile à corréler étant donné qu'elle fait appel à deux techniques de caractérisation différentes (DSC et rhéomètre rotationnel), alors que les propriétés rhéologiques et l'évolution de la cristallinité du polymère devraient être mesurées en simultané au cours d'un même essai. On se propose ici avec le

développement du critère de solidification d'imposer, au cours d'un essai de rhéologie en rotation continue, une vitesse de refroidissement constante et faible (-3°C/min) pour éviter les gradients thermiques au sein des échantillons cisaillés. Lors de chaque essai, la vitesse de rotation est modifiée permettant d'observer la relation existante entre taux de cisaillement imposée et la cinétique cristallisation qui se matérialise par l'augmentation de la viscosité du polymère. Ensuite, un lien est établi entre la relation de la température de transition en fonction de la vitesse de refroidissement (voir paragraphe *4.2.1*) et la nouvelle relation avec l'influence du taux de cisaillement.

La caractérisation de la dépendance de la température de transition au taux de cisaillement imposé a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre rotationnel avec plateaux parallèles plan/plan. Pour cela, un cycle en rotation continue et à refroidissement constant a été imposé. Au cours de ce type d'essai, une augmentation conséquente et rapide de la viscosité est observée à partir d'une température spécifique, correspondant à la température de transition que nous souhaitons identifiée (**Figure 4.8**). L'augmentation de viscosité est attribuée au début de cristallisation du polymère et à son effet sur la viscosité. Pour chaque condition d'essai, cette température fut déterminée graphiquement par extrapolation des comportements tangents.

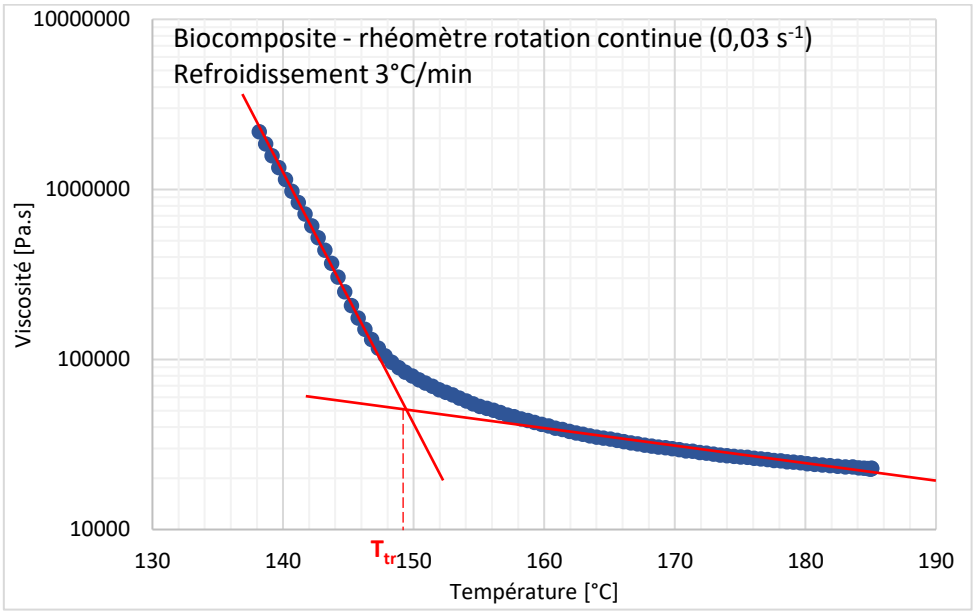


Figure 4.8 Essai de rhéologie en rotation continue (0,03 s^{-1}) et en refroidissement (3°C/min) pour caractérisation de l'influence du taux de cisaillement sur la température de transition

A partir de l'analyse des températures de transition ainsi déterminées, nous remarquons que le taux de cisaillement a bien un effet notable sur la cristallisation du polymère, qui se répercute sur la viscosité. Ainsi, plus le taux de cisaillement imposé est élevé, plus cette température de transition est élevée. Cette tendance est en accord avec les observations faites par de nombreux auteurs au sujet de l'accélération de la cinétique de cristallisation et de la réduction du temps d'induction par le cisaillement [Fulchiron et al., 2001], [Brahmia, 2007]. Ce temps d'induction correspond au temps à partir duquel le processus de cristallisation débute, lorsque la température est sous la température de fusion à l'équilibre thermodynamique. En effet, un écoulement de cisaillement engendre une augmentation du nombre de germes au sein du fondu, d'autant plus conséquente que le taux de cisaillement est élevé. Cette augmentation du nombre de germes tend à accélérer la cinétique de cristallisation et se matérialise plus rapidement sur les courbes de viscosité du polymère.

L'influence du taux de cisaillement sur la température de transition à un refroidissement de 3°C/min est modélisée par une loi logarithmique telle que :

$$T_{transition}(\dot{\gamma}) = 0{,}62\ ln(\dot{\gamma}) + 150\ (\dot{\gamma} \text{ en } s^{-1}) \qquad \textit{Eq. 4.6}$$

Comme pour l'influence de la vitesse de refroidissement, la relation obtenue pour le taux de cisaillement est supposée valide sur une large gamme et a été extrapolée vers des taux de cisaillement retrouvés en injection, de l'ordre de 400 s^{-1}. De plus, la loi étant logarithmique, la température de transition tend à n'évoluer que faiblement pour des taux de cisaillement élevés, supérieurs à 100 s^{-1}.

En plus de la détermination de la température de transition, un paramètre supplémentaire a été caractérisé pour la constitution du critère de solidification, à partir d'essais de viscosité en rotation continue et en refroidissement. Ainsi, en traçant ln(η) en fonction de 1/T [K^{-1}] à l'issue de ce type d'essai, il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la loi d'Arrhénius pour le décalage en température de la viscosité. La première pente de la courbe ainsi tracée correspond à cette énergie d'activation, prenant une valeur de 48070 J/mol pour le polypropylène renforcé. Ensuite, une fois la température spécifique atteinte au refroidissement, une seconde pente est observée, dénommée $C(\dot{\gamma})$, et correspondant à un effet de la cristallisation sur la viscosité du matériau. Ce paramètre ne correspond pas à la constante cinétique de cristallisation, mais en est une traduction rhéologique. Ainsi, plus le taux de cisaillement imposé est élevé, plus le paramètre *C* est élevé. Nous faisons ici l'hypothèse que seul le taux de cisaillement appliqué influence la valeur de cette pente, et donc cet effet. La vitesse de refroidissement n'intervient que lors de la matérialisation de la cristallisation sur la viscosité, c'est-à-dire la température de transition précédemment définie. En réalisant plusieurs essais de viscosité en refroidissement, à différents taux de cisaillement, on s'aperçoit que plus le taux appliqué est élevé, plus la pente, traduisant l'effet de la cristallisation sur la viscosité, est importante. Ce constat est en accord avec les observations de plusieurs auteurs, qui ont montré une augmentation de la cinétique de cristallisation par le taux de cisaillement appliqué [Koscher and Fulchiron, 2002].

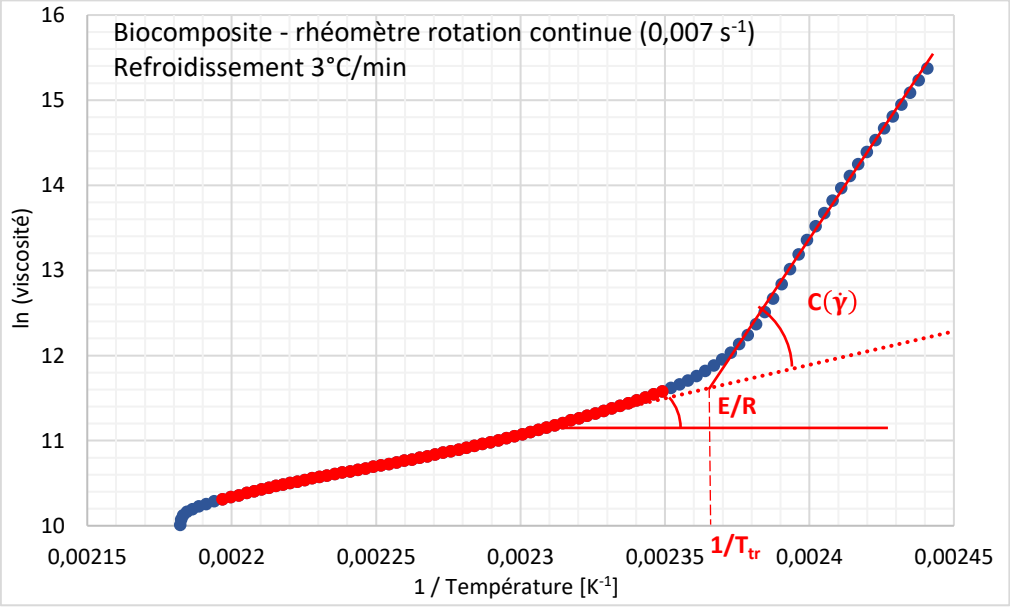


Figure 4.9 Essai de rhéologie en rotation continue (0,007 s-1) et en refroidissement (3°C/min) pour détermination de l'énergie d'activation E de la loi d'Arrhénius et de l'influence de la cristallisation sur la viscosité du polymère C

L'effet de la cristallisation sur l'augmentation de viscosité du polymère est modélisé par une loi logarithmique telle que :

$$C(\dot{\gamma}) = 6618\, ln(\dot{\gamma}) + 70550 \; (\dot{\gamma} \text{ en } s^{-1}) \qquad \textit{Eq. 4.7}$$

A noter qu'une étude sur la matrice PP vierge a également été réalisée. La comparaison avec les données du polypropylène renforcé a permis de constater que l'énergie d'activation, lorsque le polymère est à l'état fondu, était identique et que la transition était atteinte plus rapidement par le biocomposite, démontrant l'effet nucléant des fibres naturelles de chanvre. En revanche, une fois la température de transition atteinte, la montée en viscosité est bien plus rapide pour la matrice PP.

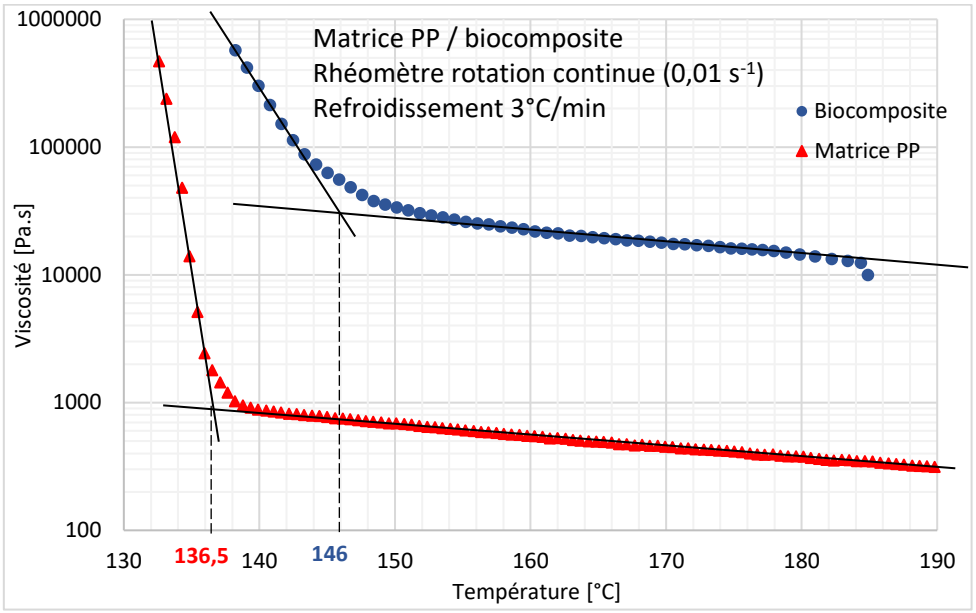


Figure 4.10 Comparaison d'un essai de rhéologie en rotation continue (0,01 s^{-1}) et en refroidissement (3°C/min) pour le biocomposite et la matrice PP vierge

4.2.3 Influence de la pression

L'application d'une pression sur le polymère semi-cristallin lors de la phase de compactage/maintien a notamment pour conséquence de décaler la température de cristallisation. Cette dépendance est visible par l'intermédiaire d'une caractérisation par mesures PvT en refroidissement isobare. Seules ces conditions de refroidissement permettent d'examiner l'impact réel de la pression sur la température de cristallisation, qui se matérialise par une chute du volume spécifique du matériau.

Ces mesures PvT ont été réalisées au sein du laboratoire Autodesk Moldflow Plastics Labs pour des pressions appliquées comprises entre 10 et 200 MPa et un refroidissement de 3 K/min. Le diagramme PvT est présenté ci-dessous :

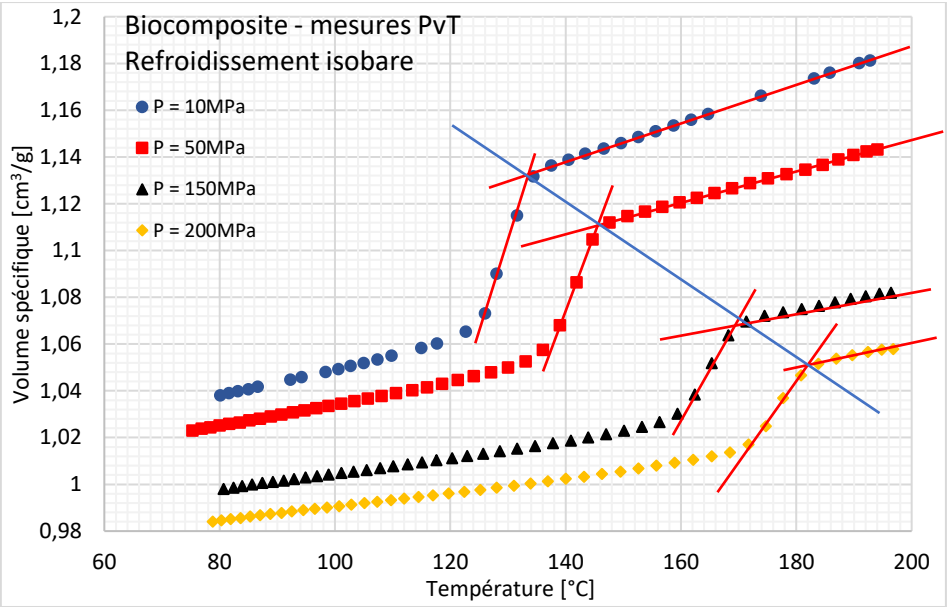


Figure 4.11 Mesures PvT en refroidissement isobare pour une pression appliquée variant de 10 à 200 MPa

Sur ce diagramme, nous constatons une augmentation linéaire de la température de cristallisation en fonction de la pression. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature, qui exprime une dépendance quasi-linéaire de la température de cristallisation avec la pression dans la cavité du moule [Le et al., 2011] ou encore une loi du second ordre entre la température de demi-cristallisation et la pression, quasi-linéaire à basse pression [Luyé et al., 2000], [Fulchiron et al., 2001].

L'influence de la pression sur la température de transition est donnée par la relation linéaire suivante :

$$T_{transition}(\dot{T},\dot{\gamma},P) = T_{transition}(\dot{T},\dot{\gamma},P_{atm}) + 0{,}25\ P \text{ (}P\text{ en MPa)} \qquad \textbf{Eq. 4.8}$$

4.2.4 Modélisation du critère de solidification semi-empirique

4.2.4.1 Extension du modèle de viscosité de Carreau-Yasuda

Le développement du critère de solidification semi-empirique repose sur un modèle de viscosité dépendant de la température, de la vitesse de refroidissement, du taux de cisaillement, de la pression et de l'effet de la cristallisation. Pour cela, l'ensemble des relations déduites des caractérisation détaillées précédemment ont été combinées et implémentées dans ce modèle.

Tout d'abord, la température de transition qui représente la température à laquelle le changement de phase intervient pour des conditions thermo-physiques données est donnée par la relation suivante :

$$T_{transition}(\dot{T},\dot{\gamma},P) = \left[T(\dot{T}) + \frac{0{,}62}{a_{Ttr}} ln(1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)^{a_{Ttr}})\right] + 0{,}25\ P \qquad \textbf{Eq. 4.9}$$

avec a_{Ttr} un coefficient d'ajustement (= 20) ; $\dot{\gamma}_0$ le taux de cisaillement limite (= 1,30^{E}-09 s^{-1}).

Le paramètre essentiel de cette nouvelle expression est le taux de cisaillement limite $\dot{\gamma}_0$ en dessous duquel le taux de cisaillement appliqué n'est plus considéré comme influent sur la température de transition. Dans ces conditions, la température de transition ne dépend plus que de la vitesse de refroidissement et de la pression. Bien que ce taux de cisaillement limite soit extrêmement faible, il permet d'effectuer le lien entre la relation de la température de transition en fonction du taux de

cisaillement $T_{tr}(\dot{\gamma})$, caractérisée pour une vitesse de refroidissement de 3°C/min, et la température de transition à 3°C/min $T_{tr}(\dot{T})$, caractérisée en DSC au repos ($\dot{\gamma}$ = 0 s^{-1}).

A partir de la relation de la température de transition, on introduit une extension au modèle de viscosité de Carreau-Yasuda précédemment défini (voir paragraphe 4.1.3) qui traduit l'effet de la cristallisation sur la viscosité lorsque la température du polymère devient inférieure à la température de transition. Le modèle de viscosité étendu est décrit par la relation ci-dessous :

$$ln(\eta) = ln(\eta_{Carreau-Yasuda}) + \frac{[C(\dot{\gamma})]}{b} ln\left(1 + e^{\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{tr}}\right)^{b}}\right) \qquad \textit{Eq. 4.10}$$

avec $\eta_{Carreau-Yasuda}$ la viscosité du polymère à l'état fondu ; $C(\dot{\gamma})$ l'influence de la cristallisation sur la viscosité du polymère ; T_{tr} la température de transition dépendante de la vitesse de refroidissement, du taux de cisaillement et de la pression et b un coefficient d'ajustement correspondant à la largeur de la zone de transition en viscosité.

Ce modèle a dans un premier temps été testé numériquement sur un essai de rhéologie en rotation continue et en refroidissement.

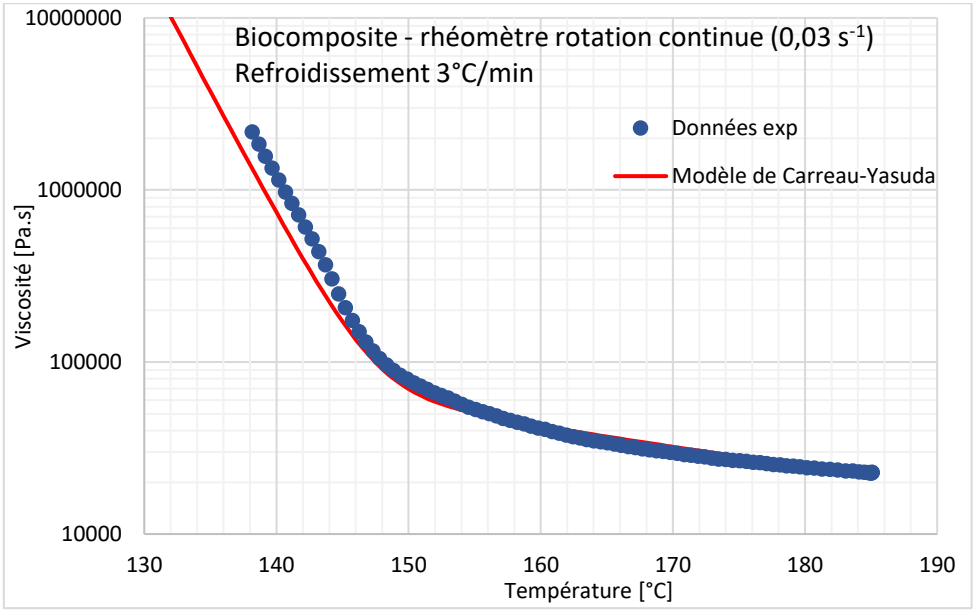


Figure 4.12 Test du modèle de viscosité étendu sur un essai de rhéologie en rotation continue (0,03 s^{-1}) et en refroidissement (3°C/min)

Les comparaisons entre le modèle de viscosité nouvellement défini et les essais de rhéologie, ont montré une bonne corrélation pour l'évolution de viscosité du fondu en fonction de la température, qui dépend en grande partie de la détermination de l'énergie d'activation *E* de la loi d'Arrhénius (voir paragraphe 4.2.2), et pour la modélisation du début de cristallisation du polymère et la montée en viscosité résultante. Ces résultats sont encourageants et incitent à la mise en œuvre de ce modèle dans un code de simulation numérique pour la prédiction de la solidification du matériau en injection, où des conditions de refroidissement, de cisaillement et de pressions plus sévères sont mises en jeu.

Néanmoins, au cours d'un cycle d'injection, les taux de cisaillement appliqués en un point donné ne sont jamais constants. Ces derniers auront tendance à décroître à l'issue du remplissage et lors de la solidification du matériau injecté, mais l'orientation moléculaire induite et cause de la cristallisation induite par l'écoulement disparait plus lentement, avec pour ordre de grandeur le temps de relaxation

du polymère. Pour reproduire ce type de sollicitation et contrôler la réponse du modèle, des essais de rhéologie en refroidissement, avec modification du taux de cisaillement en cours d'essai ont été réalisés. Finalement, lors du changement de taux de cisaillement, le calcul de viscosité s'effectue en deux étapes :

- Mesure de l'augmentation de viscosité calculée par rapport à la viscosité de la phase amorphe au taux de cisaillement appliqué avant modification
- Application de cette augmentation à la viscosité de la phase amorphe du taux nouvellement appliqué pour le calcul de la nouvelle viscosité

Cette procédure permet de modéliser le saut de viscosité intervenant lors du changement de taux de cisaillement. Une fois le changement de taux de cisaillement achevé, le calcul de la viscosité s'effectue par rapport à la température de transition du taux de cisaillement modifié et le coefficient $C(\dot{\gamma})$, qui modélise l'effet de la cristallisation sur la viscosité, est recalculé.

4.2.4.2 Procédure de calcul pour le critère de solidification

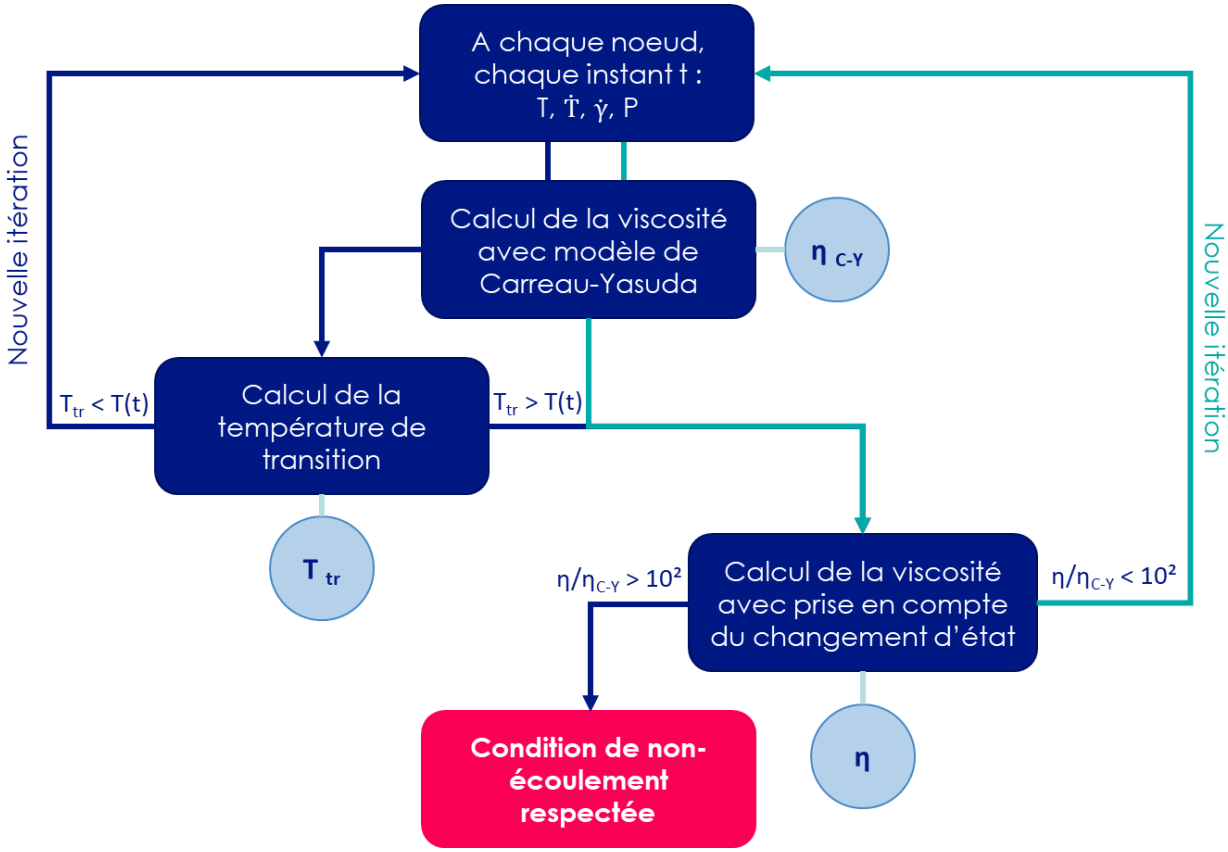


Figure 4.13 Schéma de fonctionnement du critère de solidification pour la simulation numérique

Le schéma de fonctionnement présenté ci-dessus permet de comprendre la procédure mise en place pour définir le critère de solidification dans les codes de calcul. La procédure est exécutée en chaque nœud et à chaque instant, dès lors que la matière atteint ce nœud lors du remplissage. Un premier calcul de viscosité du fondu (ou de la phase amorphe) est effectué grâce au modèle de Carreau-Yasuda et à partir des paramètres thermo-physiques déterminés par le code de simulation. Parallèlement, la température de transition caractéristique de ces conditions est calculée. Cette température conditionne la suite du calcul. En effet, si la température de transition est inférieure à la température du nœud à l'instant donné, la cristallisation n'a pas encore d'effet sur la viscosité et le calcul procède

à une nouvelle itération. En revanche, si la température de transition est supérieure à la température du nœud, la cristallisation impacte la viscosité du matériau et un nouveau calcul de viscosité est exécuté à partir du modèle étendu (**Eq. 4.10**). Cette nouvelle viscosité est comparée au niveau de viscosité de la phase amorphe du polymère. Si une augmentation de deux décades de la viscosité induite par la cristallisation est constatée, la condition de non-écoulement est respectée : le polymère est considéré comme solidifié en ce point et une vitesse d'écoulement nulle est appliquée. Dans le cas contraire, le calcul se poursuit avec le lancement d'une nouvelle itération.

4.3 Comparaison données numériques/expérimentales

4.3.1 Estimation du temps de solidification

Afin d'obtenir une bonne prédiction des retraits et des déformations hors-plan d'une pièce injectée, il est primordial d'estimer, en premier lieu, le retrait volumique de cette pièce avec précision. Cette détermination passe par la prédiction du temps de solidification, qui dépend de l'histoire thermomécanique du polymère au cours du processus de remplissage de l'empreinte du moule. Le critère de solidification défini dans la partie précédente, qui se veut être plus représentatif des conditions de refroidissement, de cisaillement et de pression subies par le matériau au cours du remplissage, a donc été implémenté sur le code de calcul Moldflow d'Autodesk et des premières analyses ont été effectuées pour observer les bénéfices sur l'estimation du temps de solidification de la pièce injectée.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les couches à faible concentration de fibres seraient induites par un essorage des fibres dû aux taux de cisaillement élevés imposés durant le remplissage. Ces zones représenteraient donc la séparation entre les couches solidifiées au cours du remplissage et celles solidifiées au cours de la phase de post-remplissage/refroidissement. La **Figure 4.14** compare les temps de solidification calculés par Moldflow pour les deux critères (température fixe de non-écoulement et modèle de solidification développé) à trois zones d'étude (entrée, milieu de plaque et fin de cavité). L'évolution de la concentration des fibres à travers l'épaisseur pour chaque échantillon, issue de l'analyse de scans de microtomographie, est également représentée. On s'aperçoit que pour les deux premières zones d'étude (entrée et milieu de cavité, **Figure 4.14** a et b, où les couches à faible concentration de fibres sont bien visibles, le critère de solidification nouvellement défini donnerait de bien meilleures prédictions de l'épaisseur de couche solidifiée à l'issue du remplissage.

Ainsi, pour les zones en entrée et en milieu de cavité, respectivement situées à 10 et 135 mm du seuil d'injection, les épaisseurs solidifiées respectives de 0,3 et 0,34 mm en fin de remplissage semblent être correctement prédites par le nouveau de critère de solidification, démontrant l'importance de la prise en compte du taux de cisaillement et de la vitesse de refroidissement sur la cinétique de solidification. Les faibles écarts sont induits par le manque de discrétisation dans l'épaisseur, avec une structure en 10 couches, constituées de 11 nœuds pour les pièces injectées sur Moldflow. En revanche, la température fixe de non-écoulement semble prédire une solidification trop lente dans les couches soumise à des taux élevés de cisaillement, avec une épaisseur solidifiée inférieure à 0,2 mm dans les deux zones références. Pour la zone de fin de cavité, située à 265 mm du seuil, les deux critères de solidification donnent des résultats identiques car une couche très mince du matériau semble être solidifiée à l'issue du remplissage, de l'ordre de 0,03 mm. Le manque de discrétisation dans l'épaisseur ne permet pas d'approcher cette valeur.

Au niveau de la quantité de matière introduite à l'issue des phases de remplissage et de maintien, les prédictions faites par les deux critères restent semblables et présentent un écart de 4 à 5% inférieur par rapport aux poids réels des plaques injectées dans les mêmes conditions. La quantité de matière introduite dans la cavité au cours du cycle semble donc être encore légèrement sous-estimée par la simulation. Cependant, la cause pourrait être la déformation du moule [Delaunay et al, 2000].

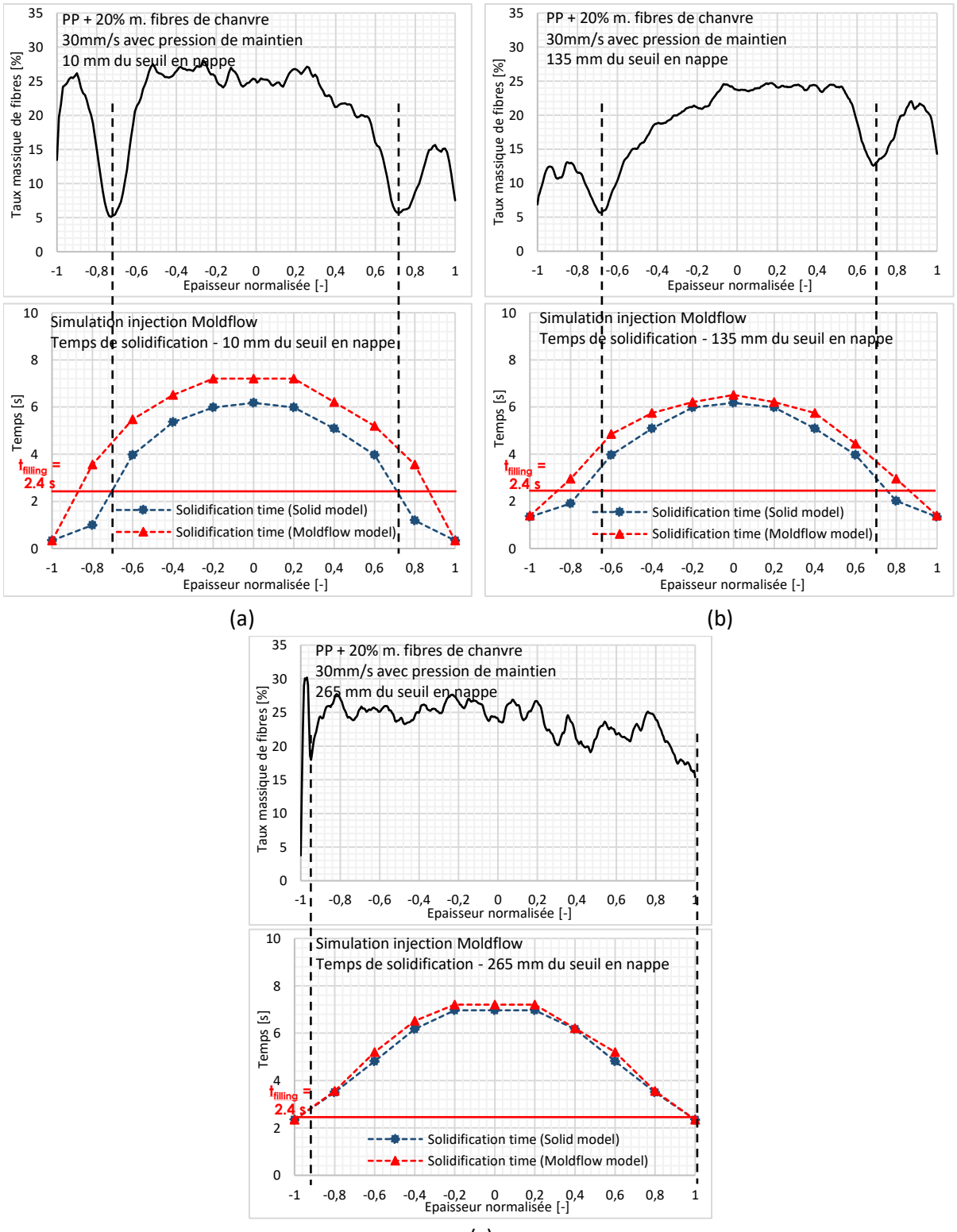


Figure 4.14 Correspondance entre évolution de la concentration de fibres à travers l'épaisseur et temps de solidification en fin de remplissage de Moldflow à (a) 10 mm, (b) 135 mm et (c) 265 mm du seuil d'injection

4.3.2 Données en pression

L'instrumentation du moule d'injection en pression nous permet d'étudier les données in situ et donne l'opportunité de confronter les résultats issus de la simulation numérique (**Figure 4.15**). Le nouveau critère de solidification prédit une solidification plus rapide dans les zones cisaillées, mais qui semble mieux correspondre aux données expérimentales. Cette solidification anticipée dans les couches cisaillées implique une baisse de pression dans la cavité au cours de la phase maintien plus rapide que dans le cas du critère à température fixe de non-écoulement. Couplés aux poids des plaques prédits, inférieurs de 4 à 5% par rapport aux mesures expérimentales, ces résultats en pression montrent surtout que l'hypothèse de moule rigide et non déformable n'est pas valide lorsque la surface projetée atteint une certaine limite et que le point d'injection est décentré par rapport à l'axe du moule. En réalité, il est probable qu'un surplus de matière ait été injectée du fait de la déflection du moule. Par conséquent, la matière reste plus longtemps en contact avec la paroi du moule lors du maintien/refroidissement. Concernant la simulation, on s'aperçoit que plus la distance d'écoulement est faible et donc la pression subie élevée, plus les prédictions de l'instant à pression nulle, et potentiellement d'un détachement de la plaque, sont éloignées des valeurs expérimentales.

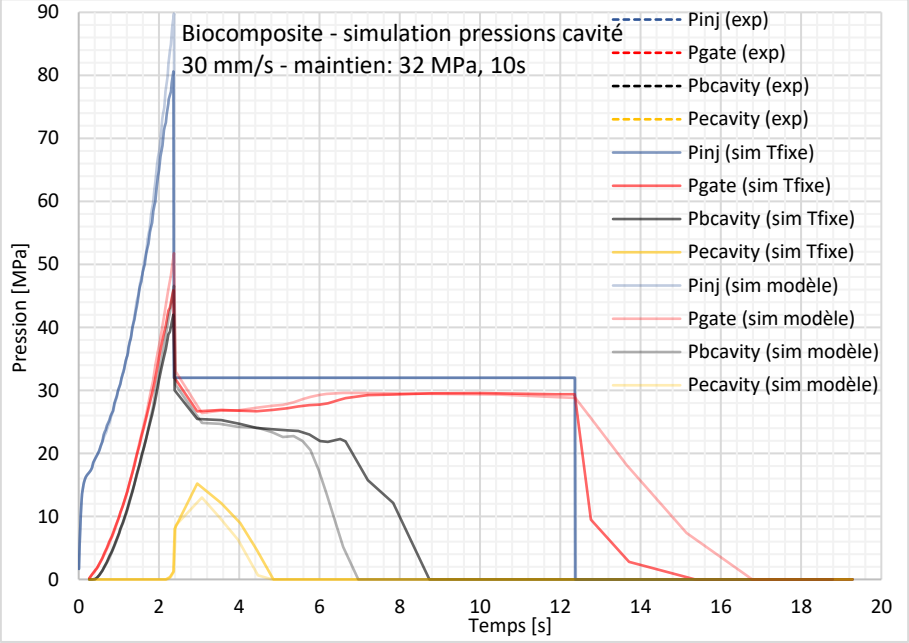


Figure 4.15 Données en pression issues de la simulation Moldflow pour la température fixe de non-écoulement et le critère de solidification

En conclusion de ce chapitre, le critère de solidification développé permet une meilleure appréhension de la cinétique de solidification dans le cadre du procédé d'injection par la prise en compte des conditions de refroidissement, de cisaillement et de pression. Ce critère devrait amener à une meilleure prédiction du retrait volumique. Il reste donc à observer les effets de ce critère sur la prédiction des retraits anisotropes dans le plan de la pièce, ce qui sera l'objet du dernier chapitre. Néanmoins, les améliorations générées par ce nouveau critère sont en partie limitées par l'hypothèse de moule rigide et non-déformable qui ne permet pas de prédire correctement la quantité de matière introduite dans l'empreinte au cours du cycle d'injection.

Il reste à préciser que les données PvT ne sont pas synchronisées au sein du code de simulation Moldflow avec le début de cristallisation définie par ce nouveau modèle de solidification. Les propriétés PvT ont été établies en refroidissement isobare à 3°C/min (**Figure 4.11**). Cependant, la

variation de densité reste encore indépendante de la cinétique de cristallisation et de la transition que nous venons de définir dans les paragraphes précédents. Il faudrait encore synchroniser l'utilisation des données PvT avec le modèle de viscosité couplé aux conditions de refroidissement, de cisaillement et de pression. Pour cela, les données strictement à l'état fluide et à l'état solide du PvT seraient utilisées et l'évolution du volume spécifique lors du changement de phase serait liée à la variation de viscosité implémentée par le modèle de solidification.

Chapitre 5 : Article "*Use of a Digital Image Correlation method for Shrinkage full-field measurement in Injection Molding*"

Chapitre 5 : Article "*Use of a Digital Image Correlation method for Shrinkage full-field measurement in Injection Molding*" 120

5.1 Article 120

5.2 Etude complémentaire 140

5.2.1 Simulation thermique du moule 140

5.2.2 Simulations du procédé sur plaque simple et optimisation sur une pièce industrielle 145

Chapitre 5 : Article "*Use of a Digital Image Correlation method for Shrinkage full-field measurement in Injection Molding*"

5.1 Article

Use of a Digital Image Correlation method for Shrinkage full-field measurement in Injection Molding

*Antoine Dupuis[1,2], Jean-Jacques Pesce[2], Jean-Baptiste Marijon[1], Stéphane Roux[3], Gilles Régnier[2,]**

1 PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, Cnam, HESAM Université, 151 boulevard de l'Hôpital, 75013, Paris, France ;
2 Faurecia Interior Systems, 8 rue Emile Zola, 60110, Méru, France ;
3 Univ. Paris-Saclay, ENS-Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Mécanique et Technologie, 61 Avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France
** Correspondance : gilles.regnier@ensam.eu ; Tel.: +33 1 44 24 63 05*

Résumé :

Une méthodologie basée sur une technique de corrélation d'images (DIC) a été conçue pour mesurer avec précision les champs de retraits de plaques polymère injectées. Le principe de cette méthodologie repose sur la détermination du champ de déformation entre une image de l'empreinte moule référence et l'image d'une plaque injectée déformée. La méthodologie a été appliquée sur des plaques de dimensions 275x100x2,2 mm^3. Afin de rendre possible la convergence des calculs de corrélation d'images, des gravures de 50 µm de profondeur ont été usinées par électroérosion sur la surface de l'empreinte moule. Cette méthodologie détermine le champ de retrait complet dans les deux directions principales du plan d'injection sur l'ensemble de la surface de la plaque (i.e. écoulement et transverse), avec un écart-type de 0,03%. Nous avons montré que la précision pouvait être améliorée en augmentant la densité de gravures sur le moule. Cette méthodologie DIC est employée pour quantifier les effets de différents paramètres d'injection sur les champs de retraits dans le plan d'injection : pression de maintien, vitesse d'injection, géométrie du seuil d'injection ou blocages géométriques dans l'empreinte moule. Elle peut également permettre des comparaisons constructives des champs de retraits issus des mesures expérimentales et les résultats issus de la simulation numérique.

Mots-clés : Corrélation d'image ; procédé d'injection ; mesure de retrait ; retrait dans le plan d'écoulement ; retrait contraint

Use of a Digital Image Correlation method for full-field shrinkage measurement in injection molding

Antoine Dupuis [a,b], Jean-Jacques Pesce [b], Jean-Baptiste Marijon [a], Stéphane Roux [c], Gilles Régnier [a,*]

[a] *PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, Cnam, HESAM Université, 151 boulevard de l'Hôpital, 75013, Paris, France*

[b] *Faurecia Interior Systems, 8 rue Emile Zola, 60110, Méru, France*

[c] *Univ. Paris-Saclay, ENS-Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Mécanique et Technologie, 61 Avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France*

** Corresponding author: gilles.regnier@ensam.eu ; Tel.: +33 1 44 24 63 05*

Abstract:

A methodology using Digital Image Correlation (DIC) has been designed to precisely measure full-field shrinkages of injection molded polymer plates. The principle of the methodology is based on the full-field strain determination between a reference image of the mold and that of injection-molded parts, which are 275x100x2.2 mm^3 plates. To allow for DIC calculation, 50µm-depth engravings were machined by electro-discharge process at the surface of the mold. The result of the analysis is a 2D full-field shrinkage map over the whole plate surface (i.e. flow and transverse), with a standard deviation of 0.03%. The marking density has been shown to have a roughly linear influence on the precision of shrinkage measurement. This methodology allows the quantification of the effect of several injection parameters on in-plane shrinkage fields: holding pressure, injection flow rate and direction, geometry of injection gates or geometrical constraints. It also enables quantitative full-field shrinkage validations of numerical simulations as compared to experiments.

Keywords: Digital Image Correlation (DIC); injection molding; shrinkage measurement; in-plane shrinkage; constrained shrinkage

1. Introduction

In many industrial sectors, the design of injection molds for engineering manufactured parts, as door or instrument panels for automotive industry, is difficult when an accurate shape and size of the molded part is sought and corresponds to a very expensive phase of the development project. In this context, a simulation of injection molding process is highly beneficial to estimate the parts final dimensions and supply preliminary information on mold design and injection parameters [1].

For injection molding process, many researchers reported the main injection parameters affecting the overall shrinkage: cooling time, packing pressure [2,3], melt temperature [4], injection flow rate [5] or mold deflection [6]. Studying the effect of some injection parameters on the variation in local microstructure and shrinkage seems essential. Indeed, due to the high polymer viscosity and its temperature dependence, the pressure in the cavity depends on the distance from the gate [7], the thickness, the proximity of an edge and the thermal boundary conditions [8]. For short fiber reinforced polymers, due to the high sensitivity of fiber to the polymer flow, the distribution of fiber orientation has a crucial impact on shrinkage anisotropy [9]. This anisotropy combined with the non-uniformity of in-plane shrinkages lead to warpage [1], which is a critical issue in the industry for parts assembly.

To understand the influence of those process parameters on part dimensions and warpages, it is valuable to study the case of parts with simple shapes like plates, for which polymer flow is not very complex. In the literature, two papers have considered non-standardized approaches for the measurement of in-plane shrinkages. First, *Régnier and Trotignon* [10] manufactured a square mold with 30 µm deep engraving lines. To determine the local anisotropic shrinkage, the distances between two lines on the mold and those imprinted on the polymer plate are measured using a microscope, coupled with a CCD camera and a precision in-plane translation stage [10]. The estimated standard deviation for a local shrinkage (strain) measurement is 0.0175%. The main limiting factor of the method is the duration of the measuring procedure: fifty minutes work for one operator is required to complete the measurement of 25 local in-plane shrinkages. Later, *Jansen* [11] used a similar procedure with a grid applied on the fixed mold halves of a rectangular plate mold. A minimum measured distance of 30 mm had to be considered to limit the shrinkage measurement error, estimated to 0.06% for this study. Other authors [5] proposed shrinkage measurement on circular arc-shaped engravings with the use of a profilometer. These authors called attention to the measurement errors caused by straightness imperfections of the engravings on the injected parts and by plate warpage, inducing out-of-plane shrinkage measurement. In another study, to assess the complete evolution of shrinkage from the instant of first solidification in the mold, a strain gauge was used [3]. The authors were able to demonstrate that the shrinkage onset was delayed by increasing the holding pressure and that the as-molded shrinkage was reduced by the presence of geometrical constraints inside the mold. Although this technique is useful to observe the shrinkage during the whole injection cycle, it only provides one local information and the gauge itself can perturb the measurement. Lastly, other researchers chose to measure the edges of the injected samples as a way to assess shrinkage, either by width shrinkage measurement [12], or by using a multi-sensor coordinate measuring machine [13].

In the recent years, researchers showed a growing interest towards Digital Image Correlation techniques (DIC) for the determination of in-plane displacement or deformation field. The technique was first used to measure kinematic strain field during mechanical testing [14–16]. Integrated approaches were later developed, comparing the displacement field resulting from FE numerical simulation [17] or from experimental tests [18] with the full-field measurement from DIC to assess and optimize for example materials constitutive laws. DIC technique was also used to study displacement field and shrinkage induced by chemical or thermal treatments, typically in medical industry for the study of dental composite shrinkage [19]. This technique was also used to measure chemical shrinkage and coefficient of thermal expansion of a thermosetting resin during cure and post-gelation [20]. In the field of injection molding, the DIC technique was used to detect dimensional or quality defects on product and then enabled to evaluate the sensitivity of the process setting on defects [21], or to implement a methodology to optimize the settings [22]. For all these studies, a reference state of the material was captured in a reference image, from which the time evolution of strain was followed. Unfortunately, this is not possible for injection molded parts as the reference geometry is given by the mold. It is the purpose of the present paper to propose a methodology based on DIC that can provide a quantitative map of shrinkage on the surface of injection molded parts.

Several challenges are to be faced. First, a speckle pattern is often used in DIC so as to provide a dense field of surface details that can be tracked over time. However, the hard metallic surface of the mold does not easily allow such a marking. Second, the mold surface and that of the polymer part do not share the same contrast. Third, as only the final state (after cooling) is accessible, the displacement

magnitude may become large, which constitutes a difficulty for DIC in contrast to a slow time evolution [15].

The paper first describes a fast and robust methodology based on DIC to estimate in-plane shrinkage fields of injection molded plates. This approach gives the opportunity to compare in-plane shrinkage fields qualitatively and quantitatively for different process conditions. The comparison between the measured shrinkage fields and the simulated ones is also possible, opening the way to a better optimization of the molding process.

2. Material and methods

2.1. Processed material

The material used in this study a heterophasic ethylene-propylene copolymer reinforced by 20% wt. hemp fibers. The Young modulus of the copolymer matrix at 23°C was measured at 1450 MPa, the density at 905 kg/m^3 and the fusion temperature at 163°C. The thermomechanical properties of this studied bio-composite can be found in the work of *Dupuis et al.* [23].

2.2. Injection molding and processing conditions

A specific plate mold equipped with a hot runner was designed and mounted on a DK Codim injection molding machine having a clamp force of 1750 kN and a screw diameter of 36 mm.

Rectangular injected plates measuring 275 x 100 x 2.2 mm^3 were injection molded with a fan gate or a tap gate. In a previous study, *Dupuis and al.* analyzed the effect of injection gate geometry and observed an effect on the fiber orientation distribution [23]. The **fan gate** configuration with a gradual thickness reduction at its center (from 2.2 to 1.5 mm) was studied to ensure a unidirectional flow front from the cavity entry (**Fig. 1**a). The **tab gate** is more generally used in industrial mold and induces a radial flow front at the entry of the cavity (**Fig. 1**b).

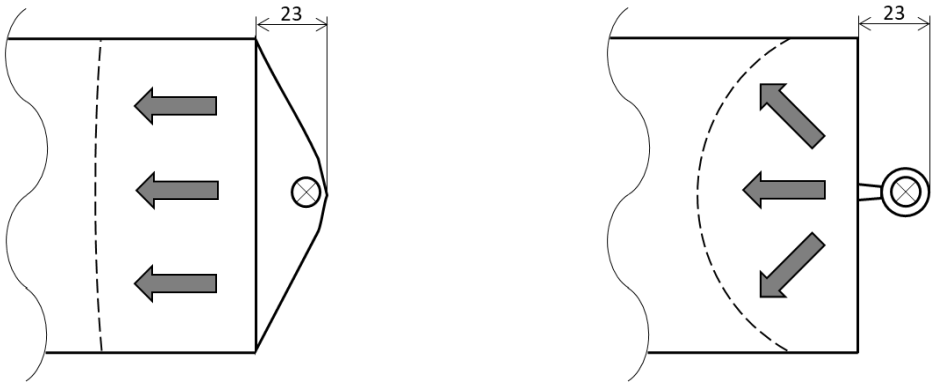


Fig. 1. Flow front profile with (a) fan gate geometry and (b) tab gate geometry.

Some of the plates were injection molded with small peripheral ribs to block in-plane shrinkages during the cooling in the mold, promoting stress relaxation during cooling. Then, the part underwent a lower elastic spring back at ejection.

Nozzle temperature was set at 185°C and ram speed at 30 and 100 mm/s, which gave a filling time of 2.0 s and 0.71 s respectively. Nozzle pressure at switchover was about 90 MPa. For plates processed with a packing pressure phase, a constant nozzle pressure of 30 or 40 MPa was held for 10 s in hot

runners by the injection ram. The cooling phase including the holding pressure phase was 35 s, with a regulation temperature for the mold set to 30°C.

The reference case of the study consists of a simple plate injected with a fan gate at a constant ram speed of 30 mm/s. At the end of filling, no packing pressure is applied and the plate was cooled for 35 s. These injection conditions promote high shrinkage levels in flow and transverse directions and then highlight the effects of other injection conditions. Industrial parts are usually injected applying a holding pressure after the cavity filling in order to compensate for the volumetric shrinkage occurring at cooling.

The varying injection parameters considered in the paper are listed in **Table 1**.

Table 1 Injection conditions used for shrinkage field evaluation by DIC method.

Injection configuration	Mold configuration	Injection ram speed [mm/s] / Injection time [s]	Packing pressure [MPa]
Fan gate / Tab gate	Simple plate / Plate with ribs	30 –100 / 2.0 – 0.7	0 – 30 – 40

2.3. Experimental setup for DIC shrinkage measurement

2.3.1. Engravings geometry for in-plane shrinkages measurement

To allow for the Digital Image Correlation (DIC) technique, small engravings of 50 µm-depth were machined by electro-discharge process on the surface of fixed mold part (**Fig. 2**). We adopted a higher roughness inside the engravings (CHARMILLE 30 grains) than in the rest of mold surface to ensure an adequate image contrast for injection molded plates. The engraving imprints are visible on the plate surface and provide patterns to be matched between injection plates images and the mold image, designated as reference. The engraving depth (**Fig. 3**) is evaluated to be sufficient to supply a good contrast in images, even in the absence of a subsequent holding pressure. It is noteworthy to specify that the Dektak profilometer (Veeco, USA) used to obtain the measurements on plates in **Fig. 3** could not perform engraving measurement on the mold cavity for comparison. Nevertheless, a smaller depth should give the same results as surface roughness difference is the key point for image contrast.

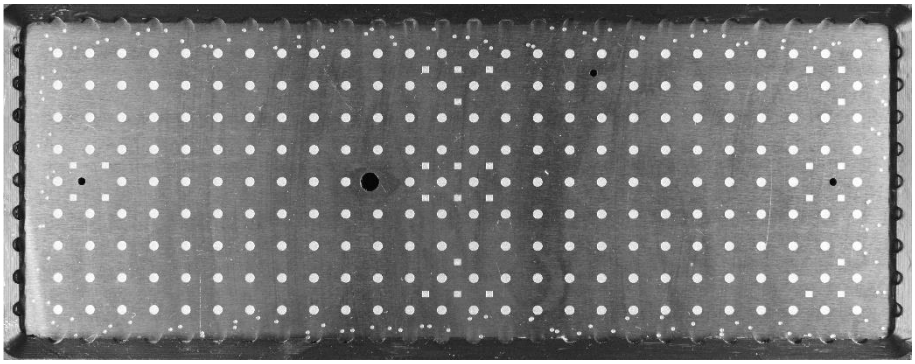


Fig. 2. Mold fixed part image with engravings made by electro-discharge.

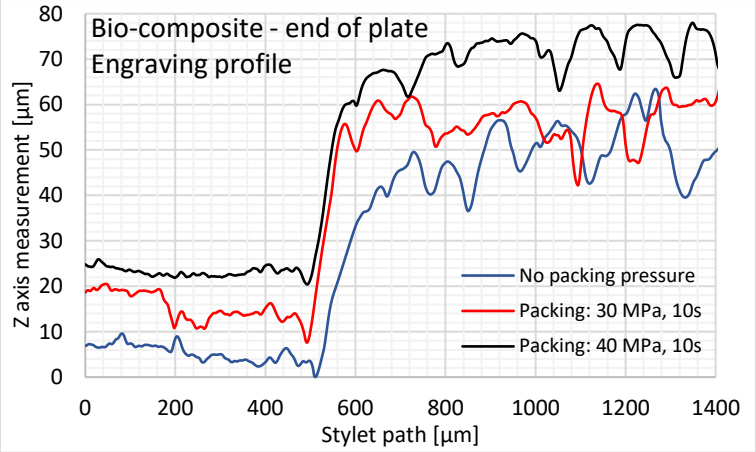


Fig. 3. Engraving profiles at end of an injected bio-composite plate depending on packing pressure level.

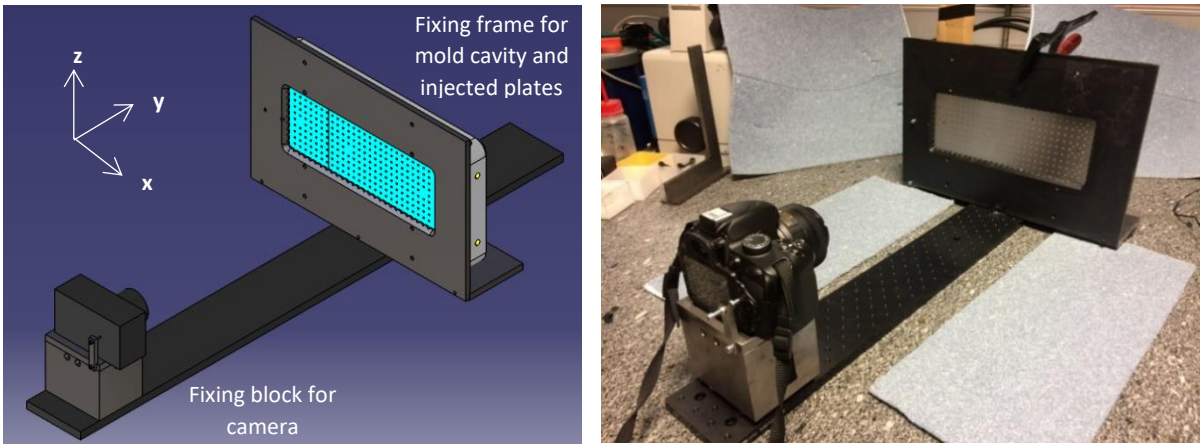
Two different engravings geometries were designed on the mold surface (**Fig. 2**). A regular distribution on the whole surface was first performed to estimate anisotropic bulk shrinkage. It consists of 3-mm-diameter discs, separated by a reference distance of 10 mm in the mold cavity. A second random distribution of 1-mm-diameter discs was added on plate edges, where DIC calculation is more "fragile" due to poorer constraints given by neighboring pixels when displacement field regularity is used as a regularization of the problem. These 1-mm-diameter discs were evaluated as minimal for a correct templating on injection molded plate surface.

2.3.2. Shrinkage measurement by profilometry technique

Specific 2 mm square engravings were also located in strategic locations (cavity entry, center of the part and near-end-of-fill region) to enable in-plane shrinkage measurements using a Dektak 150 surface profilometer from Veeco. As for regular grid of discs engraving, each pattern was separated from their neighbors by a reference distance of 10 mm both along the flow direction and transverse to it. The radius of the stylet used for the measurements was 1.5 µm. A Python script was used to detect the slots of each marker and then evaluate the distance between two markers in flow and transverse direction. Due to measurement errors caused by part warpage [5], profilometer measurements achieved on plates without packing pressure should be considered more cautiously.

2.3.3. Experimental bench for plate image capture

Digital Image Correlation requires images taken in strictly identical conditions (plate position, lighting and light contrast, camera optical axis and image resolution…). However, the mold image required a mirror symmetry before being compared to plate images. Then, a specific experimental bench was designed with a high geometrical quality. The bench was set on an optical quality marble to ensure a non-variable distance over time between camera lens and the plate at each image capture session (**Fig. 4**). The setup is composed of an adjustable camera support to set the optical axis in a normal direction to the plate surface, in order to minimize optical distortions for image correlation. On the other side of the bench, a frame is used to position and flatten the injected plates on 1-mm edges, using rails, avoiding position errors induced by out-of-plane deformation. The instrumentation was placed within a darkroom to ensure lighting reproducibility thanks to a LED ribbon having a low-angled lighting on plates to avoid surface reflections.



(a) (b)

Fig. 4. (a) 3D CAD view and (b) photography of the setup for image capture with removable mold cavity plate.

Images were taken in grey level with a NIKON D3200 and an AF-S DX NIKKOR 35 mm f/1.8G camera lens. The original images of 6016 x 4000 pixels are taken in jpeg format. Before fixing the plates on the instrumentation, chalk powder was applied on part surface to enhance optical contrast between the engravings and the rest of the part (**Fig. 5**).

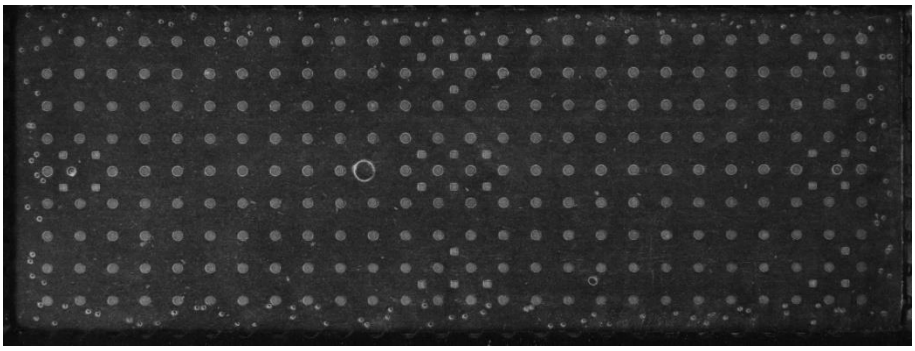


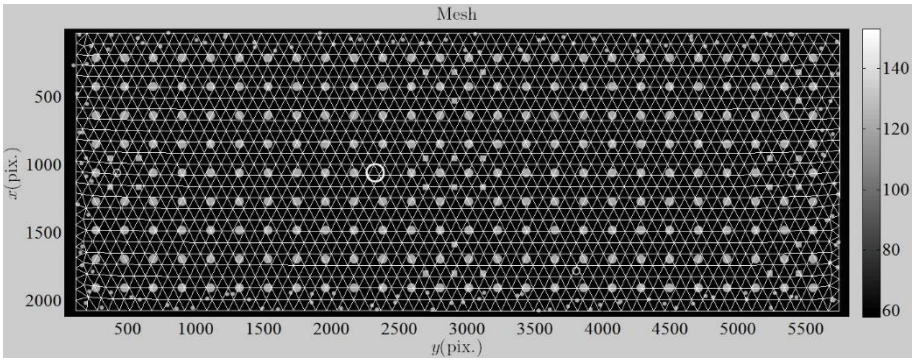
Fig. 5. Example of plate image with application of chalk powder.

2.3.4. DIC software: CORRELI

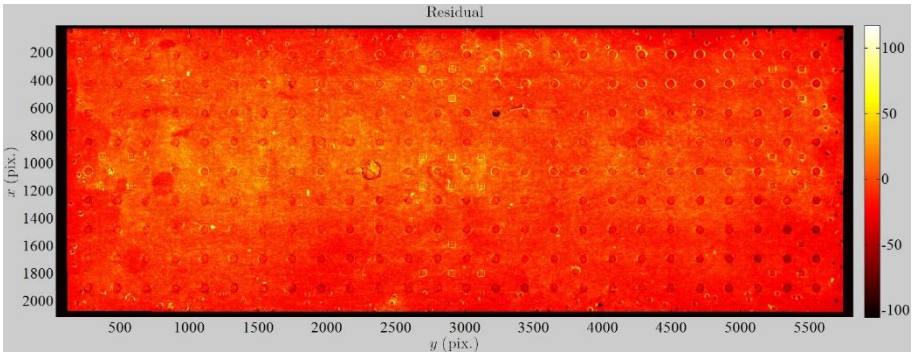
We used the CORRELI DIC research software developed at the LMT laboratory of ENS Paris-Saclay (France) and implemented in MATLAB™ [24]. The finite-element software estimates bi-dimensional displacement fields and uses an elastic equilibrium gap regularization. The aim of this procedure is to find the 2D mechanical transformation needed to register images of injected plates onto a reference geometry (mold cavity), based on grey levels from respective images. Subsequently, the full displacement field is obtained over the whole plate surface. The strain field is determined by numerical differentiation of the displacement field.

Digital Image Correlation is mostly used to achieve displacement field measurement during mechanical testing, where a speckle pattern follows the material movement. The principle is based on marks (patterns) matching in accordance with their similarity. The similarity measure is computed globally as a sum of grey level differences over all pixels. Let us emphasize that sub-pixel accuracy requires a grey level interpolation scheme from that of the neighboring pixels. Nevertheless, the DIC method suffers from some limitations. At first, inhomogeneous contrast and brightness differences between the two images to be registered may induce an unsuited measure of similarity. Very sharp contrasts may lead to sub-pixel interpolations that cannot be safely trusted. Moreover, on images, each pixel is affected by noise having several origins (photon, readout electronics, thermal…) leading

to displacement uncertainties. Pixels at the edges of the region of interest are also critical since information is more “fragile” in these locations than in the central part and can lead to convergence difficulties at image edges. Finally, the regularization strategy, which is used in the bulk, is much less reliable along edges.



(a)



(b)

Fig. 6. (a) Region of interest mesh on the generated mold image; (b) residual field at correlation calculation convergence for the reference plate. Mesh and residual scales are in pixels; X coordinates (vertical downward) and Y coordinates (horizontal rightward) are in pixels.

Regarding the use of CORRELI software, a region of interest was first defined on the reference image. This region was delimited to a surface of 5780 x 2110 pixels, i.e. 273.1 x 99.7 mm². Inside this region, a mesh area is selected onto which the displacement field is decomposed using bi-linear triangular finite-elements (T3 elements) (**Fig. 6**a). The mesh size is chosen to be small enough not to be limiting in terms of kinematics (here triangles have a typical edge length of 80 pixels for the reported results in the following). The mesh grid, defined on surface of 5630 x 2050 pixels and composed of 1860 nodes, is also used to enforce a smoothness of the displacement field based on regularization. An elastic equilibrium gap kernel was used in the following, which acts as a low-pass filter on the displacement field, below a chosen characteristic length scale that effectively sets the spatial resolution, when it is much larger than the element size. A maximum iteration number of 50 was chosen, together with a convergence criterion of $1.0E^{-6}$, as a norm of mean displacement correction between consecutive iterations. Sub-pixel grey level interpolation is chosen as linear or cubic. Finally, an overall brightness and contrast correction is performed over the entire image to provide the needed correspondence between mold and part grey levels. After convergence, the output is the displacement field for registering the two images, as well as the “residual field” (**Fig. 6**b) which is the final difference in grey levels after registration. The norm of this field is the quantity, which is minimized for registration, and the residual field shows what cannot be explained by a mere pixel translation and is a measure of the quality of the registration. Once all the parameters are defined, the correlation procedure is quite fast

compared to former techniques since it takes only about ten minutes for the calculation to converge with this image quality and to obtain in-plane shrinkages fields over the entire injected part.

2.3.5. Generation of a reference image for DIC technique

In the first steps of the study, a photography of the mold surface was used as a reference image. However, high light intensity variation on the metallic mold surface, parasitic reflection on the shiny surface of the mold generated highly inhomogeneous brightness and contrast variation along the surface (as well as a significant level of noise). Then, a mold image generated from CAD geometry was used for every correlation analysis (**Fig. 7**). The image was generated with a Python script and has a pixel size of 47.25 µm. Contrary to the mold image, the generated image does not have optical distortions induced by the camera, present no light reflection and has a perfect geometry, strictly corresponding to mold geometry, where engravings were machined with a positioning uncertainty lower than 0.01 mm. The measured deformation of the entire surface between the generated image and a mold image achieved by DIC has a standard deviation below 0.03%. This value is considered as the final uncertainty of our experimental setup.

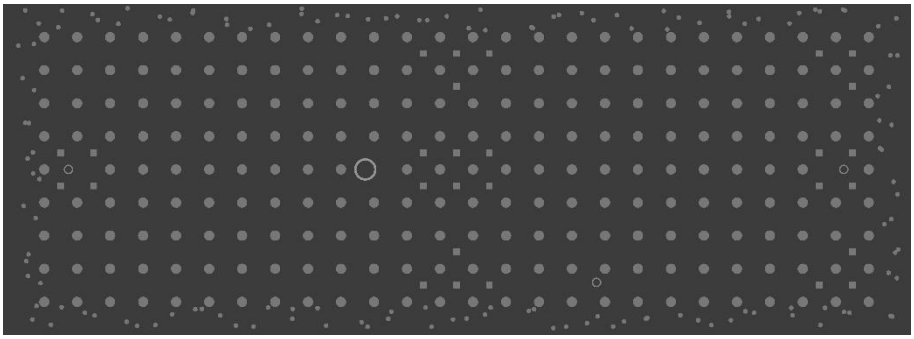


Fig. 7. Mold image generated from CAD geometry with a Python script.

To enhance the correlation convergence, specific grey levels were applied, corresponding to those identified on injected plate images with a mere affine correspondence of grey levels, but at this stage, the mold image is binary. A Gaussian filter was applied on the generated image to optimize the sub-pixel interpolation of grey level at each mark boundary (the only exploitable information for DIC) (**Fig. 8**).

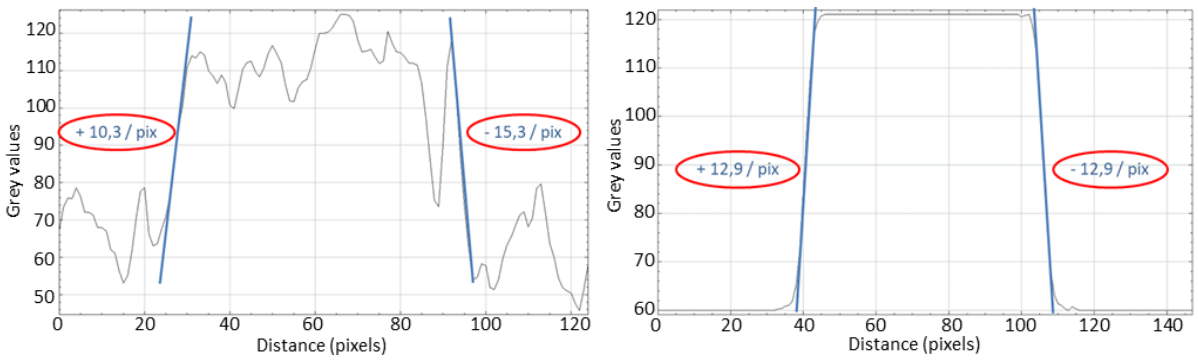
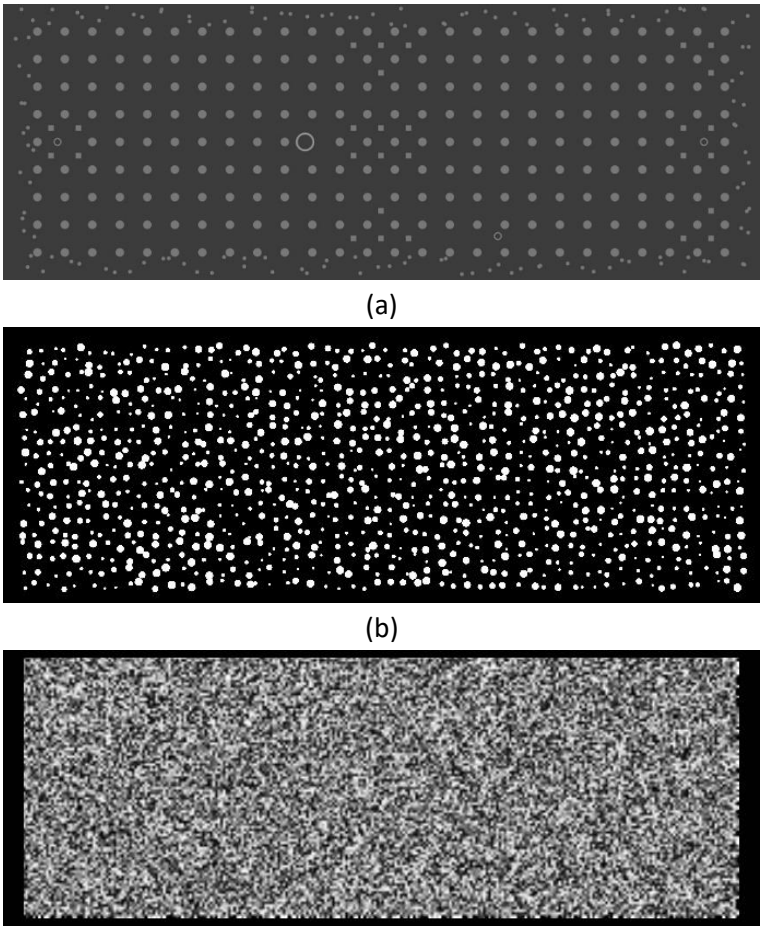


Fig. 8. Comparison of grey level variation at engraving transition between (a) an injected plate image and (b) the Gaussian filtered CAD image.

To test the sensitivity of the CORRELI software on the marking density, synthetic images were generated thanks to a Python script and compared with images having artificially imposed in-plane longitudinal and transverse shrinkages of 1%. The aim of this procedure is to evaluate the effect of an

increase in engravings density (**Fig. 9**b) and the effect of a speckle pattern (**Fig. 9**c) on the measurement dispersion of in-plane shrinkages.



(a)

(b)

(c)

Fig. 9. Generated images for sensitivity tests of DIC software with (a) engravings from mold cavity, (b) randomly dispersed circular engravings and (c) speckle pattern.

For the image with randomly dispersed circles, boxes of 100 x 100 pixels were defined, each containing one randomly located disk of diameter ranging from 10 to 33 pixels. Thus, the whole generated image is composed of 1064 disks, with a density of 3.9 cm^{-2}.

For the image with the speckle pattern, a random field of 275 x 100 pixels was first generated with a random grey level for each pixel. Thanks to a cubic spline interpolation (python function *interpolate.interp2d*), a 20 times finer pixel field was computed resulting in a 5500 x 2000 pixels image, shown in **Fig. 9**c, with spots of approximately 1 mm size.

Thus, three images presenting different marks density were compared:

- 1 cm^{-2} for the present mold image with additional random disks on the edges;
- 3.9 cm^{-2} for the image with randomly dispersed disks;
- about 100 cm^{-2} for the random speckle pattern.

3. Results and discussion

3.1. Preliminary study: marking sensitivity test for DIC

Three images of mold image generated by python scripts and presenting different marks density were created (§ 2.3.5), a copy of each of them was created by applying 1% shrinkages in both in-plane directions (i.e. flow and transverse). For the three image pairs, DIC analyzes were launched on CORRELI to evaluate the dispersion of strain measurements according to marks density.

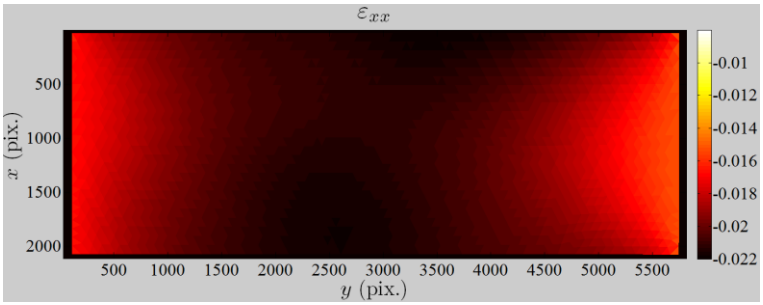
For the image created from the CAD geometry of the mold surface, in-plane shrinkages were determined with a standard deviation of 0.02% (200 microstrain) on the entire surface. For the image with randomly dispersed circles, these 1% in-plane shrinkages have a standard deviation of 0.006% (60 microstrain), more than three times less. Thus, multiplying by 4 the density of marking on the reference image, and increasing the mean of grey level gradient, made the shrinkage dispersion reduced by the same order of magnitude. Lastly, the effect of speckle pattern, as often used for DIC analyzes, provided, as expected, the most consistent results with a standard deviation for shrinkage measurements of only 0.0001% (1 microstrain), showing that refining the density of marking has a roughly linear influence on the precision of in-plane shrinkages measurement. Such an influence of speckle size (i.e. marking density) on displacement measurement resolution has already been observed [25] and has to be cautiously considered with respect to pixel size in order not to induce a poor pixel sampling of the grey level distribution.

To conclude on this preliminary study, the pattern and density of marking on the mold cavity is sufficient to measure part in-plane shrinkages, with a standard deviation of 0.02%. However, it may be emphasized that the addition of small engravings on mold cavity edges helped the DIC code to provide trustworthy results in these areas. Indeed, the standard deviation for edges is 1.3 higher than the one for the rest of the surface for the image surface with randomly dispersed circles. For the generated mold image, an increase in standard deviation by a factor of only 1.2 is due to the addition of the small engravings on mold edges.

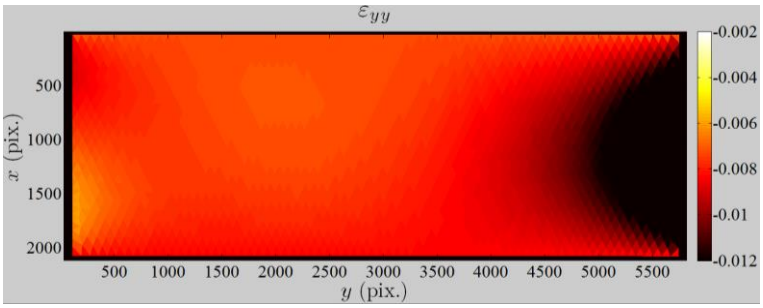
3.2. Shrinkage field measurement with DIC methodology

3.2.1. Reference case: the simple plate without packing pressure

The reference case of the study consists of a simple plate injected with a fan gate at a constant ram speed of 30 mm/s without packing pressure. From **Fig. 10**a, transverse shrinkage can be seen to reach values higher than 2% in the central part of the plate. Left and right plate ends show a smaller shrinkage, ranging between 1.6 and 1.7%, which is imputable to geometrical constraints at cavity corners and to a more extensional flow in these areas. In the flow direction, shrinkage values range from 0.7 to 0.8%, inducing an anisotropic shrinkage ratio ranging from 2.5 to 3. The effect of flow-oriented fibers can be clearly observed. This ratio remains in a similar value range for all other injection conditions tested in the present study and is in agreement with thermal conduction coefficient measurements achieved in both flow and transverse directions on the bio-composite in a former study [23].



(a)



(b)

Fig. 10. In-plane shrinkages field in (a) transverse direction and (b) flow direction. Shrinkage value scales are dimensionless, X coordinates (vertical downward) and Y coordinates (horizontal rightward) are in pixels.

On longitudinal shrinkage field (**Fig. 10**b), a highly shrunk area at cavity entry is visible, showing values exceeding 1.2%, revealing an unexpected increase in shrinkage of a factor of 1.5 as compared to most of the part. This highly shrunk area illustrated on **Fig. 10**b has a longitudinal extent of 40 mm. It is the part of the cavity mainly filled with the polymer, which entered the cavity last, thus the warmest area. At the end of filling, the surrounding lateral edges and gate are solidifying quicker than this area. This later solidification in the inner area may result in more strain at the end of part cooling in the longitudinal direction. In addition to this phenomenon, a molten material back-flow may occur due to the delay between the injection ram stop and the valve gate closing at switchover.

We can notice a good agreement between the DIC results and the profilometry measurements (**Fig. 11**). These results illustrate the benefit of measuring full-field shrinkages of injection molded polymer plates instead of performing local measurements, as for profilometry, where the high shrinkage area at cavity entry is not well captured. Moreover, it should be noted that some discrepancies exist due to higher warpage, large off-plane deformations impact in-plane measurement by profilometry. Besides, the lack of a subsequent packing pressure and an early part/mold detachment at cooling lead to less pronounced engravings (**Fig. 3**).

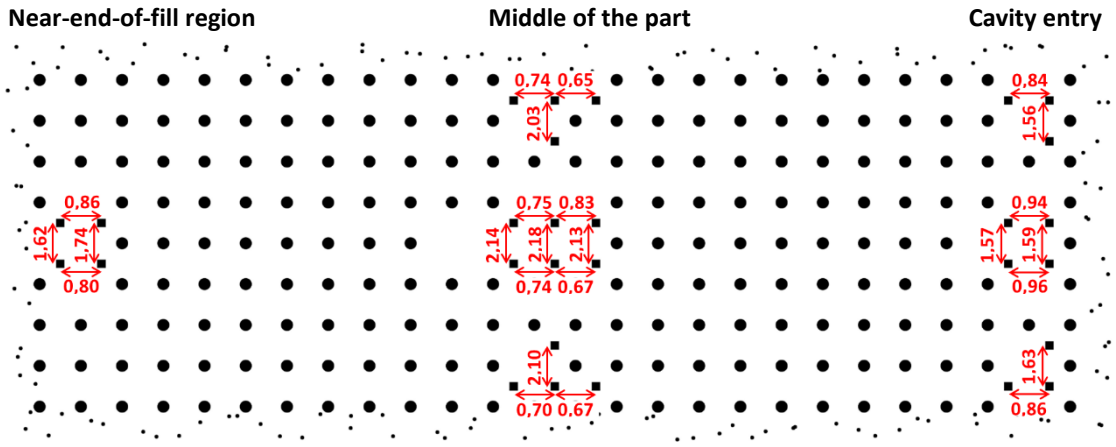


Fig. 11. Longitudinal and transverse shrinkage measurements (in %) on biocomposite parts injected at 30 mm/s without packing pressure.

In transverse direction, the trend observed in the DIC results is also found by profilometry, i.e. a maximum transverse shrinkage in the middle of the part with values exceeding 2%.

3.2.2. Effect of injection gate type

Using a tab gate instead of a fan gate decreases the anisotropy of in-plane shrinkages with mainly a decrease in transverse shrinkage (**Fig. 12**). Indeed, without packing pressure, a high longitudinal shrinkage, exceeding 1.2%, is also visible at cavity entry due to the surrounding geometrical constraints with mold walls and injection gate. Moreover, the area size affected by high longitudinal shrinkage is still extended compared to the reference case, due to the extensional flow, which tends to homogenize in-plane shrinkages.

This strong spatial effect of gate can be evidenced experimentally only by such a full-field measurement.

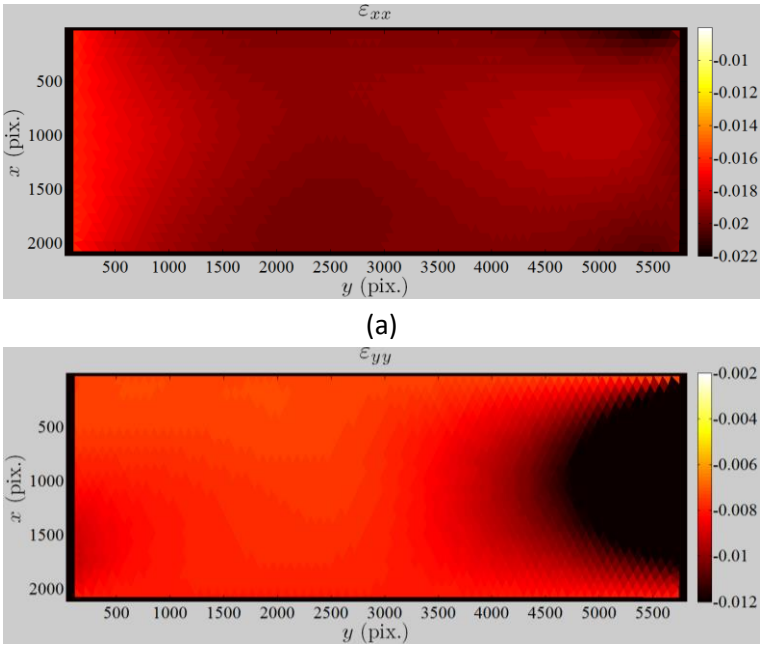


Fig. 12. In-plane shrinkage field in (a) transverse and (b) flow direction for a plate injected with a tab gate.

3.2.3. *Effect of ram speed*

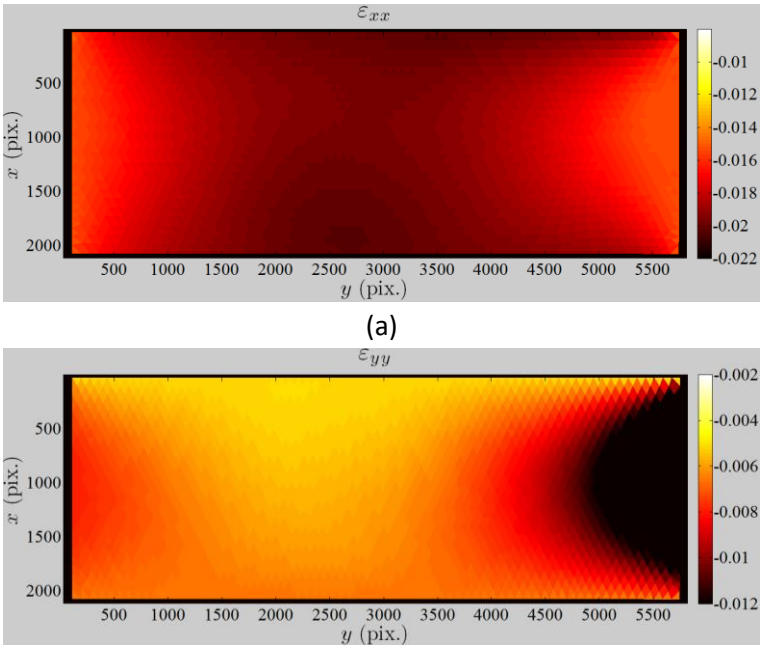


Fig. 13. In-plane shrinkage field in (a) transverse and (b) flow direction for a ram speed of 100 mm/s.

The increase in injection velocity from 30 to 100 mm/s has a limited effect on in-plane shrinkages (**Fig. 13**). However, they are paradoxically lower for the highest velocity. Typically, at higher injection velocities, the thickness of the solidified layer during filling is decreased since less time is let to the polymer to solidify at mold interface. Thus, it is expected to lead to higher in-plane shrinkages. This trend is not observed between **Fig. 10** and **Fig. 13** and a more consequent inertia effect of the injection screw at higher velocities may be suspected.

3.2.4. *Effect of geometrical constraint*

Plates with added peripheral ribs shows lower in-plane shrinkages compared to the simple plate configuration, confirming that stress relaxation occurred during cooling in the mold with a small decrease in thickness. Nevertheless, the thickness variation is too small to precisely calculate a shrinkage in thickness direction and then a volumetric shrinkage that should not vary. In the transverse direction, shrinkage is more homogeneous than that of the simple plate configuration, with a decrease in shrinkage values by 0.5 % in the center of the part (**Fig. 14**a). At cavity entry, a higher shrinkage gradient can be noticed on the periphery of the plates due to the ribs.

In the longitudinal direction (**Fig. 14**b), shrinkage is reduced by 0.2 % as compared to the reference case at the exception of the highly shrunk area. This area at cavity entry is still visible without a post-filling phase but is affected by the peripheral ribs, with a smaller extent of 28 mm.

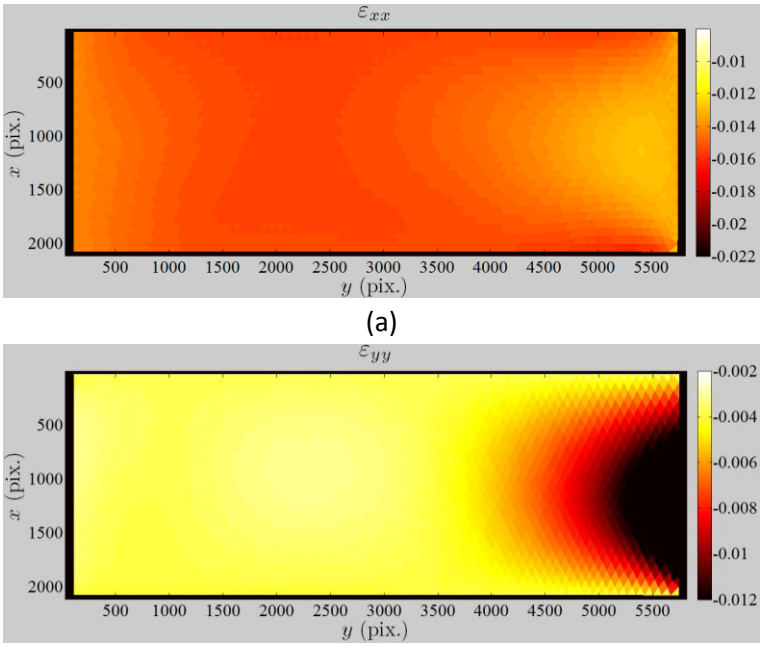


Fig. 14. In-plane shrinkages field in (a) transverse direction and (b) flow direction for a plate injected with peripherical ribs.

3.2.5. Effect of packing pressure on shrinkage anisotropy

The shrinkage fields of two packing pressure levels were studied: 30 (**Fig. 15**a, b) and 40 MPa (**Fig. 15**a', b') applied at the nozzle during 10 s. The first visible effect of packing pressure is the decrease in longitudinal shrinkage level for 30 MPa with shrinkage values ranging from 0.5 to 0.6%, and shrinkage values ranging from 0.4 to 0.5% for 40 MPa. Besides, the area with high shrinkage at cavity entry, observed in **Fig. 10**b for the reference case, tends to disappear and is even inexistent for a pressure of 40 MPa (**Fig. 15**b'). The packing pressure compensates material volumetric shrinkage, especially at the cavity entry.

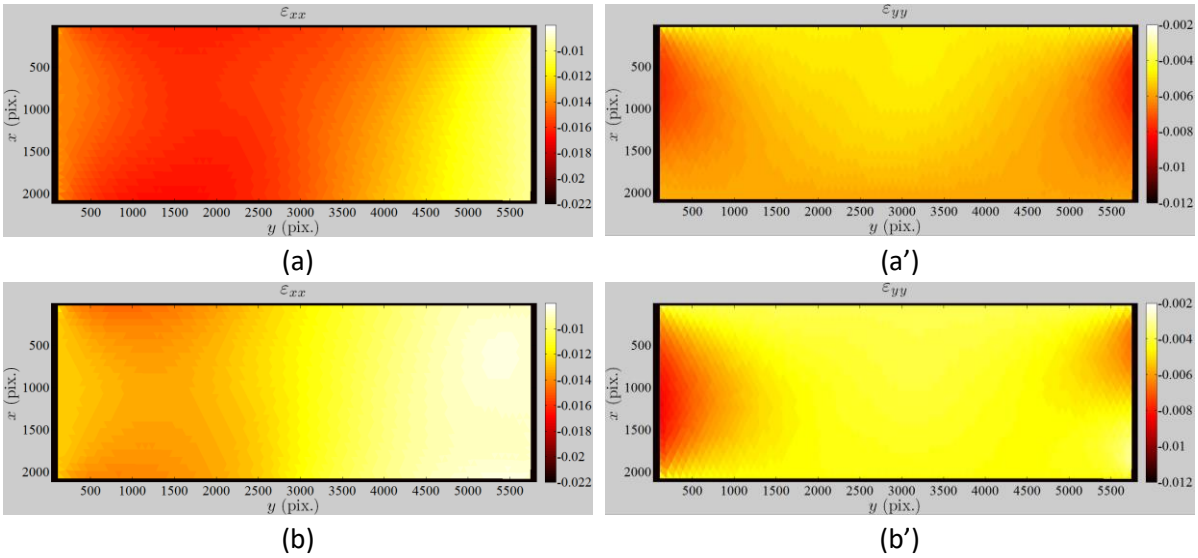


Fig. 15. (a, b) and (a',b'): transverse (left column) and along flow (right column) shrinkage field for packing phase of respectively 30 MPa (top row) and 40 MPa (bottom row).

As in the reference case without packing pressure (**Fig. 10**a), an area with highest transverse shrinkage is visible for both cases with packing pressure. However, the position of this area tends to move

towards near-end-of-fill as the packing pressure increases. This shift of shrinkage position illustrates the effect of packing pressure which is stronger near the injection gate where a large amount of polymer is still at molten state at the end of cavity filling.

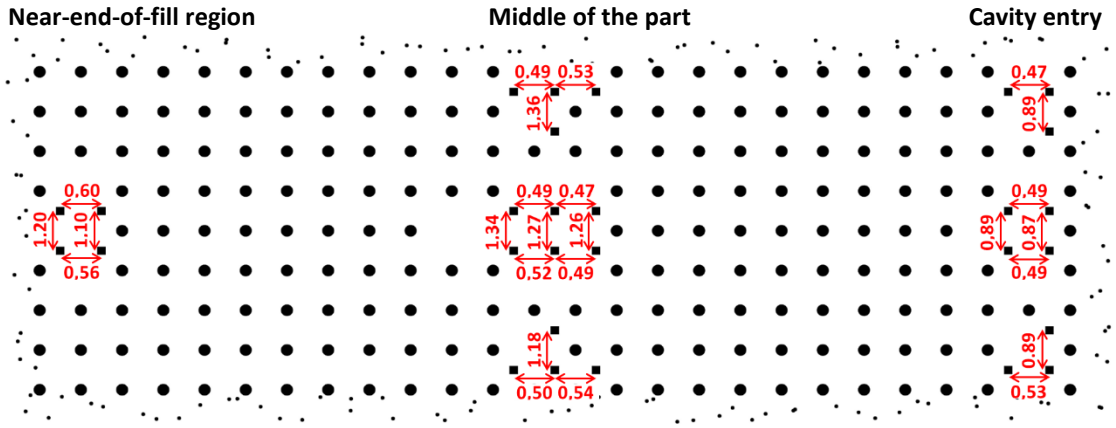


Fig. 16. Longitudinal and transverse shrinkage measurements (in %) on biocomposite parts injected at 30 mm/s with packing pressure.

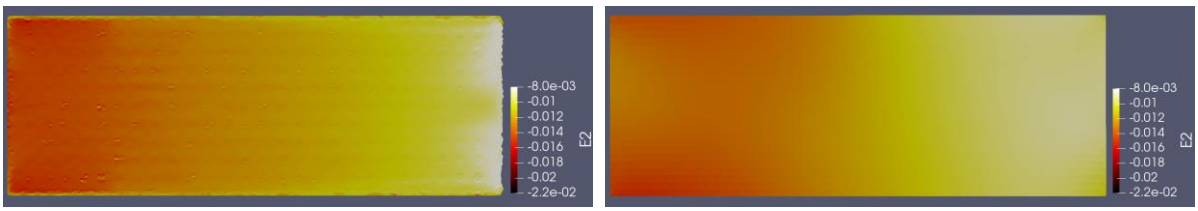
The profilometry measurements again confirm the in-plane shrinkages levels (**Fig. 16**) comparable to those calculated by DIC.

3.3. A procedure to compare DIC experimental measurements with simulation results

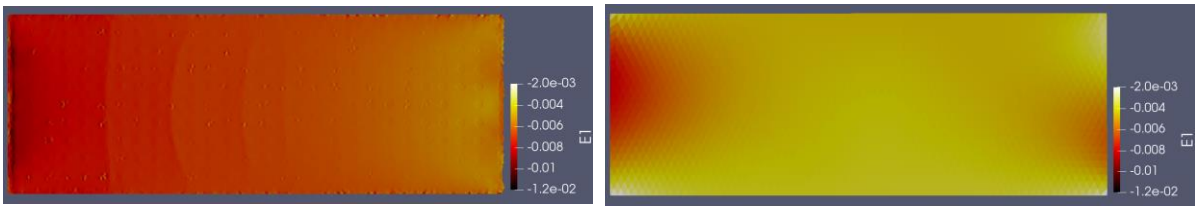
Developing a methodology to accurately measure in-plane shrinkage field allows the process simulation to be validated against experimental measurements.

Some simulations were performed on the commercial simulation code Autodesk Moldflow Insight 2019. The warpage analysis which constitutes the last step of simulation provides the computed full-field strain of an injection molded polymer plate in specific conditions (**Fig. 17**a and b). With the methodology developed above and the use of the open-source platform ParaView, we can confront these simulation results to the measured full-field shrinkages for the same injection conditions (**Fig. 17**a' and b'). For this example of process conditions (simple plate injected at 30 mm/s with the tab gate and a packing pressure of 40 MPa), we can notice that shrinkage field in transverse direction is very well predicted by the simulation code (**Fig. 17**a). This is however to be contrasted with the flow direction, where simulated shrinkage is largely overestimated (**Fig. 17**b), twice as large as the measured one.

The observed gap can be explained by numerous reasons, such as a poor prediction of fiber orientation [23], no stress relaxation being taken into account during cooling or a too simple 'no-flow' condition depending only on temperature. The present DIC approach gives the opportunity to finely identify the material behavior or characterization so that simulated and measured in-plane shrinkage fields coincide at best.



(a) (a')



(b) (b')

Fig. 17. (a, a') and (b, b'): Simulated (left column) and measured (right column) shrinkage fields comparison for the injection molded simple plate with tab gate and a packing pressure of 40 MPa for respectively transverse (top row) and flow (bottom row) directions.

4. Conclusion

Correct prediction of shrinkage and deformation of injection-molded parts still remains a first-rate technical and scientific challenge, considering the high cost of processing tools. This is even more true as new composite materials are appearing on the market. Such is the case for instance for newly developed polymers reinforced with natural fibers, whose fine characterization is more complex. For this reason, a new methodology based on Digital Image Correlation (DIC) has been proposed to measure full-field in-plane shrinkage on injection molded plates and to directly offer the possibility to compare simulations and measurements.

The proposed method is based on the registration of a mold surface and a molded plate by DIC. The use of DIC requires small marks or engravings to be machined on the metallic mold surface in order to modify the roughness of the surface, and therefore the local brightness, contrast and grey level on images of the plates. Electrical Discharge Machining (EDM) is a very well-suited process to introduce these marks; their depth can be less than 50µm and a Charmilles 30 roughness works quite well if the metallic mold surface is initially finely grinded, even with low packing pressure. Small-engraved disks are convenient for EDM, their surface should be large enough to create significant local contrast, a diameter of 1mm was shown to be a minimum for the size of the analyzed surface. The chosen engraving density and pattern allow for in-plane shrinkage measurements with a sufficient strain measurement uncertainty (standard deviation of 0.03%). This uncertainty was shown to vary roughly linearly with the marking density. However, it was highly beneficial to increase the marking density along the edges to mitigate the lack of kinematic constraints for DIC along boundaries. Last, the good geometrical quality of the bench for image capture should be considered carefully.

The DIC methodology presents a fast and robust approach for measuring full-field shrinkage on large rectangular injected parts in less than 10 min for the numerical treatment with CORRELI DIC software. It showed enough sensitive to distinguish quantitatively in-plane shrinkages between two close injection conditions like packing pressures of 30 MPa and 40 MPa. The spatial effect of added geometrical constraints on plates, which prevents (or not) the plate slippage during the cooling in the mold, i.e. the stress relaxation, were very clearly revealed and quantified. Arguments could be proposed to explain the paradoxical effect of injection velocity and the persistence of the tab gate effect is clearly evidenced.

This in-plane shrinkage measurement methodology is expected to be extensively used to improve the prediction of part shrinkage and warpage. It allows comparing quite easily full-field in-plane shrinkage measurements and their numerical simulation, then the identification of the physical characterization of a material, of its thermomechanical behavior or of the nature of boundary conditions can be performed much more precisely and trustfully. Finally, through the validated digital twin of the injection process, optimization of molding for the existing and even more so for new materials is offering very appealing perspectives.

CRediT authorship contribution statement

Antoine Dupuis: Conceptualization, methodology, software, validation, formal analysis, investigation, data curation, writing – original draft, writing – review and editing, visualization. **Jean-Jacques Pesce:** Methodology, validation, resources, supervision, project administration, funding acquisition. **Jean-Baptiste Marijon:** Software, investigation, data curation. **Stéphane Roux:** Software, validation, writing – review and editing. **Gilles Régnier:** Conceptualization, methodology, validation, formal analysis, writing – review and editing, visualization, supervision, project administration, funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the *Association Nationale Recherche Technologie* (ANRT), France, based on the decision number 2017/1103 and Faurecia company for funding this research work.

References

[1] P.K. Kennedy, Practical and scientific aspects of injection molding simulation, PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2008.

[2] W.C. Bushko, V.K. Stokes, Solidification of thermoviscoelastic melts. Part II: Effects of processing conditions on shrinkage and residual stresses, Polym. Eng. Sci. 35 (1995) 365–383. https://doi.org/10.1002/pen.760350410.

[3] F.D. Santis, R. Pantani, V. Speranza, G. Titomanlio, Analysis of Shrinkage Development of a Semicrystalline Polymer during Injection Molding, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 2469–2476. https://doi.org/10.1021/ie901316p.

[4] K.M.B. Jansen, D.J. Van Dijk, M.H. Husselman, Effect of processing conditions on shrinkage in injection molding, Polym. Eng. Sci. 38 (1998) 838–846. https://doi.org/10.1002/pen.10249.

[5] J. Pomerleau, B. Sanschagrin, Injection molding shrinkage of PP: Experimental progress, Polym. Eng. Sci. 46 (2006) 1275–1283. https://doi.org/10.1002/pen.20595.

[6] D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron, J.F. Luye, G. Regnier, Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part II: Influence of mold deflection on pressure history and shrinkage, Polym. Eng. Sci. 40 (2000) 1692–1700. https://doi.org/10.1002/pen.11301.

[7] V. Leo, Ch. Cuvelliez, The effect of the packing parameters, gate geometry, and mold elasticity on the final dimensions of a molded part, Polym. Eng. Sci. 36 (1996) 1961–1971. https://doi.org/10.1002/pen.10592.

[8] D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron, J.F. Luye, G. Regnier, Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part I: Influence of a non-perfect thermal contact, Polym. Eng. Sci. 40 (2000) 1682–1691. https://doi.org/10.1002/pen.11300.

[9] A. Kmetty, T. Tabi, J.G. Kovacs, T. Barany, Development and characterisation of injection moulded, all-polypropylene composites, Express Polym. Lett. 7 (2013) 134–145. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.13.

[10] G. Régnier, J.P. Trotignon, Local Orthotropic Shrinkage Determination in Injected Moulded Polymer Plates, Polym. Test. 12. 12 (1992) 383–392.

[11] K.M.B. Jansen, Measurement and Prediction of Anisotropy in Injection Moulded PP Products, Int. Polym. Process. 13 (1998) 309–317. https://doi.org/10.3139/217.980309.

[12] V. Speranza, U. Vietri, R. Pantani, Monitoring of Injection Moulding of Thermoplastics: Adopting Pressure Transducers to Estimate the Solidification History and the Shrinkage of Moulded Parts, Stroj. Vestn. – J. Mech. Eng. 59 (2013) 677–682. https://doi.org/10.5545/sv-jme.2013.1000.

[13] D. Masato, J. Rathore, M. Sorgato, S. Carmignato, G. Lucchetta, Analysis of the shrinkage of injection-molded fiber-reinforced thin-wall parts, Mater. Des. 132 (2017) 496–504. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.032.

[14] M. Sutton, W. Wolters, W. Peters, W. Ranson, S. McNeill, Determination of displacements using an improved digital correlation method, Image Vis. Comput. 1 (1983) 133–139. https://doi.org/10.1016/0262-8856(83)90064-1.

[15] L. Chevalier, S. Calloch, F. Hild, Y. Marco, Digital image correlation used to analyze the multiaxial behavior of rubber-like materials, Eur. J. Mech. - ASolids. 20 (2001) 169–187. https://doi.org/10.1016/S0997-7538(00)01135-9.

[16] F. Hild, B. Raka, M. Baudequin, S. Roux, F. Cantelaube, Multiscale displacement field measurements of compressed mineral-wool samples by digital image correlation, Appl. Opt. 41 (2002) 6815. https://doi.org/10.1364/AO.41.006815.

[17] J. Neggers, J.P.M. Hoefnagels, M.G.D. Geers, F. Hild, S. Roux, Time-resolved integrated digital image correlation: TIME-RESOLVED INTEGRATED DIGITAL IMAGE CORRELATION, Int. J. Numer. Methods Eng. 103 (2015) 157–182. https://doi.org/10.1002/nme.4882.

[18] F. Hild, S. Roux, Digital Image Correlation: from Displacement Measurement to Identification of Elastic Properties - a Review, Strain. 42 (2006) 69–80. https://doi.org/10.1111/j.1475-1305.2006.00258.x.

[19] S.F. Chuang, T.Y. Chen, C.H. Chang, Application of Digital Image Correlation Method to Study Dental Composite Shrinkage, Strain. 44 (2008) 231–238. https://doi.org/10.1111/j.1475-1305.2007.00403.x.

[20] O.G. Kravchenko, S.G. Kravchenko, A. Casares, R.B. Pipes, Digital image correlation measurement of resin chemical and thermal shrinkage after gelation, J. Mater. Sci. 50 (2015) 5244–5252. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9072-3.

[21] X. Sun, D. Zeng, P. Tibbenham, X. Su, H. Kang, A new characterizing method for warpage measurement of injection-molded thermoplastics, Polym. Test. 76 (2019) 320–325. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.03.024.

[22] Y. Yang, B. Yang, S. Zhu, X. Chen, Online quality optimization of the injection molding process via digital image processing and model-free optimization, J. Mater. Process. Technol. 226 (2015) 85–98. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.07.001.

[23] A. Dupuis, J.-J. Pesce, P. Ferreira, G. Régnier, Fiber Orientation and Concentration in an Injection-Molded Ethylene-Propylene Copolymer Reinforced by Hemp, Polymers. 12 (2020) 2771. https://doi.org/10.3390/polym12122771.

[24] F. Hild, S. Roux, Digital Image Correlation, *in* "Optical Methods for Solid Mechanics: A Full-Field approach", P.Rastogi and E. Hack eds., Chap. 5, Wiley-VCH, Weinheim, 2012: pp. 183–228.

[25] M. Bornert, F. Brémand, P. Doumalin, J.-C. Dupré, M. Fazzini, M. Grédiac, F. Hild, S. Mistou, J. Molimard, J.-J. Orteu, L. Robert, Y. Surrel, P. Vacher, B. Wattrisse, Assessment of Digital Image Correlation Measurement Errors: Methodology and Results, Exp. Mech. 49 (2009) 353–370. https://doi.org/10.1007/s11340-008-9204-7.

5.2 Etude complémentaire

Par l'intermédiaire d'un dispositif de marquage réparti sur l'ensemble de l'empreinte moule et d'une technique de corrélation d'images, l'étude développe une méthodologie permettant d'obtenir le champ de retraits sur l'ensemble d'une plaque injectée. Dans l'état actuel, les gravures disposées, sous forme de disques de diamètres 3 mm et 1 mm, permettent la prédiction des retraits dans le plan avec un écart-type de 0,03%. Cette précision reste tout à fait acceptable en raison de l'anisotropie locale et de l'hétérogénéité des retraits induites par le procédé de moulage par injection. Cette précision peut cependant encore être améliorée en densifiant le réseau de marquage sur l'empreinte moule, avec une disposition aléatoire.

Par la conception d'un moule instrumenté spécifique de géométrie simple, l'objectif de cette thèse est de pouvoir établir un dialogue entre la simulation du procédé et des mesures orthotropes de retraits, tout en discutant la modélisation de la physique des différents phénomènes et du comportement mécanique. Il reste ainsi à discuter des résultats issus de la simulation numérique et d'identifier les améliorations permises par l'apport d'une caractérisation expérimentale plus fine sur le matériau d'étude.

5.2.1 Simulation thermique du moule

L'ensemble des caractéristiques thermo-physiques du matériau ont été évoqué précédemment dans ce manuscrit. Néanmoins, l'aspect thermique du moule d'injection, qui dépend de la conception du système de refroidissement, n'a pas été discuté jusqu'à maintenant. Cette partie s'attache donc à développer cet aspect, tout en faisant le lien avec la simulation thermique du procédé avec le code de calcul Autodesk Moldflow Insight 2019. Pour rappel, une analyse complète de l'injection d'un composant sur le code se divise en quatre phases consécutives de calcul : refroidissement, remplissage moule, compactage et gauchissement. Le calcul de la thermique fournit une cartographie de la température de paroi de l'empreinte qui devient une entrée pour le deuxième calcul de remplissage-compactage.

5.2.1.1 Construction de la maquette et paramètres du calcul thermique

Tout d'abord, il est essentiel de rappeler que le moule est équipé d'un bloc chaud et d'une busette à obturateur pilotée hydrauliquement afin d'obtenir un bon contrôle du procédé d'injection, notamment en termes de quantité de matière injectée et de température matière, et d'observer l'effet du post-remplissage sur les retraits. La construction de la maquette complète a été effectuée sur le logiciel CAO CATIA V5 de Dassault Système. Cette maquette a ensuite été maillée sur le logiciel Moldflow et comporte un total de 806464 éléments tétraèdres 3D pour le moule d'injection, la pièce à injecter et l'embout de buse. Les canaux de refroidissement et les canaux du bloc chaud et de la busette sont eux modélisés en éléments de poutre 2D (**Figure 5.1**). Au sein du moule et de la plaque injectée, les positions des capteurs de pression/température et de flux thermique ont été reprises. Le point d'injection se situe en entrée de bloc chaud, sur un élément 2D. Pour simuler les conditions de moulage sans post remplissage (buse fermée pendant le refroidissement), l'attribut du dernier élément du maillage de la busette est du type « Valve-Gate ».

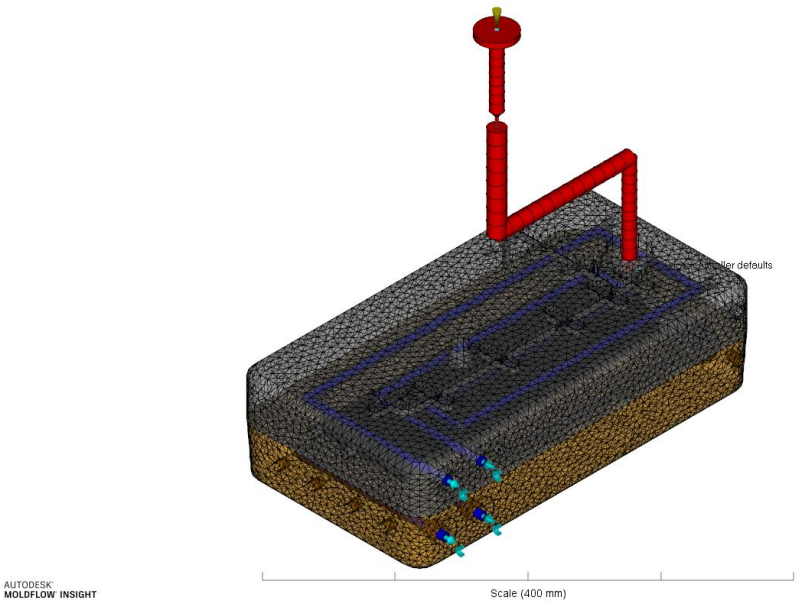


Figure 5.1 Maquette du moule d'injection utilisée pour l'étude sur Moldflow

Dans cette partie, nous allons principalement nous intéresser au calcul de la thermique du moule, et plus particulièrement en embout de buse. Des études préliminaires nous ont montré l'importance d'établir une bonne correspondance avec les dimensions réelles du moule, que cela soit les dimensions des canaux, leur espacement et les distances canal-empreinte. Le **Tableau 5.1** résume les différentes valeurs utilisées pour les calculs de thermique. A noter que la surface externe du moule située à proximité du bloc chaud est considérée comme isolée, d'où l'imposition d'un coefficient de transfert thermique externe très faible.

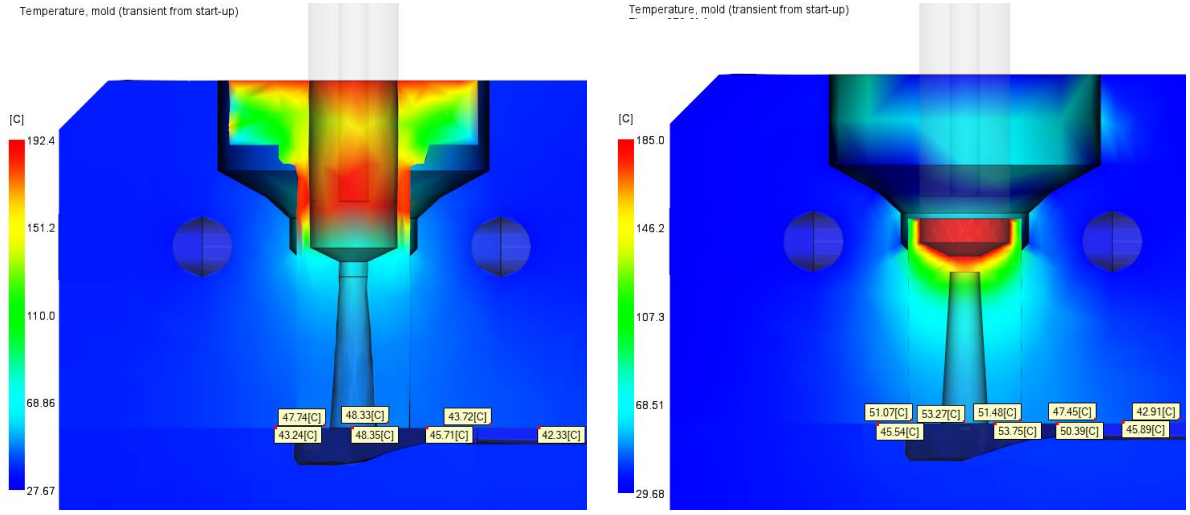
Tableau 5.1 Entrées utilisées pour le calcul de la thermique du moule

Caractéristiques thermiques de l'acier du moule	λ = 36 W/m/°C, C_p = 460 J/kg/°C, ρ = 7650 kg/m^3
Débit du fluide (mesuré à la sortie de la pompe du régulateur)	20 l/min
Température du fluide (mesurée dans le réservoir du régulateur)	33°C
Conductance plan de joint	30000 W/m²/°C
Conductance bloc chaud / moule	1000 W/m²/°C

5.2.1.2 Etude de la modélisation thermique en embout de buse

Afin de simuler convenablement le gradient thermique existant en embout de buse, des ajustements ont été nécessaires. En effet, la chauffe du moule par les canaux chauds était initialement très sous-estimée (**Figure 5.2**a), ce qui entrainait des températures matière très sous-estimées au niveau de l'entrée au seuil d'injection. Le problème était que le solveur en refroidissement du code Moldflow cherchait les interfaces de contact avec le maillage. Sur la **Figure 5.2**a, le moule et la buse n'étant pas en contact, le solveur accepte une certaine tolérance pour faire correspondre des surfaces incurvées maillées à différentes tailles d'éléments. Cette tolérance dépend de la taille des éléments en surface, qui possèdent côté bloc moule une taille de 8 mm. Par conséquent, malgré un espacement de 1,5 mm entre le moule et l'embout de buse, une correspondance a été trouvée avec d'autres éléments et explique ce refroidissement imprévu de l'embout de buse, dont la température était fixée à 185°C.

Par ailleurs, la densification du maillage côté moule permet d'éviter le lien thermique avec le bloc chaud. La température en embout de buse reste néanmoins sous-estimée du fait d'un refroidissement trop rapide.



(a) (b)

Figure 5.2 Température moule issue de la modélisation Moldflow (a) avant correction de l'embout de buse, puis (b) après correction

Pour corriger le problème, il a été décidé d'ajuster les coefficients d'échanges thermiques externes de chaque élément du bloc moule et d'ajouter un élément chauffant, sous forme de rondelle, à une température fixe de 185°C en sortie de busette (**Figure 5.2**b). La géométrie complète de l'embout de buse n'a finalement pas été prise en compte dans la simulation thermique. Les résultats montrent une augmentation de la température au niveau du seuil d'injection par rapport au cas initial. Ces températures sont en adéquation avec les températures mesurées expérimentalement par une caméra thermique FLIR SC4000 après stabilisation thermique du moule et à l'issue de l'éjection de la pièce (**Figure 5.3**).

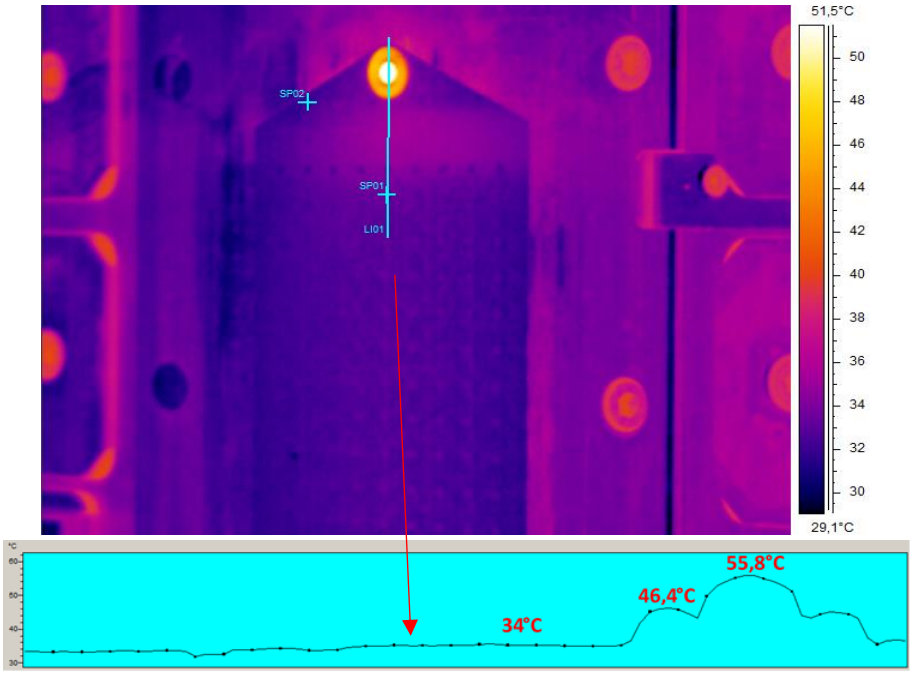


Figure 5.3 Mesure par caméra thermique de la température en surface du moule à l'éjection de la pièce

5.2.1.3 Comparaison des résultats en température avec les capteurs moule

Afin de pouvoir recaler les simulations avec des mesures physiques in situ pendant l'opération de moulage, le moule d'injection est instrumenté en pression, température de surface et flux de chaleur, cette dernière mesure permettant d'identifier les coefficients d'échange thermique et d'analyser la cohérence de la simulation. On se propose dans cette partie d'étudier l'évolution des grandeurs thermiques au cours d'un cycle d'injection et de les confronter aux résultats de simulation Moldflow.

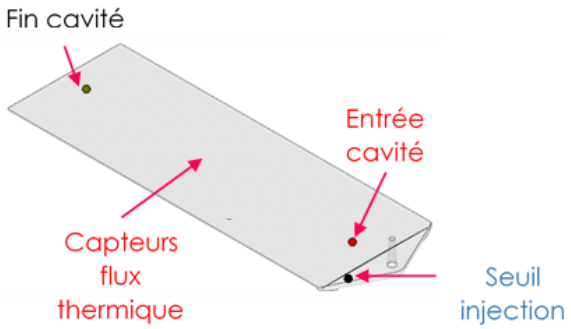


Figure 5.4 Positions des capteurs de pression/température et de flux thermique par rapport à la géométrie de plaque injectée

Pour la température de surface, trois zones de mesure ont été définies (**Figure 5.4**). L'objectif est de pouvoir évaluer la température matière au contact de chaque capteur et le refroidissement du front de matière le long de l'écoulement, avec une distance de 235 mm entre le capteur en entrée et le capteur en fin de cavité. Ces données permettent ensuite d'optimiser la modélisation thermique du moule, phase indispensable au déroulement de la seconde analyse du remplissage/compactage. Pour accéder à des résultats de thermique précis, l'analyse Moldflow doit être lancée en « analyse de l'écoulement à chaque itération ». Ce mode de calcul permet de résoudre la température du matériau fondu plutôt que de supposer que la totalité de la cavité est à la température du fondu, dans notre cas 185°C, en effectuant une simulation d'écoulement avec les entrées de température de refroidissement. Du fait des temps de calcul extrêmement longs induits par ce mode de calcul, les autres analyses développées dans la suite de ce chapitre ont été réalisées par le solveur de conduction, qui fixe la température du matériau fondu dans l'ensemble de la cavité à l'instant initial pour l'analyse du refroidissement, avant de résoudre les équations de la thermique.

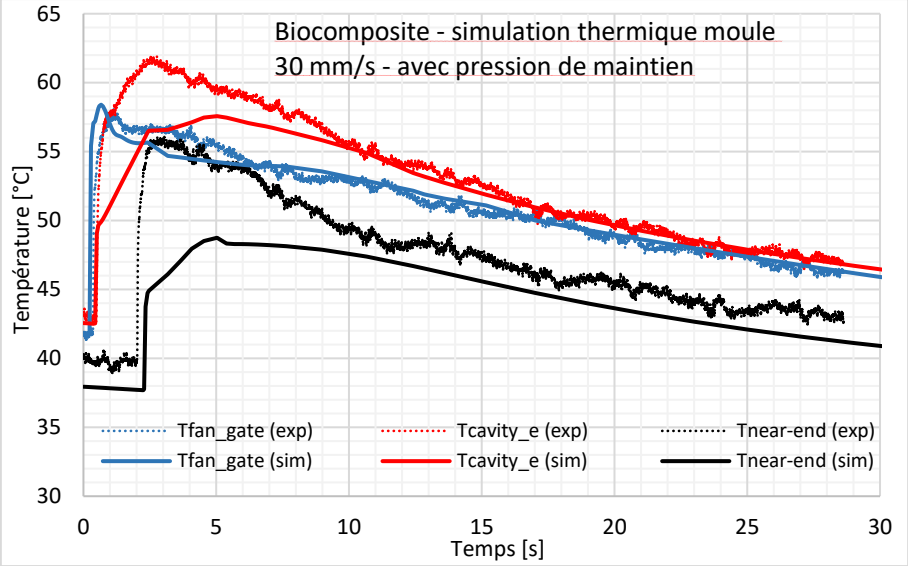


Figure 5.5 Données en température issues de la simulation Moldflow pour comparaison avec les valeurs expérimentales

Sur la **Figure 5.5**, nous constatons qu'en toute position les températures dans le moule sont bien modélisées au cours du cycle d'injection. Néanmoins, une sous-estimation de la température de surface existe lors du contact de la matière avec le nœud du capteur, qui tend à s'accroitre avec la distance au seuil d'injection : pas d'écart au seuil ; 5°C en entrée de cavité et 8,5°C en fin de cavité. Ces écarts expérimental/numérique sont cependant réduits, puis disparaissent lors de la phase de refroidissement. Il pourrait donc s'agir d'une surestimation des échanges thermiques lors de la phase de remplissage et du contact moule/polymère par le code de simulation. La comparaison des données en flux thermique pourrait illustrer ces écarts.

Du fait des différents états de surface dans le moule, des déformations de la pièce et du retrait, les résistances thermiques de contact (RTC) ne sont homogènes ni dans le temps, ni dans l'espace. Pour cela, la société Autodesk® considère pour son code de simulation Moldflow trois étapes du cycle d'injection : remplissage, compactage et décollement entre le polymère et le moule, présentant trois résistances de contact différentes mais restant constantes au cours de chacune de ces étapes. Les valeurs renseignées sont issues des résultats des travaux de *Le Bot* (1998) sur un polypropylène (**Tableau 5.2**). Plus les conditions de contact polymère/moule sont dégradées, plus la RTC augmente et influence la cinétique de refroidissement de la pièce injectée.

Tableau 5.2 Données RTC présentes dans le code de simulation Moldflow®. D'après [Le Bot, 1998]

Etape d'injection	Remplissage	Compactage	Décollement
Données RTC (m^2.K/W)	2.10^{-4}	4.10^{-4}	8.10^{-4}

La **Figure 5.6** présente la comparaison expérimentale/numérique du flux thermique au cours d'un cycle d'injection. Une bonne correspondance du flux thermique existe sur l'ensemble du cycle. On note toutefois un écart avec la mesure expérimentale qui correspondrait à la phase de maintien en pression effective, avant que la partie solidifiée ne soit trop importante et la pression ne devienne nulle. Il est également intéressant de préciser que sans application d'un post remplissage, la perte de contact polymère/moule est visible expérimentalement avec le signal du flux et se matérialise par un décrochage de la courbe de flux.

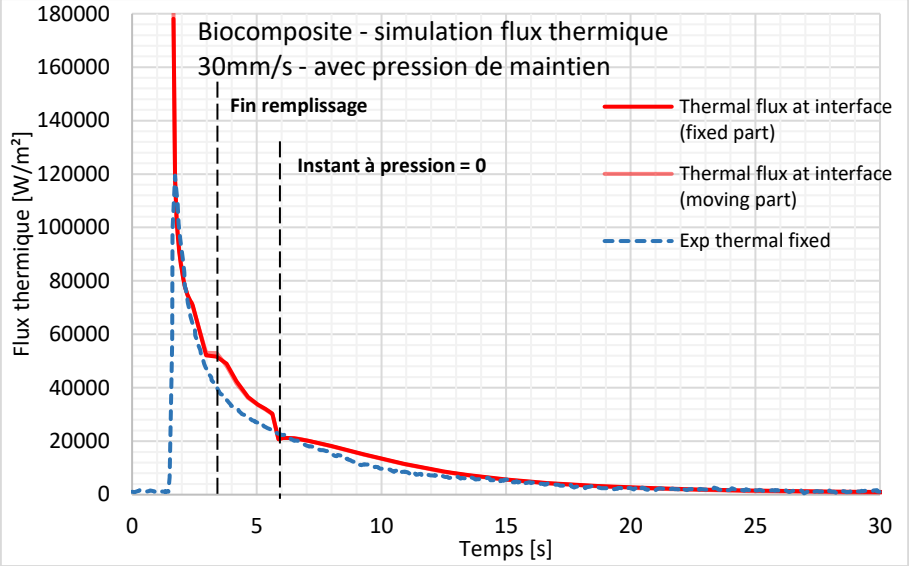


Figure 5.6 Données en flux thermique issues de la simulation Moldflow pour comparaison avec les valeurs expérimentales

5.2.2 Simulations du procédé sur plaque simple et optimisation sur une pièce industrielle

L'obtention de cartographies de retraits sur la surface de plaques injectées par l'intermédiaire d'une technique de corrélation d'images permet d'établir une comparaison fine de la variation des retraits locaux avec les résultats issus de la simulation numérique. On se propose dans cette partie d'exposer tout d'abord ces variations de retraits locaux sur les géométries de plaque simple, puis les conséquences que ces variations engendrent sur des géométries tridimensionnelles, plus complexes, dans un cadre industriel. De façon graduelle, nous intégrons des évolutions aux paramètres d'entrée du calcul tels que l'anisotropie thermomécanique des fibres de chanvre (voir *chapitre 3*), l'état d'orientation faible observée expérimentalement (voir *chapitre 3*) et le modèle de solidification développée au cours de cette étude qui s'appuie sur la dépendance de la viscosité du polymère à la vitesse de refroidissement, au taux de cisaillement, à la pression et à l'effet de la cristallisation (voir *chapitre 4*). L'objectif est ainsi d'intégrer la caractérisation thermo-physique fine du biocomposite dans les simulations et de voir l'influence de ces intégrations sur les retraits locaux à l'échelle de la plaque simple, puis à l'échelle d'une pièce industrielle.

5.2.2.1 Résultats préliminaires issus de la simulation numérique

L'analyse numérique initiale fait suite à la caractérisation du lot de matière du biocomposite au sein du laboratoire technique d'Autodesk Moldflow Plastics Labs en 2019. Pour ces calculs, les paramètres initiaux ont donc été utilisés avec en autres des fibres de chanvre considérées comme isotropes et un état d'orientation très marqué dans la direction d'injection, qui ne correspond pas à l'état observé expérimentalement (voir *chapitre 3*).

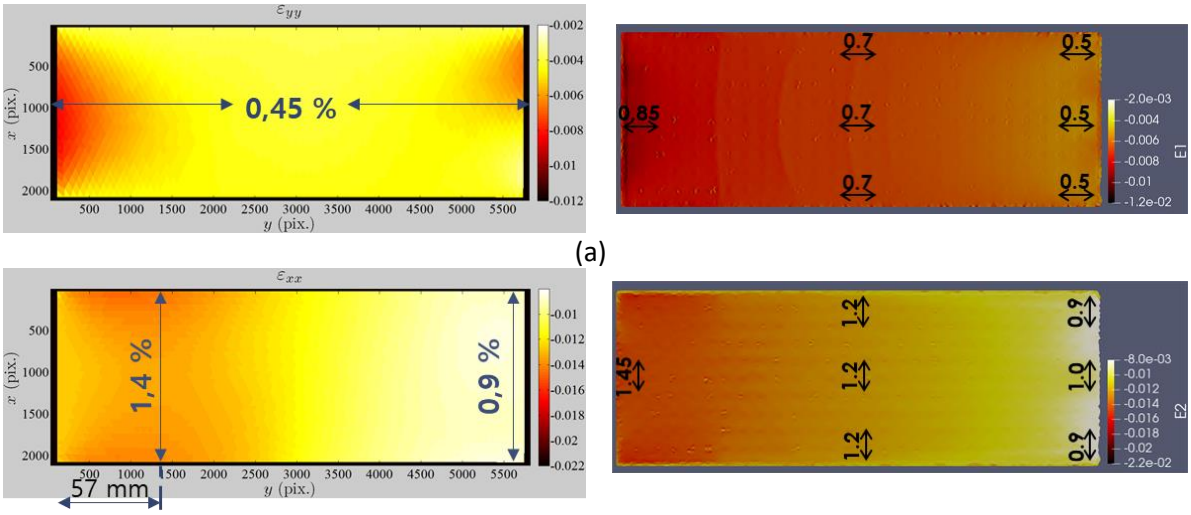


Figure 5.7 Comparaison expérimentale/numérique des retraits longitudinal (a) et transverse (b) avec les paramètres de simulation initiaux

La **Figure 5.7** présente une comparaison des retraits mesurés expérimentalement et prédits par la simulation dans le plan de la plaque injectée avec pression de maintien. Au niveau des retraits dans la direction transverse (**Figure 5.7**b), il semble exister une bonne correspondance entre les niveaux de retraits mesurés par la corrélation d'images et les calculs de la simulation, avec un retrait inférieur à 1% en entrée de cavité et un retrait compris entre 1,4 et 1,5% dans la région en fin de cavité. Une différence est néanmoins observée sur la position du retrait transverse maximal qui se situe à 57 mm du bord selon les mesures de corrélation, et qui dépend du niveau de pression appliqué au cours de la phase de maintien (voir paragraphe *5.1*), alors que cette zone se situe en extrémité de plaque pour les résultats de simulation. Pour les retraits longitudinaux, les prédictions issues du code Moldflow sont cette fois-ci très éloignées des mesures expérimentales, avec des niveaux de retraits prédits bien trop élevés et une augmentation importante le long de l'écoulement (+ 58%), qui n'a pas été observée expérimentalement. Ces prédictions numériques sont problématiques étant donné que l'état d'orientation des fibres est déjà fortement surestimé par rapport aux données expérimentales. Finalement, le ratio des retraits transverses et longitudinaux estimé par la simulation n'est que de 1,8, alors que ce ratio est compris entre 2,5 et 3 pour les mesures par corrélation d'images.

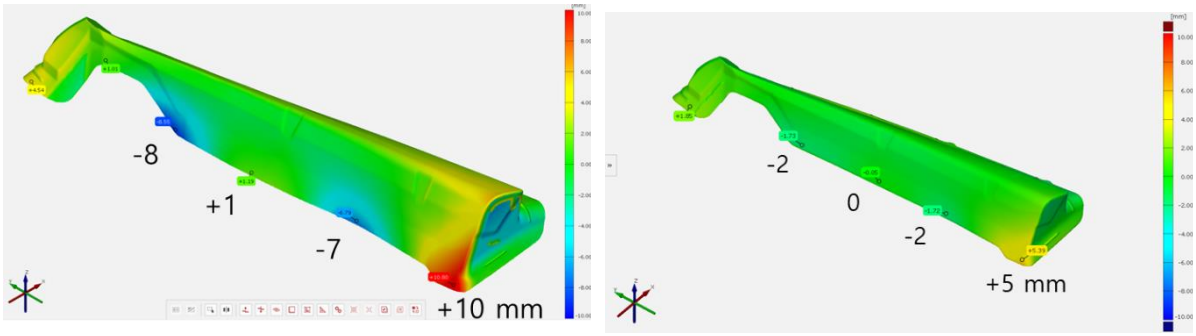


Figure 5.8 Comparaison initiale d'un scan 3D d'une pièce industrielle (a) et du résultat de la simulation Moldflow après l'analyse de gauchissement (b)

Une analyse numérique avec ces mêmes paramètres a ensuite été lancée sur une pièce industrielle, dont la géométrie finale est présentée ci-dessus (**Figure 5.8**b). L'avantage de cette pièce industrielle dans notre étude, scannée en 3D par l'intermédiaire d'un scanner ATOS de la société GOM, est qu'elle

présente des déformations hors-plan, s'apparentant à une vague, visibles sur la **Figure 5.8**a. Les résultats de simulation ne présentent aucune déformation hors-plan, sans doute en raison de variations de retraits locaux sous-estimées.

5.2.2.2 Introduction de propriétés thermoélastiques anisotropes pour les fibres

Grâce à l'analyse de la microstructure du biocomposite, nous avons pu identifier que les fibres naturelles de chanvre possédaient une grande disparité dimensionnelle et morphologique et qu'il est par conséquent difficile d'estimer leurs propriétés thermoélastiques. Cependant, les caractérisations menées sur le biocomposite ont dévoilé des propriétés très anisotropes. L'intérêt de cette deuxième phase de calcul est donc d'intégrer ce comportement anisotrope des fibres, tout en conservant les mêmes propriétés de la matrice polypropylène et l'état d'orientation. Les modifications des propriétés thermoélastiques des fibres sont présentées dans la figure suivante (**Figure 5.9**).

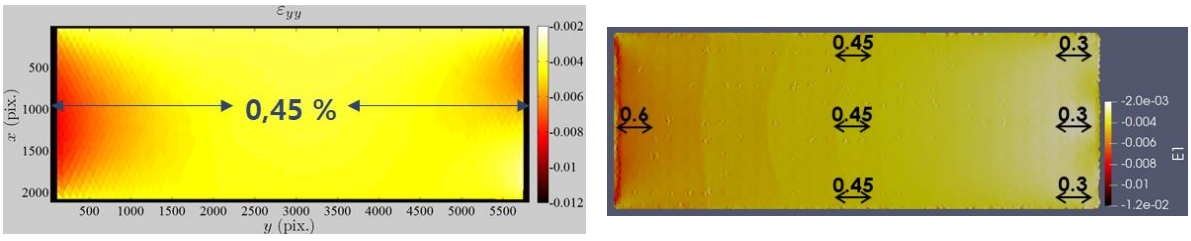
E1f =	11300	MPa	**E1f =**	12250	MPa
E2f =	11300	MPa	**E2f =**	4480	MPa
G12f =	4185	MPa	**G12f =**	150	MPa
α1f =	8.00^{E}-06	$°C^{-1}$	**α1f =**	-4.00^{E}-05	$°C^{-1}$
α2f =	8.00^{E}-06	$°C^{-1}$	**α2f =**	7.10^{E}-06	$°C^{-1}$

Figure 5.9 Ajustement des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre pour la simulation des retraits dans le plan

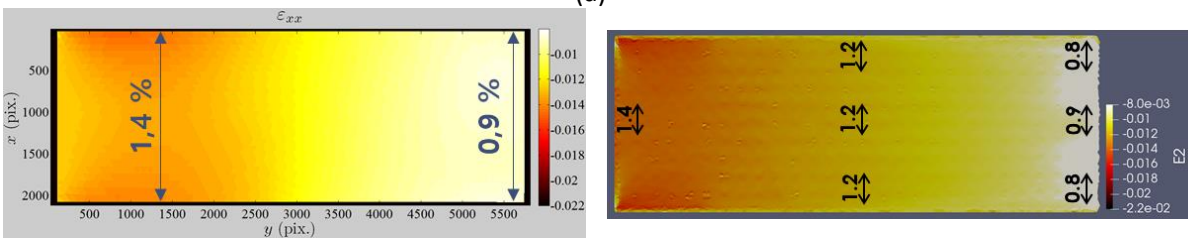
L'ensemble des propriétés de fibres nouvellement définies est issu des calculs de micromécanique exécutés dans le chapitre 3. On retrouve ainsi le respect des conditions suivantes pour les propriétés mécaniques :

- $11500 < E_{1f} < 30000$ MPa
- $E_{2f} < 5500$ MPa

Pour les propriétés thermiques, les coefficients d'expansion thermique (CET) ont été ajustés en fonction des niveaux de retraits calculés à l'échelle de la plaque simple. De cet ajustement, il en ressort des coefficients légèrement moins anisotropes que les conditions estimées par le calcul micromécanique, mais restent cependant proches des plages de valeurs définies.



(a)



(b)

Figure 5.10 Comparaison expérimentale/numérique des retraits longitudinal (a) et transverse (b) avec ajustement du comportement anisotrope des fibres

Sur la **Figure 5.10**, nous constatons dans un premier temps que l'ajustement des propriétés thermomécaniques des fibres de chanvre permet une meilleure correspondance des niveaux de retraits locaux à l'échelle de la plaque par rapport à l'étude initiale. Cette différence est significative pour les retraits longitudinaux (**Figure 5.10**a), où, à défaut d'avoir inhibé la variation importante de retrait le long de l'écoulement, les retraits moyennés sur toute la longueur de plaque sont plus en adéquation avec les mesures expérimentales. L'anisotropie des fibres a ainsi permis d'augmenter la variation des retraits locaux sur la plaque simple avec un ratio entre retraits transverses et longitudinaux proche de 2,75 plus en adéquation avec le ratio issu des mesures par corrélation d'images.

5.2.2.3 Introduction de l'état d'orientation expérimental des fibres

Pour la simulation en 3D, Moldflow a développé un modèle d'orientation de fibres permettant d'ajuster les termes du tenseur de diffusion décrivant les interactions entre fibres : le modèle MRD (Moldflow Rotational Diffusion) [Bakharev et al., 2018]. Dans ce modèle, le terme C_I, représentant le coefficient d'interaction entre les fibres, est remplacé par un tenseur de diffusion **C**, qui permet une diffusion non-uniforme dans l'espace.

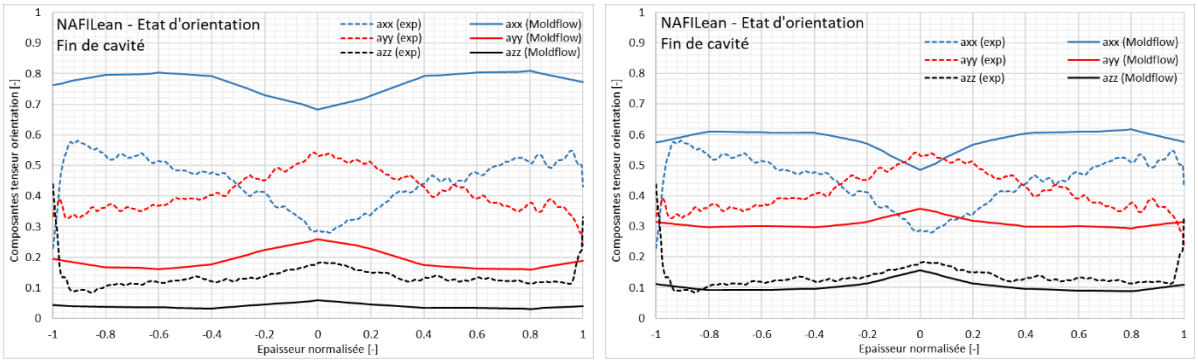
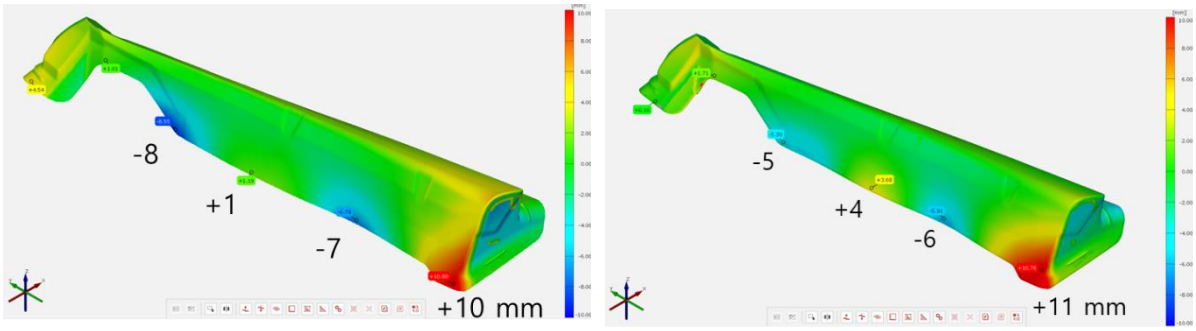


Figure 5.11 Ajustement des paramètres du modèle d'orientation des fibres : (a) état d'orientation initial Moldflow ; (b) état d'orientation après ajustement

La particularité des fibres naturelles en injection est qu'elles sont faiblement orientées et présentent un niveau d'orientation dans l'épaisseur très élevé. Du fait de leur morphologie et de leur flexibilité, les fibres ont tendance à se déformer facilement avec l'écoulement, ce qui donne lieu à de nombreuses interactions entre fibres. Afin de pouvoir modéliser le plus fidèlement possible l'état d'orientation expérimental, le coefficient d'interaction du modèle d'orientation MRD de Moldflow a été augmenté de façon conséquente, de 0,0015 à 0,04. De plus, l'ajustement des paramètres de diffusion a permis l'augmentation du niveau d'orientation des fibres dans l'épaisseur. Ces ajustements des paramètres du modèle MRD permettent de passer d'un état d'orientation initial surestimé (**Figure 5.11**a) à un état d'orientation présentant une meilleure correspondance avec la caractérisation expérimentale (**Figure 5.11**b).

5.2.2.4 Introduction du modèle de solidification développé

Le modèle de solidification développé repose sur le modèle de viscosité de Carreau-Yasuda auquel est couplée une loi semi-empirique qui traduit les augmentations de viscosité en fonction de la vitesse de refroidissement, du taux de cisaillement et de la pression. L'implémentation de ce modèle au sein du code de calcul a permis une meilleure prédiction de la solidification dans l'épaisseur au cours de la phase de remplissage, à l'échelle de la plaque simple (voir *chapitre 4*).



(a) (b)

Figure 5.12 Comparaison d'un scan 3D d'une pièce industrielle (a) et du résultat de la simulation Moldflow avec introduction du modèle de solidification développé (b)

Pour un même ensemble de paramètres, le modèle de solidification induit donc plus de variations locales de retraits, qui se traduisent par des déformations hors-plan plus importantes sur la pièce industrielle (**Figure 5.12**b).

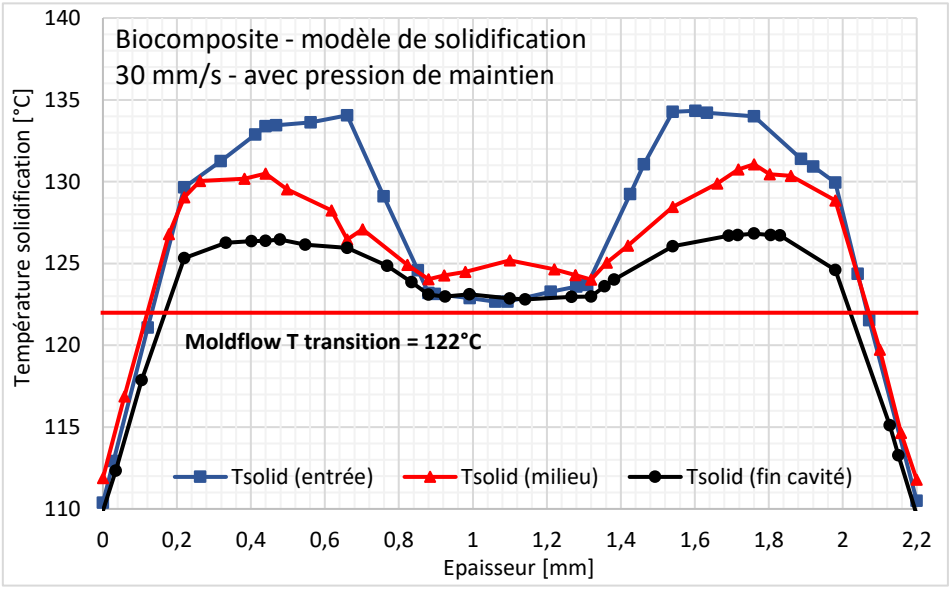


Figure 5.13 Température de solidification dans l'épaisseur en fonction de la position dans la cavité prédite par le modèle de solidification

En analysant la variation de la température de solidification dans l'épaisseur de la plaque, on remarque que ces températures ne sont homogènes ni dans l'épaisseur, ni dans l'espace (**Figure 5.13**). Le matériau se solidifie à des températures supérieures dans les couches très cisaillées, le taux de cisaillement imposé accélérant la cinétique de cristallisation du polymère thermoplastique. De plus, ces températures de solidification sont généralement supérieures à la température fixe de non-écoulement initialement imposée sur le code Moldflow. Par conséquent, les retraits linéiques dus à la thermique (**Eq. 5.1**) augmentent et, si une anisotropie des propriétés thermiques existe, la variation locale des retraits linéiques longitudinaux et transverses s'accroit de la même façon.

$$R_l = \alpha_l (T_s - T_f) \qquad \textit{Eq. 5.1}$$

où α_l est le coefficient d'expansion thermique linéaire.

Il résulte de cette étude de simulation numérique par éléments finis que le modèle de solidification améliore les prédictions de gauchissement sur la pièce industrielle. Cette prédiction du gauchissement n'est pas satisfaisante pour le critère de solidification basée sur la température fixe de non-écoulement, qui sous-estime l'amplitude du gauchissement avec un état d'orientation des fibres faible. Une autre phase de l'étude a montré la sensibilité des propriétés thermoélastiques des fibres et de leur orientation sur les prédictions de déformations hors-plan. Il reste cependant à rappeler que ces propriétés de fibres sont affectées d'une incertitude élevée et qu'il est par conséquent complexe de les estimer avec précision.

Conclusions et perspectives de l’étude

Conclusions et perspectives de l'étude

Conclusions

Les travaux de thèse se sont fixés comme objectif d'améliorer la prédiction des retraits et des gauchissements des pièces thermoplastiques renforcées par des fibres naturelles et moulées par injection. Pour cela, nous avons d'abord développé une méthodologie expérimentale qui permet de comparer les champs de retrait de plaques moulées par injection avec ceux obtenus par simulation numérique sur le code de calcul Autodesk Moldflow Insight 2019, à l'aide d'une technique de corrélation d'images.

La première étape de ces travaux a consisté au développement d'un moule d'injection de plaque d'épaisseur 2,2 mm instrumenté en pression, température et flux thermique. Ce moule possède également un système de bloc chaud et busette à obturateur piloté hydrauliquement pour assurer un meilleur contrôle de la quantité de matière injecté dans la cavité moule à l'issue de la phase de maintien en pression et une meilleure maîtrise thermique de la matière. Le moule d'injection a permis dans la suite de l'étude d'établir un dialogue fructueux entre les résultats de simulation du procédé et les caractérisations physiques et dimensionnelles du propylène renforcé par des fibres de chanvre, injecté.

Les mesures par pesées d'échantillons prélevés sur des plaques injectées en biocomposite ont montré une augmentation linéaire de la densité en fonction de la longueur d'écoulement. Ces résultats ont ensuite été confirmés par des mesures du taux de fibres après dissolution de la matrice polypropylène, passant d'un taux massique de 21% en sortie de seuil d'injection à un taux proche de 26% en fin de plaque. Cette augmentation de 2%/100 mm pour une plaque d'épaisseur 2,2 mm a nécessairement une répercussion sur les propriétés thermoélastiques locales du biocomposite.

Des scans réalisés en microtomographie à rayons X ont permis d'analyser la microstructure des pièces injectées en biocomposite et de déterminer des tenseurs d'orientation dans des voxels de 0,16 mm^3. L'exploitation de ces résultats nous a notamment permis d'étudier la variation du taux de fibres dans l'épaisseur des échantillons. Quelque soient les conditions d'injection, une répartition particulière des fibres à travers l'épaisseur a été observée, constituée de deux couches symétriques très pauvres en fibres (< 10% en volume) dont la position correspondrait à l'épaisseur de couche solidifiée du matériau à l'issue du remplissage de la cavité. Ces couches pauvres en fibres sont soumises à d'importants taux de cisaillement au cours du remplissage, qui conduisent à une séparation fibres/matrice. Les fibres extraites rejoignent la couche à cœur de la pièce moins cisaillée et sont ensuite emportées par l'écoulement, ce qui expliquerait l'augmentation linéaire du taux de fibres le long de l'écoulement. L'état d'orientation des fibres a également été analysé grâce aux essais de microtomographie X. Une structure cœur/peau typique du procédé d'injection a été identifiée, avec cependant une orientation bien plus faible dans la direction d'injection que pour des fibres plus conventionnelles, telles que le verre ou le carbone. A noter également une orientation dans l'épaisseur bien plus élevée qui rend l'état d'orientation du biocomposite plus isotrope. Ce niveau d'orientation moindre des fibres naturelles s'expliquerait par leur flexibilité et leur tortuosité qui réduiraient leur capacité d'orientation en augmentant de manière significative la probabilité d'interaction entre fibres.

Malgré un état d'orientation faible des fibres de chanvre au sein du biocomposite, une forte anisotropie des propriétés thermoélastiques a été observée avec, par exemple, un rapport de 3 entre les coefficients d'expansion thermique (CET) du biocomposite dans la direction transverse et dans la

direction longitudinale ($1,3^{E}$-04 et $4,0^{E}$-05 $°C^{-1}$ respectivement). Cette anisotropie ne peut pas être prédite correctement par l'utilisation de modèles de micromécanique classiques, considérant des constituants mécaniquement isotropes. Ainsi par méthodologie inverse, en partant des orientations des fibres supposées, les propriétés thermoélastiques anisotropes des fibres de chanvre ont pu être estimées, à partir des propriétés de la matrice pure et du biocomposite. La première étape du calcul s'appuie sur la technique d'homogénéisation de Mori-Tanaka, qui permet le calcul des propriétés d'un composite unidirectionnel fictif. A partir des cinq constantes indépendantes caractérisant le comportement isotrope transverse de ce composite unidirectionnel, une procédure de pondération est effectuée par l'introduction de l'orientation des fibres via les tenseurs d'orientation. Cette deuxième phase permet le calcul du tenseur de rigidité du composite orienté. Cette étude a permis de constater la grande variabilité des propriétés des fibres naturelles, ainsi que d'émettre des doutes sur le niveau bas de l'orientation des fibres issus des analyses de scans de microtomographie X. Compte tenu de la taille du voxel utilisé (5x5x5 μm^3), l'orientation de microfibrilles, apparemment très élancées et observées en microscopie optique n'aurait pas été pris en compte. Ainsi, les orientations déterminées sont suspectées de minimiser l'anisotropie réelle induite par le procédé.

La caractérisation fine du biocomposite a été complétée par des essais de rhéologie en rotation continue et avec un rhéomètre capillaire. Cette étude a permis d'analyser le comportement du polypropylène renforcé sur une plage de taux de cisaillement plus étendue, allant de 0,0001 à 15000 s^{-1}, que celle caractérisée par le laboratoire Moldflow Plastics Labs. Cela nous a permis de caractériser le comportement de fluide à seuil, également identifié pour des matériaux renforcés par des fibres naturelles dans la littérature, et de le modéliser par une loi de Carreau-Yasuda, associée à une loi d'Arrhenius pour la dépendance à la température.

Sur la base de de cette loi de viscosité, un modèle de solidification a été développé pour la simulation numérique afin de permettre une meilleure prédiction de la phase de post-remplissage et notamment du changement de phase liquide/solide au refroidissement du polymère injecté. Ce modèle a l'avantage d'être facilement caractérisable et implémentable dans un code de calcul numérique, et permet de décrire macroscopiquement l'effet de la cristallisation induite par l'écoulement, en prenant en compte les paramètres ayant une influence de premier ordre sur la solidification du matériau : la vitesse de refroidissement, le taux de cisaillement et la pression par des mesures en calorimétrie, rhéologie et PvT. Finalement, une température de transition a pu être définie, dépendante de ces trois paramètres physiques. Le modèle de solidification fonctionne de telle manière qu'à chaque instant de calcul, la température de transition est calculée en chaque nœud du maillage. Le modèle ainsi développé a rapidement démontré des résultats encourageants par rapport au critère de solidification initialement implémenté dans le code de calcul Moldflow avec une température fixe de non-écoulement, en-dessous de laquelle le matériau est considéré comme solide. Le modèle de solidification a ainsi permis une meilleure prédiction dans le temps de la solidification dans l'épaisseur au cours de la phase de remplissage, à différentes positions de la plaque injectée, en accord avec la caractérisation de la microstructure des échantillons injectés par microtomographie à rayons X.

Pour établir un véritable dialogue entre les résultats de simulation et les mesures de retrait, il était important de pouvoir déterminer les champs de retraits sur l'ensemble des plaques injectées assez rapidement. Pour cela, les dispositifs de marquage appliqués par électroérosion sur l'ensemble de la surface de la cavité moule ont été reproduits sur les plaques injectées. Une technique spécifique de corrélation d'image (DIC) a été mis au point pour déterminer les retraits dans le plan en comparant

les photographies des plaques injectées et une image reconstruite des marques sur le moule. Cette méthodologie, rapide et robuste, a prouvé sa capacité à examiner les effets de différents paramètres ou conditions d'injection (niveau de pression de maintien, vitesse d'injection, blocages géométriques et configuration du seuil d'injection) sur les retraits locaux d'une plaque rectangulaire de 275x100 mm². Ainsi, le niveau de pression de maintien appliqué est bien le paramètre affectant le plus les retraits dans le plan, cependant les écarts entre simulation et expérience augmentent avec le niveau de pression à cause de la déformation élastique non négligeable du moule sous haute pression. Les blocages géométriques, imposés par des nervures en périphérie de la plaque, ont également un effet conséquent sur les retraits, encore plus visibles lorsqu'il n'y a pas de phase de post-remplissage. Dans ces mêmes conditions, la technique de corrélation d'image a également permis d'observer un retrait longitudinal conséquent en entrée de cavité (+50% par rapport aux retraits sur le reste de la plaque), qui s'explique à la fois par une zone plus chaude en fin de remplissage et par une solidification plus rapide tout autour de cette zone : les bords latéraux de plaque et le seuil d'injection. Il en résulte une région en début de plaque présentant des variations de retraits locaux conséquentes.

La confrontation de ces mesures de retraits par corrélation d'images aux résultats de la simulation numérique a permis une meilleure compréhension des écarts initialement entrevus sur une étude de pièce industrielle. Ainsi, l'optimisation des données d'entrée (caractérisation physico-chimique et de comportement thermomécanique) du calcul numérique tout au long de ces travaux de thèse ont permis de constater des effets bénéfiques sur la prédiction des retraits locaux à l'échelle d'une plaque simple, puis à l'échelle d'une pièce industrielle, présentant une géométrie tridimensionnelle plus complexe. Dans le cadre de l'étude du gauchissement de la pièce industrielle, dont un scan 3D a fait office de référence, les résultats de la simulation, avec utilisation du critère de solidification basée sur la température fixe de non-écoulement, n'étaient pas satisfaisants. Avec la prise en compte d'un état d'orientation des fibres proche de celui caractérisé expérimentalement et des propriétés de fibres anisotropes, la prédiction de la déformation visible sur le scan 3D de la pièce est nettement améliorée. En revanche, l'emploi du modèle de solidification développé au cours de ces travaux a montré une avancée certaine avec un gauchissement de la pièce simulé plus important en s'approchant de la géométrie réelle. Cela pourrait en partie s'expliquer par les températures de solidification supérieures qui engendrent des retraits linéiques plus importants et, si une anisotropie des propriétés thermomécaniques du biocomposite existe, une plus grande variation locale des retraits linéiques longitudinaux et transverses.

Perspectives

Nous avons montré que le modèle de solidification développé dans cette étude permettait une meilleure prédiction de la couche solidifiée au cours du remplissage avec le code de calcul Moldflow. Néanmoins, il n'est pas encore couplé à la variation du volume spécifique lors du changement de phase. Les données PvT, modélisées par une loi de Tait au sein du code de simulation, ne sont pas encore liées avec le début de cristallisation définie par le modèle de solidification développé. Ces propriétés PvT ont été caractérisées en refroidissement isobare à 3°C/min et la variation de densité reste encore indépendante de la cinétique de cristallisation et de la transition définies dans le modèle de solidification. Il reste ainsi à synchroniser l'utilisation des données PvT avec le modèle de viscosité couplé aux conditions de refroidissement, de cisaillement et de pression. Pour cela, les données strictement à l'état fluide et à l'état solide du PvT seraient utilisées et l'évolution du volume spécifique lors du changement de phase pourrait être liée à la variation de viscosité implémentée par le modèle de solidification.

Par ailleurs, ce modèle de solidification semi-empirique destinée à la simulation numérique pourrait faire l'objet d'une caractérisation sur une gamme de température plus étendue. Nous pourrions ainsi valider les extrapolations effectuées jusqu'à présent au sein de ce modèle pour la dépendance de la transition à la vitesse de refroidissement par des essais en calorimétrie rapide (fast DSC). D'une façon plus générale, face au verrou scientifique posé par la modélisation de la cinétique de cristallisation induite par l'écoulement, des techniques identification de modèles par « machine learning » pourraient être développées (thèse de Sandra Saad aux laboratoires LAMPA/PIMM de l'ENSAM en collaboration avec BOSCH).

Au cours du remplissage de la cavité, les fibres s'orientent avec l'écoulement et induisent une anisotropie des propriétés thermomécaniques et des variations de retrait. Cette orientation a été déterminée à partir d'essais en microtomographie à rayons X sous la forme de tenseurs d'ordre 2. Les résultats obtenus semblent cohérents, mais compte tenu de la taille du voxel utilisé (5 µm), l'orientation de microfibrilles, apparemment très élancées, observées en microscopie optique n'a sans doute pas pu être pris en compte. Ainsi, les orientations déterminées sont suspectées de minimiser l'anisotropie réelle induite par le procédé, que l'on retrouve finalement assez marquée au niveau des propriétés thermomécaniques et de leur conséquence sur les retraits. Une caractérisation expérimentale fine de la distribution des tailles de fibres (section et longueur) et de leur orientation avec une taille de voxel inférieure au micromètre reste donc encore un sujet à approfondir.

Avec les mesures de retraits par la technique de corrélation d'images, nous avons mis en évidence l'effet certain d'une relaxation des contraintes en comparant les retraits bloqués ou non sur les plaques injectées. En effet, lorsque le polymère se refroidit dans le moule, celui-ci est contraint par la géométrie, grâce à l'ajout de nervures périphériques notamment, et des contraintes sont induites, qui vont se relaxer dans une certaine mesure et jouer sur les propriétés dimensionnelles. Bien que des mesures réalisées en DMTA montrent que l'évolution de G' et G'' pour le composite est relativement faible, il parait important de pouvoir implémenter dans la simulation un modèle de comportement thermo-viscoélastique sur une large gamme de température à l'état solide : de la température de solidification à la température du moule. Cela permettra de prédire avec plus de précision les contraintes avant éjection de la pièce, puis les déformées après éjection. Avec l'implémentation de ce comportement, nous pourrons également prédire l'influence du temps de refroidissement dans le moule sur les retraits, qui n'a, à l'heure actuelle, aucun effet sur les retraits en simulation. Toutefois,

un comportement viscoélastique reste encore difficile à implémenter pour les polymères renforcés, et pour lesquels la relaxation est dépendante de l'orientation des renforts. De plus, l'ajustement des paramètres du modèle de Maxwell généralisé pour le spectre de relaxation est également rendu difficile car le domaine de viscoélasticité linéaire est quasiment inexistant.

Un dernier point d'amélioration pour la simulation numérique serait la prédiction de la variation du taux de fibres le long de l'écoulement, qui nous l'avons vu au cours de ces travaux, varie de manière significative (2% / 100 mm). De même, la séparation fibres/matrice dans les couches fortement cisaillées, qui est à l'origine de l'augmentation linéaire du taux de fibres, devrait être prise en compte. La prédiction de ces phénomènes permettrait un calcul plus précis des variations locales des propriétés thermoélastiques, des retraits et donc du gauchissement. La modélisation de cette dépendance du taux de fibres en fonction de la longueur d'écoulement pourrait se reposer sur des études relatives à la migration de particules, dont la modélisation se base sur le modèle d'équilibre de suspension (*Suspension Balance model*) [Tseng et al., 2017].

Table des illustrations

Figure i Applications du biocomposite dans l'habitacle automobile.....ii
Figure ii Comparaison entre (a) un scan 3D d'un tableau de bord injecté en biocomposite et (b) la prédiction des déformations en 3D sur le logiciel Moldflow®.....iv
Figure iii Structure cœur/peau caractéristique de l'orientation des fibres dans une pièce injectée (axx: écoulement ; ayy: transverse ; azz: épaisseur).....iv
Figure 1.1 Schéma d'une presse à injecter. D'après Plastisem.fr 2
Figure 1.2 Représentation d'un cycle d'injection simplifié sur un diagramme PvT d'un amorphe. D'après [Agassant et al., 1996] 3
Figure 1.3 Diagramme PvT du polypropylène en refroidissement isobare, à différents niveaux de pression. D'après [Cours Master MAGIS, 2015]..... 4
Figure 1.4 Retrait volumique d'une plaque 4
Figure 1.5 Profil de contrainte dans l'épaisseur en refroidissement, à la fin du remplissage (t=∞) et en cours de refroidissement. D'après [Struik, 1978] 7
Figure 1.6 Etat de contrainte compression-traction-compression en refroidissement pour un polymère semi-cristallin ou par effet de la relaxation des contraintes..... 8
Figure 1.7 Action de la pression figée sur la géométrie avec l'expansion moyenne (trait gras) et l'état de contrainte dans chaque couche..... 9
Figure 1.8 Comparaison entre un profil de contrainte dans l'épaisseur prédit par un calcul élastique (trait continu) et par un calcul viscoélastique (trait en pointillés) pour le procédé d'injection. D'après [Jansen and Titomanlio, 1996]..... 10
Figure 1.9 Exemples de distribution de contraintes résiduelles dans une pièce injectée, bloquée dans le moule. Ligne continue : éjection après 10 s ; ligne en pointillés : éjection après 5 s. D'après [Jansen and Titomanlio, 1996]..... 12
Figure 1.10 Déformation hors-plan d'une plaque plane due à une dissymétrie thermique dans le moule 13
Figure 1.11 (a) Evolution des températures de surface du piston, du polymère et de la résistance thermique de contact ; (b) Illustration d'une interface polymère/moule. D'après [Boyard et al., 2018] 14
Figure 1.12 Schéma théorique de la Résistance Thermique de Contact (RTC) [Delaunay et al., 2000a] 15
Figure 1.13 Constante cinétique et exposant d'Avrami pour un PEEK (a) et pour un PP (b) caractérisés par Flash DSC et DSC standard. D'après [Tardif et al., 2014] et [Boyard et al., 2018]..... 18
Figure 1.14 Représentation de l'effet fontaine : localement et au front de matière. D'après [Redjeb, 2007] 19
Figure 1.15 Influence du cisaillement sur la cristallisation isotherme (125°C) du polypropylène. D'après [Koscher and Fulchiron, 2002] 20
Figure 1.16 Schématisation de la structure en "shish-kebab". D'après [Zinet, 2010] 22
Figure 1.17 Effet des fibres de verre sur le temps de demi-cristallisation du polypropylène. D'après [Arroyo et al., 1997] 24
Figure 1.18 Régimes de concentration en fonction du facteur de forme des particules et de la fraction volumique. D'après [Redjeb, 2007] 28
Figure 1.19 Définition de l'orientation d'une fibre 29

Figure 1.20 Résultats du profil de vitesse (a) et du profil de viscosité (b) issus du modèle couplé écoulement-fibre avec le modèle d'orientation Moldflow® MRD. D'après [Li and Luyé, 2018] 34
Figure 1.21 Représentation schématique d'une fibre végétale. D'après [Rong et al., 2001] 35
Figure 1.22 Comportement en traction de fibres de verre (a), de lin (b) et de chanvre (c). D'après [Marrot et al., 2013] 38
Figure 1.23 Récapitulatif des étapes de production de pièces composites injectées, renforcées par des fibres naturelles [document APM] 41
Figure 2.1 Mesures DSC sur granulés du biocomposite et de matrice PP vierge 45
Figure 2.2 Diagramme PvT du biocomposite caractérisé en refroidissement isobare par Autodesk (a) et diagramme PvT d'un iPP caractérisé par paliers de pression isothermes (b). D'après [Zoller and Walsh, 1995] 46
Figure 2.3 Dispositif de filtration sous vide pour la récupération des fibres naturelles 47
Figure 2.4 Caractérisation de la viscosité transitoire du biocomposite à un taux de cisaillement constant (0,001s^{-1}) et une température donnée (185°C) 48
Figure 2.5 Superposition mesures de viscosité en cisaillement ou en dynamique pour le biocomposite à 180°C (a) et pour la matrice PP pure à 185°C (b) 49
Figure 2.6 Pressions enregistrées en fonction de la longueur filière pour un taux de cisaillement donnée (les pertes de charge correspondent à l'ordonnée à l'origine de chaque droite) 50
Figure 2.7 Mesure de viscosité en refroidissement, à taux de cisaillement constant 51
Figure 2.8 Suivi de la déformation du biocomposite lors d'un essai de fluage en traction sous cycle thermique 52
Figure 2.9 (a) Forme et dimensions de l'éprouvette de traction et localisation des éprouvettes dans les directions (b) longitudinal et (c) transverse 52
Figure 2.10 Image du dispositif de caractérisation par ultrasons 53
Figure 2.11 Evolution de la vitesse des ondes transversales pour un échantillon de biocomposite 54
Figure 2.12 Vue schématique en coupe verticale du moule d'injection instrumenté 55
Figure 2.13 Courbes de pression au cours d'un cycle d'injection pour une force de verrouillage presse de 100t (a) et de 170t (b) 56
Figure 2.14 Dimensions de la plaque et emplacements des capteurs de pression/température (1), pression (2) et flux thermique (3) 56
Figure 2.15 Comparaison du front d'écoulement à t = 0,5s entre un seuil à une épaisseur constante de 4 mm (a) et un seuil avec la géométrie nouvellement définie (b) 57
Figure 2.16 Vue du dessous d'une plaque avec géométrie du seuil en nappe 57
Figure 2.17 Exemple de résultats issus des capteurs de pression (a) et de température (b) équipant le moule, au cours d'un cycle d'injection 58
Figure 2.18 Exemple de résultats issus des capteurs de flux thermique équipant le moule, au cours d'un cycle d'injection 59
Figure 2.19 Schéma de deux capteurs de flux montés en vis-à-vis 59
Figure 2.20 Présentation des cinq configurations d'injection au sein du moule, arrangées par 4 pistons et 3 pavés 61
Figure 2.21 Image de la partie fixe du moule avec repères appliqués par électroérosion 61
Figure 2.22 Image du profilomètre DEKTAK 150 (a) et exemple de profil de distance entre marquages sur une plaque injectée (b) 62
Figure 2.23 Vue 3D du dispositif pour la prise d'images (a) et image du dispositif réel avec l'empreinte moule (b) 63

Figure 2.24 Exemple d'image plaque issue du dispositif 63
Figure 2.25 Principe de mesure des distances entre chaque marquage adjacent sur les images de plaque 64
Figure 2.26 Image d'une plaque injectée avec reconnaissance de forme et localisation des marquages 64
Figure 2.27 Visualisation sur le logiciel Paraview des retraits dans la direction longitudinale (a) et dans la direction transverse (b) 65
Figure 2.28 Exemple de champ de déplacements des nœuds dans la direction transverse à l'écoulement (a) et dans la direction d'écoulement (b) 65
Figure 2.29 Maillage de la région d'étude sur l'image référence moule 66
Figure 2.30 Exemple de champ du résidu initial (a), puis après convergence du calcul de corrélation (b) 67
Figure 3.1 Mesure de la variation du taux massique de fibres dans l'épaisseur normalisée d'un échantillon de biocomposite injecté 90
Figure 3.2 Mesure de la variation des composantes du tenseur d'orientation du second ordre dans l'épaisseur normalisée d'un échantillon de biocomposite injecté (a_{xx}: Ecoulement; a_{yy}: Transverse; a_{zz}: Epaisseur). 91
Figure 3.3 Récapitulatif des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre issus des calculs de micromécanique 97
Figure 3.4 Vue au microscope optique en transmission (x 100, sans polariseur) d'une coupe microtome d'un échantillon de biocomposite présentant des microfibrilles 98
Figure 4.1 Caractérisation de la viscosité stabilisée du biocomposite pour une température donnée (175°C), à différents taux de cisaillement (0,0001 – 0,03 s^{-1}) 102
Figure 4.2 Assemblage des mesures de viscosité à 180°C sur une plage de taux de cisaillement comprise entre 0,0001 et 15000 s^{-1} 103
Figure 4.3 Modélisation de la viscosité du biocomposite à 180°C par le modèle de Carreau-Yasuda avec une loi d'Arrhénius pour la dépendance à la température 104
Figure 4.4 Comparaison des modèles de viscosité issus de la caractérisation du comportement rhéologique (trait en pointillés) et de la caractérisation Moldflow (trait continu) 105
Figure 4.5 Comparaison des prédictions de viscosité dans la demi-épaisseur pour le modèle de Carreau-Yasuda et le modèle Cross-WLF Moldflow (a) et des courbes de pression dans la cavité (b) 106
Figure 4.6 Flux thermique du biocomposite en refroidissement pour caractérisation de l'influence de la vitesse de refroidissement sur le début de cristallisation 107
Figure 4.7 Température de transition en fonction de la vitesse de refroidissement pour le biocomposite et comparaison avec la loi puissance de Lucyshyn et al. pour du PP Hostacom BR 735 G 108
Figure 4.8 Essai de rhéologie en rotation continue (0,03 s^{-1}) et en refroidissement (3°C/min) pour caractérisation de l'influence du taux de cisaillement sur la température de transition 109
Figure 4.9 Essai de rhéologie en rotation continue (0,007 s-1) et en refroidissement (3°C/min) pour détermination de l'énergie d'activation E de la loi d'Arrhénius et de l'influence de la cristallisation sur la viscosité du polymère C 110
Figure 4.10 Comparaison d'un essai de rhéologie en rotation continue (0,01 s^{-1}) et en refroidissement (3°C/min) pour le biocomposite et la matrice PP vierge 111

Figure 4.11 Mesures PvT en refroidissement isobare pour une pression appliquée variant de 10 à 200 MPa 112
Figure 4.12 Test du modèle de viscosité étendu sur un essai de rhéologie en rotation continue (0,03 s^{-1}) et en refroidissement (3°C/min) 113
Figure 4.13 Schéma de fonctionnement du critère de solidification pour la simulation numérique. 114
Figure 4.14 Correspondance entre évolution de la concentration de fibres à travers l'épaisseur et temps de solidification en fin de remplissage de Moldflow à (a) 10 mm, (b) 135 mm et (c) 265 mm du seuil d'injection 116
Figure 4.15 Données en pression issues de la simulation Moldflow pour la température fixe de non-écoulement et le critère de solidification 117
Figure 5.1 Maquette du moule d'injection utilisée pour l'étude sur Moldflow 141
Figure 5.2 Température moule issue de la modélisation Moldflow (a) avant correction de l'embout de buse, puis (b) après correction 142
Figure 5.3 Mesure par caméra thermique de la température en surface du moule à l'éjection de la pièce 142
Figure 5.4 Positions des capteurs de pression/température et de flux thermique par rapport à la géométrie de plaque injectée 143
Figure 5.5 Données en température issues de la simulation Moldflow pour comparaison avec les valeurs expérimentales 144
Figure 5.6 Données en flux thermique issues de la simulation Moldflow pour comparaison avec les valeurs expérimentales 145
Figure 5.7 Comparaison expérimentale/numérique des retraits longitudinal (a) et transverse (b) avec les paramètres de simulation initiaux 146
Figure 5.8 Comparaison initiale d'un scan 3D d'une pièce industrielle (a) et du résultat de la simulation Moldflow après l'analyse de gauchissement (b) 146
Figure 5.9 Ajustement des propriétés thermoélastiques des fibres de chanvre pour la simulation des retraits dans le plan 147
Figure 5.10 Comparaison expérimentale/numérique des retraits longitudinal (a) et transverse (b) avec ajustement du comportement anisotrope des fibres 147
Figure 5.11 Ajustement des paramètres du modèle d'orientation des fibres : (a) état d'orientation initial Moldflow ; (b) état d'orientation après ajustement 148
Figure 5.12 Comparaison d'un scan 3D d'une pièce industrielle (a) et du résultat de la simulation Moldflow avec introduction du modèle de solidification développé (b) 149
Figure 5.13 Température de solidification dans l'épaisseur en fonction de la position dans la cavité prédite par le modèle de solidification 149

Table des tableaux

Tableau i Propriétés mécaniques de fibres naturelles et synthétiques. D'après [Pickering et al., 2016] iii
Tableau 1.1 Données RTC présentes dans le code de simulation Moldflow®. D'après [Le Bot, 1998] 16
Tableau 2.1 Paramètres d'injection pour les essais de verrouillage du moule 55
Tableau 3.1 Taux volumique de fibres et propriétés thermoélastiques du biocomposite caractérisés en début de plaque 95
Tableau 3.2 Taux volumique de fibres et propriétés thermoélastiques du biocomposite caractérisés en milieu de plaque 95
Tableau 3.3 Taux volumique de fibres et propriétés thermoélastiques du biocomposite caractérisés en fin de plaque 95
Tableau 4.1 Paramètres de la loi de Carreau-Yasuda pour la modélisation du comportement visqueux du biocomposite 104
Tableau 5.1 Entrées utilisées pour le calcul de la thermique du moule 141
Tableau 5.2 Données RTC présentes dans le code de simulation Moldflow®. D'après [Le Bot, 1998] 144

Références

Abdennadher, A., Vincent, M., and Budtova, T. (2016). Rheological properties of molten flax- and Tencel® -polypropylene composites: Influence of fiber morphology and concentration. Journal of Rheology *60*, 191–201.

Advani, S.G., and Tucker, C.L. (1987). The Use of Tensors to Describe and Predict Fiber Orientation in Short Fiber Composites. Journal of Rheology *31*, 751–784.

Advani, S.G., and Tucker, C.L. (1990). Closure approximations for three-dimensional structure tensors. Journal of Rheology *34*, 367–386.

Agassant, J.F., Avenas, P., Sergent, J.P., Vergnes, B., and Vincent, M. (1996). La mise en forme des matières plastiques (Ecole des Mines de Paris: Lavoisier TEC & DOC).

Ammar, A., Leo, V., and Régnier, G. (2003). Corner Deformation of Injected Thermoplastic Parts. Int. J. Forming Processes *6*, 53–70.

APM Document, What is NAFILean? : https://www.apm-planet.com/products/nafilean/what-is-nafilean

Arroyo, M., Lopez-Manchado, M.A., and Avalos, F. (1997). Crystallization kinetics of polypropylene: II. Effect of the addition of short glass fibres. Polymer *38*, 5587–5593.

Ausias, G., Agassant, J.F., Vincent, M., Lafleur, P.G., Lavoie, P.A., and Carreau, P.J. (1992). Rheology of short glass fiber reinforced polypropylene. Journal of Rheology *36*, 525–542.

Avrami, M. (1939). Kinetics of Phase Change. I General Theory. The Journal of Chemical Physics *7*, 1103–1112.

Baaijens, F.P.T. (1991). Calculation of residual stresses in injection molded products. Rheologica Acta *30*, 284–299.

Bakharev, A., Zheng, R., Fan, Z., Costa, F., Jin, X., and Kennedy, P.K. (2005). Corner Effect in Warpage Simulation. In ANTEC, (Boston, MA, USA: SPE ANTEC), p. 5.

Bakharev, A., Yu, H., Ray, S., Speight, R., and Wang, J. (2018). Using New Anisotropic Rotational Diffusion Model to Improve Prediction of Short Fibers in Thermoplastic Injection Molding. In ANTEC, (Orlando, FL, USA: SPE ANTEC).

Baley, C. (2002). Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *33*, 939–948.

Barnes, H.A. (2003). A Review Of The Rheology Of Filled Viscoelastic Systems. Rheology Reviews 1–36.

Bay, R.S., and Tucker, C.L. (1992). Fiber orientation in simple injection moldings. Part I: Theory and numerical methods. Polym. Compos. *13*, 317–331.

Beckermann, G.W., and Pickering, K.L. (2008). Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *39*, 979–988.

Bendada, A., Derdouri, A., Lamontagne, M., and Simard, Y. (2004). Analysis of thermal contact resistance between polymer and mold in injection molding. Applied Thermal Engineering *24*, 2029–2040.

Bledzki, A., and Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science *24*, 221–274.

Bledzki, A.K., and Jaszkiewicz, A. (2010). Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres – A comparative study to PP. Composites Science and Technology *70*, 1687–1696.

Bourmaud, A., and Baley, C. (2009). Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling. Polymer Degradation and Stability *94*, 297–305.

Bourmaud, A., and Baley, C. (2012). Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers. Composites Part B: Engineering *43*, 2861–2866.

Bourmaud, A., Beaugrand, J., Shah, D.U., Placet, V., and Baley, C. (2018). Towards the design of high-performance plant fibre composites. Progress in Materials Science *97*, 347–408.

Boutahar, K., Carrot, C., and Guillet, J. (1996). Polypropylene during crystallization from the melt as a model for the rheology of molten-filled polymers. Journal of Applied Polymer Science *60*, 103–114.

Bouzouita, S. (2011). Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel. Thèse de doctorat. Ecole Centrale de Lyon.

Boyard, N., Pignon, B., Sobotka, V., and Delaunay, D. (2018). Cinétique de cristallisation en refroidissement rapide et sous pression de polymères thermoplastiques. Revue Des Composites et Des Matériaux Avancés *28*, 111–134.

Boyer, S.A.E., and Haudin, J.-M. (2010). Crystallization of polymers at constant and high cooling rates: A new hot-stage microscopy set-up. Polymer Testing *29*, 445–452.

Brahmia, N. (2007). Contribution à la modélisation de la cristallisation des polymères sous cisaillement : application à l'injection des polymères semi-cristallins. INSA Lyon.

Brucato, V., and La Carrubba, V. (2012). Solidification of Polypropylene Under Processing Conditions - Relevance of Cooling Rate, Pressure and Molecular Parameters. Polypropylene 429–458.

Brucato, V., Carrubba, V.L., Piccarolo, S., and Titomanlio, G. (2000). Polymer Solidification under Pressure and High Cooling Rates. IPP *15*, 103–110.

Bushko, W.C., and Stokes, V.K. (1995a). Solidification of thermoviscoelastic melts. Part I: Formulation of model problem. Polymer Engineering and Science *35*, 351–364.

Bushko, W.C., and Stokes, V.K. (1995b). Solidification of thermoviscoelastic melts. Part II: Effects of processing conditions on shrinkage and residual stresses. Polymer Engineering and Science *35*, 365–383.

Cellere, A., and Lucchetta, G. (2010). Identification of Crims Model Parameters for Warpage Prediction in Injection Moulding Simulation. Int J Mater Form *3*, 37–40.

Chen, X., Lam, Y.C., and Li, D.Q. (2000). Analysis of thermal residual stress in plastic injection molding. Journal of Materials Processing Technology *101*, 275–280.

Choi, C.-H., and White, J.L. (2000). Correlation and modeling of the occurrence of different crystalline forms of isotactic polypropylene as a function of cooling rate and uniaxial stress in thin and thick parts. Polym. Eng. Sci. *40*, 645–655.

Cichocki Jr., F., and Thomason, L. (2002). Thermoelastic anisotropy of a natural fiber. Composites Science and Technology *62*, 669–678.

Cintra, J.S., and Tucker, C.L. (1995). Orthotropic closure approximations for flow-induced fiber orientation. Journal of Rheology *39*, 1095–1122.

Costa, F.S. (2014). The influence of mold deflection on the prediction of packing pressure decay and part shrinkage. pp. 565–570.

Costa, F., Cook, P.S., and Pickett, D. (2015). A framework for viscosity model research in injection molding simulation, including pressure and fiber orientation dependence. (Orlando: SPE ANTEC), pp. 1688–1693.

Del Masto, A., Trivaudey, F., Guicheret-Retel, V., Placet, V., and Boubakar, L. (2017). Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres: a numerical investigation of the relationships between 3D geometry and tensile behaviour. J Mater Sci *52*, 6591–6610.

Delaunay, D., Le Bot, P., Fulchiron, R., Luye, J.F., and Regnier, G. (2000a). Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part I: Influence of a non-perfect thermal contact. Polymer Engineering & Science *40*, 1682–1691.

Delaunay, D., Le Bot, P., Fulchiron, R., Luye, J.F., and Regnier, G. (2000b). Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part II: Influence of mold deflection on pressure history and shrinkage. Polymer Engineering & Science *40*, 1692–1700.

Douven, L.L. (1991). Towards the computation of properties of injection moulded products : flow- and thermally induced stresses in amorphous thermoplastics.

Dray, D. (2006). Prediction of the thermoelastic properties of an injection molded short-fiber composite. Engineering Sciences. Arts et Métiers ParisTech.

Dray, D., Gilormini, P., and Regnier, G. (2007). Comparison of several closure approximations for evaluating the thermoelastic properties of an injection molded short-fiber composite. Composites Science and Technology *67*, 1601–1610.

le Duigou, A., Bourmaud, A., Balnois, E., Davies, P., and Baley, C. (2012). Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle. Industrial Crops and Products *39*, 31–39.

le Duigou, A., Merotte, J., Bourmaud, A., Davies, P., Belhouli, K., and Baley, C. (2017). Hygroscopic expansion: A key point to describe natural fibre/polymer matrix interface bond strength. Composites Science and Technology *151*, 228–233.

Dupertuis, M.A., Acklin, B., and Proctor, M. (1994). Generalization of complex Snell–Descartes and Fresnel laws. J. Opt. Soc. Am. A *11*, 1159.

Duretek, I., and Holzer, C. (2017). Material Flow Data for Numerical Simulation of Powder Injection Molding. Universal Journal of Materials Science *5*, 7–14.

Eshelby, J. (1957). The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. Proc. R. Soc. Lond. A *241*, 376–396.

Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.-P., and Sain, M. (2014). Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites: Progress Report on Natural Fiber Composites. Macromol. Mater. Eng. *299*, 9–26.

Fink, H.-P., Walenta, E., and Kunze, J. (1999). The structure of natural cellulosic fibres - Part 2. The supermolecular structure of bast fibres and their changes by mercerization as revealed by X-ray diffraction and C-13-NMR-spectroscopy. Papier *53*, 534–542.

Folgar, F., and Tucker, C.L. (1984). Orientation Behavior of Fibers in Concentrated Suspensions. Journal of Reinforced Plastics and Composites *3*, 98–119.

Fulchiron, R., Koscher, E., Poutot, G., Delaunay, D., and Régnier, G. (2001). ANALYSIS OF THE PRESSURE EFFECT ON THE CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYPROPYLENE: DILATOMETRIC MEASUREMENTS AND THERMAL GRADIENT MODELING. Journal of Macromolecular Science, Part B *40*, 297–314.

Gee, D.R., and Melia, T.P. (1970). Thermal properties of melt and solution crystallized isotactic polypropylene. Macromolecular Chemistry and Physics *132*, 195–201.

Gehring, F. (2013). Etude du comportement mécanique et de l'endommagement de composites thermoplastiques renforcés de fibres courtes de chanvre : Approche expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

Giroud, T. (2001). Mesure et calcul des contraintes résiduelles dans les pièces injectées en thermoplastiques avec et sans fibres de renfort. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Gradys, A., Sajkiewicz, P., Minakov, A.A., Adamovsky, S., Schick, C., Hashimoto, T., and Saijo, K. (2005). Crystallization of polypropylene at various cooling rates. Materials Science and Engineering: A *413–414*, 442–446.

Gupta, M., and Wang, K.K. (1993). Fiber orientation and mechanical properties of short-fiber-reinforced injection-molded composites: Simulated and experimental results. Polymer Composites *14*, 367–382.

Halpin, J.C., and Kardos, J.L. (1976). The Halpin-Tsai equations: A review. Polym. Eng. Sci. *16*, 344–352.

He, J., and Zoller, P. (1994). Crystallization of polypropylene, nylon-66 and poly(ethylene terephthalate) at pressures to 200 MPa: Kinetics and characterization of products. J. Polym. Sci. B Polym. Phys. *32*, 1049–1067.

Hieber, C.A., and Shen, S.F. (1980). A finite-element/finite-difference simulation of the injection-molding filling process. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics *7*, 1–32.

Hild, F., and Roux, S. (2008). CORRELI: A Software for "Finite-element" Displacement Field Measurements by Digital Image Correlation (Paris: LMT ENS Cachan).

Hill, R. (1965). Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials—III. self-consistent model. Journal of the Mechanics and Physics of Solids *13*, 189–198.

Holbery, J., and Houston, D. (2006). Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. JOM *58*, 80–86.

Hopmann, Ch., Schmitz, M., and Dornebusch, H. (2018). Development of a Segmented Temperature Control for Targeted Solidification in Injection Molding. IPP *33*, 206–216.

Isayev, A.I. (1983). Orientation development in the injection molding of amorphous polymers. Polymer Engineering and Science *23*, 271–284.

Isayev, A.I., and Crouthamel, D.L. (1984). Residual Stress Development in the Injection Molding of Polymers. Polymer-Plastics Technology and Engineering *22*, 177–232.

Isayev, A.I., and Hieber, C.A. (1980). Toward a viscoelastic modelling of the injection molding of polymers. Rheologica Acta *19*, 168–182.

Isayev, A.I., Chan, T.W., Gmerek, M., and Shimojo, K. (1995). Injection molding of semicrystalline polymers. II. Modeling and experiments. J. Appl. Polym. Sci. *55*, 821–838.

Jansen, K.M.B. (1994). Residual Stresses in Quenched and Injection Moulded Products. IPP *9*, 82–89.

Jansen, K.M.B., and Titomanlio, G. (1996). Effect of pressure history on shrinkage and residual stresses?injection molding with constrained shrinkage. Polym. Eng. Sci. *36*, 2029–2040.

Jansen, K.M.B., Van Dijk, D.J., and Husselman, M.H. (1998a). Effect of processing conditions on shrinkage in injection molding. Polym. Eng. Sci. *38*, 838–846.

Jansen, K.M.B., van Dijk, D.J., and Burgers, E.V. (1998b). Experimental Validation of Shrinkage Predictions for Injection Molded Products. IPP *13*, 99–104.

Jeffery, G.B. (1922). The Motion of Ellipsoidal Particles Immersed in a Viscous Fluid. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences *102*, 161–179.

Jeong, H. (1990). Ultrasonic characterization of elastic constants and defects in composite materials. Doctor of Philosophy. Iowa State University, Digital Repository.

Kabanemi, K.K., Vaillancourt, H., Wang, H., and Salloum, G. (1998). Residual stresses, shrinkage, and warpage of complex injection molded products: Numerical simulation and experimental validation. Polym. Eng. Sci. *38*, 21–37.

Kadijk, S.E., and Van Den Brule, B.H.A.A. (1994). On the pressure dependency of the viscosity of molten polymers. Polym. Eng. Sci. *34*, 1535–1546.

Kamal, M.R., and Moy, F.H. (1981). ESTIMATION AND MEASUREMENT OF THE DISTRIBUTION OF TENSILE MODULI IN INJECTION MOLDED THERMOPLASTICS. Chemical Engineering Communications *12*, 253–265.

Karus, M., and Kaup, M. (2002). Natural Fibres in the European Automotive Industry. Journal of Industrial Hemp *7*, 119–131.

Kenig, S. (1986). Fiber orientation development in molding of polymer composites. Polym. Compos. *7*, 50–55.

Kennedy, PK (Peter) (2008). Practical and scientific aspects of injection molding simulation. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven

Keyvani, M. (1992). Contribution to the micromechanical and ultrasonic characterisation of the behavior and damage of SMC-type composites. Thèse de doctorat. Ecole Centrale de Paris.

Koscher, E., and Fulchiron, R. (2002). Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics. Polymer *43*, 6931–6942.

Kozlowski, R., Wladyka-Przybylak, M., and Jakubowska, K. (2008). State of art in the research on natural fibres and their properties used in composites. In 7th Global WPC and Natural Fibre Composites Congress, p.

Lagasse, R.R., and Maxwell, B. (1976). An experimental study of the kinetics of polymer crystallization during shear flow. Polym. Eng. Sci. *16*, 189–199.

Laun, H.M. (1984). Orientation effects and rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics. Colloid & Polymer Science *262*, 257–269.

Le, M.C., Belhabib, S., Nicolazo, C., Vachot, P., Mousseau, P., Sarda, A., and Deterre, R. (2011). Pressure influence on crystallization kinetics during injection molding. Journal of Materials Processing Technology *211*, 1757–1763.

Le Bot, P. (1998). Comportement thermique des semi-cristallins injectés : application à la prédiction des retraits. Thèse de doctorat. Laboratoire de Thermomécanique ISITEM.

Le Goff, R., Poutot, G., Delaunay, D., Fulchiron, R., and Koscher, E. (2005). Study and modeling of heat transfer during the solidification of semi-crystalline polymers. International Journal of Heat and Mass Transfer *48*, 5417–5430.

Leo, V., and Cuvelliez, Ch. (1996). The effect of the packing parameters, gate geometry, and mold elasticity on the final dimensions of a molded part. Polym. Eng. Sci. *36*, 1961–1971.

Levin, V. (1967). Thermal expansion coefficients of heterogeneous materials. English translation in Mech Solids *2*, 58–61.

Li, T., and Luyé, J.-F. (2019). Flow-Fiber Coupled Viscosity in Injection Molding Simulations of Short Fiber Reinforced Thermoplastics. IPP *34*, 158–171.

Liedauer, S., Eder, G., Janeschitz-Kriegl, H., Jerschow, P., Geymayer, W., and Ingolic, E. (1993). On the Kinetics of Shear Induced Crystallization in Polypropylene. IPP *8*, 236–244.

Lucyshyn, T., Knapp, G., Kipperer, M., and Holzer, C. (2012). Determination of the transition temperature at different cooling rates and its influence on prediction of shrinkage and warpage in injection molding simulation. Journal of Applied Polymer Science *123*, 1162–1168.

Luyé, J.F. (1999). Etude thermophysique du refroidissement du polypropylène injecté. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris.

Luyé, J.-F., Régnier, G., Le Bot, Ph., Delaunay, D., and Fulchiron, R. (2001). PVT measurement methodology for semicrystalline polymers to simulate injection-molding process. Journal of Applied Polymer Science *79*, 302–311.

Mamat, A., Trochu, T.F., and Sanschagrin, B. (1995). Analysis of shrinkage by dual kriging for filled and unfilled polypropylene molded parts. Polym. Eng. Sci. *35*, 1511–1520.

Marrot, L., Lefeuvre, A., Pontoire, B., Bourmaud, A., and Baley, C. (2013). Analysis of the hemp fiber mechanical properties and their scattering (Fedora 17). Industrial Crops and Products *51*, 317–327.

Massé, H., Arquis, É., Delaunay, D., Quilliet, S., and Le Bot, P.H. (2004). Heat transfer with mechanically driven thermal contact resistance at the polymer–mold interface in injection molding of polymers. International Journal of Heat and Mass Transfer *47*, 2015–2027.

McKenna, G.B. (1989). Glass Formation and Glassy Behavior. In Comprehensive Polymer Science, Vol. 2: Polymer Properties, (Oxford: Pergamon Press), pp. 311–362.

Megally A. (2015). Etude et Modélisation de l'orientation de fibres dans des thermoplastiques renforcés. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Mendoza, R. (2005). Induced morphologies in injection moulded parts of polyolefine. Thèse de doctorat. ENSAM Paris.

Mendoza, R., Régnier, G., Seiler, W., and Lebrun, J.L. (2003). Spatial distribution of molecular orientation in injection molded iPP: influence of processing conditions. Polymer *44*, 3363–3373.

Mills, N.J. (1983). Computation of residual stresses in extruded and injection molded products. Plastics and Rubber Proc. Applications *3*, 181–188.

Mohanty, A., Misra, M., Drzal, L. (2005). *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites* (CRC Press).

Monasse, B. (2006). Crystallization under elongation of a polypropylene. In PPS-22, (Yamagata, Japan: Polymer Processing Society), p. 2.

Monasse, B., and Haudin, J.M. (1985). Growth transition and morphology change in polypropylene. Colloid & Polymer Sci *263*, 822–831.

Mori, T., and Tanaka, K. (1973). Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. Acta Metallurgica *21*, 571–574.

Nabi Saheb, D., and Jog, J.P. (1999). Natural Fiber Polymer Composites: A Review. Advances in Polymer Technology *18*, 351–363.

Nakamura, K., Watanabe, T., Katayama, K., and Amano, T. (1972). Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. J. Appl. Polym. Sci. *16*, 1077–1091.

Nguyen, D.C. (2016). Caractérisation de l'interface fibre/matrice. Application aux composites polypropylène/chanvre. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Troyes.

Ozawa, T. (1971). Kinetics of non-isothermal crystallization. Polymer *12*, 150–158.

Pantani, R., Speranza, V., and Titomanlio, G. (2001). Relevance of mold-induced thermal boundary conditions and cavity deformation in the simulation of injection molding. Polym. Eng. Sci. *41*, 2022–2035.

Pantani, R., Coccorullo, I., Speranza, V., and Titomanlio, G. (2005). Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers. Progress in Polymer Science *30*, 1185–1222.

Papageorgiou, D.G., Papageorgiou, G.Z., Bikiaris, D.N., and Chrissafis, K. (2013). Crystallization and melting of propylene–ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and β-nucleating agents. European Polymer Journal *49*, 1577–1590.

Papathanasiou, T.D., Guell, D.C. (1997). *Flow-induced alignment in composite materials* (Cambridge: Woodhead).

Park, J.M., and Park, S.J. (2011). Modeling and Simulation of Fiber Orientation in Injection Molding of Polymer Composites. Mathematical Problems in Engineering *2011*, 1–14.

Pickering, K.L., Beckermann, G.W., Alam, S.N., and Foreman, N.J. (2007). Optimising industrial hemp fibre for composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *38*, 461–468.

Pickering, K.L., Efendy, M.G.A., and Le, T.M. (2016). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *83*, 98–112.

Placet, V. (2009). Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *40*, 1111–1118.

Placet, V., Day, A., and Beaugrand, J. (2017). The influence of unintended field retting on the physicochemical and mechanical properties of industrial hemp bast fibres. J Mater Sci *52*, 5759–5777.

Pogodina, N.V., and Winter, H.H. (1998). Polypropylene Crystallization as a Physical Gelation Process. Macromolecules *31*, 8164–8172.

Pogodina, N.V., Lavrenko, V.P., Srinivas, S., and Winter, H.H. (2001). Rheology and structure of isotactic polypropylene near the gel point: quiescent and shear-induced crystallization. Polymer *42*, 9031–9043.

Pomarède, P., Meraghni, F., Peltier, L., Delalande, S., and Declercq, N.F. (2018). Damage Evaluation in Woven Glass Reinforced Polyamide 6.6/6 Composites Using Ultrasound Phase-Shift Analysis and X-ray Tomography. J Nondestruct Eval *37*, 12.

Puech, L., Ramakrishnan, K.R., Le Moigne, N., Corn, S., Slangen, P.R., Duc, A.L., Boudhani, H., and Bergeret, A. (2018). Investigating the impact behaviour of short hemp fibres reinforced polypropylene biocomposites through high speed imaging and finite element modelling. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing *109*, 428–439.

Redjeb, A. (2007). Simulation numérique de l'orientation de fibres en injection de thermoplastique renforcé. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Régnier, G. Polymer Processing, Injection molding of thermoplastics, Cours Master MAGIS, Arts et Métiers ParisTech, décembre 2017.

Régnier, G., Dray, D., Jourdain, E., Le Roux, S., and Schmidt, F.M. (2008). A simplified method to determine the 3D orientation of an injection molded fiber-filled polymer. Polymer Engineering & Science *48*, 2159–2168.

Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Liu, Y., Yang, G.C., and Zeng, H.M. (2001). The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. Composites Science and Technology *61*, 1437–1447.

Salmén, L. (2004). Micromechanical understanding of the cell-wall structure. Comptes Rendus Biologies *327*, 873–880.

Schladitz, K., Büter, A., Godehardt, M., Wirjadi, O., Fleckenstein, J., Gerster, T., Hassler, U., Jaschek, K., Maisl, M., Maisl, U., et al. (2017). Non-destructive characterization of fiber orientation in reinforced SMC as input for simulation based design. Composite Structures *160*, 195–203.

Sepehr, M., Ausias, G., and Carreau, P.J. (2004). Rheological properties of short fiber filled polypropylene in transient shear flow. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics *123*, 19–32.

Shirinbayan, M., Fitoussi, J., Abbasnezhad, N., Meraghni, F., Surowiec, B., and Tcharkhtchi, A. (2017). Mechanical characterization of a Low Density Sheet Molding Compound (LD-SMC): Multi-scale damage analysis and strain rate effect. Composites Part B: Engineering *131*, 8–20.

Somani, R.H., Hsiao, B.S., Nogales, A., Srinivas, S., Tsou, A.H., Sics, I., Balta-Calleja, F.J., and Ezquerra, T.A. (2000). Structure Development during Shear Flow-Induced Crystallization of i-PP: In-Situ Small-Angle X-ray Scattering Study. Macromolecules *33*, 9385–9394.

Struik, L.C.E. (1978). Orientation effects and cooling stresses in amorphous polymers. Polym. Eng. Sci. *18*, 799–811.

Struik, L.C.E. (1990). Internal stresses, dimensional instabilities, and molecular orientations in plastics (Chichester ; New York: Wiley).

Tadmor, Z. (1974). Molecular orientation in injection molding. Journal of Applied Polymer Science *18*, 1753–1772.

Tandon, G.P., and Weng, G.J. (1984). The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites. Polym. Compos. *5*, 327–333.

Tanguy, M., Bourmaud, A., Beaugrand, J., Gaudry, T., and Baley, C. (2018). Polypropylene reinforcement with flax or jute fibre; Influence of microstructure and constituents properties on the performance of composite. Composites Part B: Engineering *139*, 64–74.

Tanner, R.I. (2002). A suspension model for low shear rate polymer solidification. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics *102*, 397–408.

Tardif, X., Pignon, B., Boyard, N., Schmelzer, J.W.P., Sobotka, V., Delaunay, D., and Schick, C. (2014). Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter. Polymer Testing *36*, 10–19.

Thomason, J., Yang, L., and Gentles, F. (2017). Characterisation of the Anisotropic Thermoelastic Properties of Natural Fibres for Composite Reinforcement. Fibers *5*, 36.

Thomasset, J., Carreau, P.J., Sanschagrin, B., and Ausias, G. (2005). Rheological properties of long glass fiber filled polypropylene. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics *125*, 25–34.

Thygesen, A. and Forskningscenter Risø (2006). Properties of hemp fibre polymer composites: an optimisation of fibre properties using novel defibration methods and fibre characterisation (Risø National Laboratory).

Titomanlio, G., Drucato, V., and Kamal, M.R. (1987). Mechanism of Cooling Stress Build-Up in Injection Molding of Thermoplastic Polymers**. IPP *1*, 55–59.

Titomanlio, G., Speranza, V., and Brucato, V. (1997). On the Simulation of Thermoplastic Injection Moulding Process: II Relevance of Interaction Between Flow and Crystallization. IPP *12*, 45–53.

Tucker III, C.L., and Liang, E. (1999). Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation. Composites Science and Technology *59*, 655–671.

Twite-Kabamba, E., Mechraoui, A., and Rodrigue, D. (2009). Rheological properties of polypropylene/hemp fiber composites. Polymer Composites *30*, 1401–1407.

Vincent, M., Giroud, T., Clarke, A., and Eberhardt, C. (2005). Description and modeling of fiber orientation in injection molding of fiber reinforced thermoplastics. Polymer *46*, 6719–6725.

Vleeshouwers, S., and Meijer, H.E.H. (1996). A rheological study of shear induced crystallization. Rheola Acta *35*, 391–399.

Wang, J., and Jin, X. (2010). Comparison of recent fiber orientation models in Autodesk Moldflow insight simulations with measured fiber orientation data. (Banff: Proceedings of the Polymer Processing Society), p. 6.

Wang, J., O'Gara, J.F., and Tucker, C.L. (2008). An objective model for slow orientation kinetics in concentrated fiber suspensions: Theory and rheological evidence. Journal of Rheology *52*, 1179–1200.

Wang, J., Cook, P., Bakharev, A., Costa, F., and Astbury, D. (2016). Prediction of fiber orientation in injection-molded parts using three-dimensional simulations. (Jeju Island, Korea), p. 040007.

Wassner, E., and Maier, R.D. (2000). Shear-induced crystallization of polypropylene melts. In Proceedings of the International Congress on Rheology, (Cambridge), p.

Zhang, H.L., Ong, N.S., and Lam, Y.C. (2008). Mold surface roughness effects on cavity filling of polymer melt in micro injection molding. Int J Adv Manuf Technol *37*, 1105–1112.

Zheng, R., and Kennedy, P.K. (2004). A model for post-flow induced crystallization: General equations and predictions. Journal of Rheology *48*, 823–842.

Zinet, M. (2010). Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques. Thèse de doctorat. INSA Lyon.

Zoetelief, W.F., Douven, L.F.A., and Housz, A.J.I. (1996). Residual thermal stresses in injection molded products. Polym. Eng. Sci. *36*, 1886–1896.

Zoller, P., and Walsh, D.J. (1995). Standard pressure-volume-temperature data for polymers (Lancaster, PA: Technomic Pub. Co).

HESAM UNIVERSITÉ

Antoine DUPUIS

Arts et Métiers

Prédiction des retraits et déformations des pièces thermoplastiques injectées et renforcées par des fibres naturelles : optimisation sur des pièces de grandes dimensions en utilisant la simulation 3D

Résumé

L'injection de pièces en thermoplastique renforcé par des fibres peut engendrer, lors du refroidissement, de grandes déformations dues aux retraits non-homogènes et anisotropes du composite. Une prédiction précise des propriétés dimensionnelles est donc essentielle pour l'industrie. A l'heure actuelle, les codes de simulation du procédé d'injection prédisent un retrait final des pièces présentant des écarts avec les mesures sur pièces réelles, notamment pour le matériau de l'étude, un polypropylène renforcé à 20% en masse de fibres de chanvre. Pour cela, un moule de plaque instrumenté a été développé, permettant d'établir un dialogue entre la simulation du procédé sur le code Moldflow et les mesures orthotropes de retraits. D'un point de vue expérimental, la caractérisation fine de la microstructure induite, notamment par tomographie X, a permis d'avancer sur la compréhension des phénomènes physiques en jeu. Une augmentation linéaire de la concentration de fibres le long de l'écoulement explique en partie les variations induites par le procédé sur les propriétés thermomécaniques du composite. Un état d'orientation assez faible des fibres a été déterminé, il génère cependant une anisotropie marquée des propriétés thermomécaniques et des retraits, et suggère des propriétés élastiques anisotropes des fibres. Côté simulation, un critère de solidification qui permet de mieux appréhender l'effet de la cinétique de cristallisation induite par l'écoulement, améliore sensiblement la prédiction. Enfin, les mesures de champs de retraits ont été effectuées dans le plan d'écoulement à l'aide d'une technique innovante de corrélation d'images (DIC). L'utilisation de ces cartographies de retraits a mis en avant les améliorations significatives des résultats de simulation par l'enrichissement des lois constitutives du matériau.

Mots clés : procédé d'injection ; fibres naturelles ; orientation des fibres ; anisotropie des propriétés thermoélastiques ; cinétique de cristallisation ; mesures de champs par corrélation d'images (DIC)

Résumé en anglais

Injection molding of thermoplastic parts reinforced by fibers can generate high off-plane deformation at cooling due to non-homogeneous and anisotropic shrinkage. An accurate prediction of the dimensional properties is so necessary for the industry. Currently, simulation codes of injection molding process predict parts final shrinkage with deviations from experimental parts measurements, especially the studied material, a PP reinforced by 20% wt of hemp fibers. For that, a specific and instrumented mold with a simple geometry was developed, establishing a dialog between simulations done with Moldflow code and orthotropic shrinkage measurements. Experimentally, the detailed characterization of the induced microstructure, in particular by X-ray tomography, has made it possible to advance the understanding of the physical phenomena involved. A linear increase of fiber content with respect to flow length was measured and explains the process-induced variations in the thermomechanical properties of the composite. A very low fiber orientation state was also characterized, which however generates a significant anisotropy in thermomechanical properties and shrinkages, suggesting anisotropic elastic fiber properties. A solidification criterion for numerical simulation was also developed with a better description of the effect of the flow-induced crystallization kinetic. Lastly, full-field in-plane shrinkage measurements were performed with a Digital Image Correlation (DIC) methodology. The use of these shrinkage mappings highlighted the significant improvement of simulation results by the enhancement of the material constitutive equations.

Keywords: injection molding process; natural fibers; fiber orientation; thermoelastic properties anisotropy; crystallization kinetic; full-field shrinkage measurement with Digital Image Correlation (DIC)