



**HAL**  
open science

# Contribution à la compréhension de la fonctionnalisation mécanique de surface des composites à matrice thermoplastique (PEEK) destinés à l'assemblage par collage

Reda El Hak Ourahmoune

## ► To cite this version:

Reda El Hak Ourahmoune. Contribution à la compréhension de la fonctionnalisation mécanique de surface des composites à matrice thermoplastique (PEEK) destinés à l'assemblage par collage. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ECDL0068 . tel-00838760

**HAL Id: tel-00838760**

**<https://theses.hal.science/tel-00838760>**

Submitted on 26 Jun 2013

**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.



# Thèse

## de l'Université de Lyon

Délivrée par l'École Centrale de Lyon  
Cotutelle : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger

**Spécialité Sciences des Matériaux**

Soutenue publiquement le 20 décembre 2012  
Par

**Mr. Réda el Hak OURAHMOUNE**

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR 5513 CNRS

---

**Contribution à la compréhension de la fonctionnalisation  
mécanique de surface des composites à matrice  
thermoplastique (PEEK) destinés à l'assemblage par collage**

---

École Doctorale Matériaux de Lyon

Composition du jury :

<b>B. Berthel</b>	Maître de conférences, Ecole Centrale de Lyon	Co-directeur
<b>M. A. Djeghlal</b>	Professeur, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger	Rapporteur
<b>T.G. Mathia</b>	Directeur de recherche émérite CNRS, LTDS	Président
<b>N. Mesrati</b>	Professeur, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger	Co-directeur
<b>F. Jacquemin</b>	Professeur, Ecole Centrale de Nantes	Rapporteur
<b>M. Salvia</b>	Maître de conférences, Ecole Centrale de Lyon	Directeur
<b>M. Wieczorowski</b>	Professeur, Université de technologies, Poznan, Pologne	Rapporteur

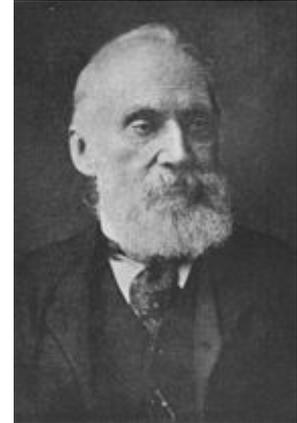


---

*A ma fille Célia*

*31-Aout-2012*





*"In physical science the first essential step in the direction of learning any subject is to find principles of numerical reckoning and practicable methods for measuring some quality connected with it. I often say that when you can measure what you are speaking about, and express it in numbers, you know something about it; but when you cannot measure it, when you cannot express it in numbers, your knowledge is of a meagre and unsatisfactory kind; it may be the beginning of knowledge, but you have scarcely in your thoughts advanced to the state of Science, whatever the matter may be."*

*Lord Kelvin (William Thomson)*

*(1824 - 1907)*

*[PLA, vol. 1, "Electrical Units of Measurement", 1883-05-03]*



## Remerciements

*Cette thèse a commencé à la suite de l'accueil chaleureux que m'ont réservé Madame Michelle Salvia et toute l'équipe du LTDS au sein du laboratoire.*

*Je remercie vivement Madame M. Salvia pour la confiance qu'elle m'a accordée, l'attention qu'elle a apportée au bon déroulement de ce travail et les nombreux conseils qu'elle a su me promulguer pour la rédaction de ce manuscrit. Je lui suis doublement reconnaissant pour m'avoir permis d'étoffer et de diversifier ma formation initiale.*

*Je tiens à remercier le Professeur N. Mesrati qui a assuré son rôle de codirecteur de thèse de la partie Algérienne et ces engagements administratifs vis-à-vis de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Je remercie également Dr. B. Berthel d'être présent pendant ces années de thèse et son initiation technique.*

*Mes profonds remerciements vont à Monsieur T.G. Mathia Directeur de recherche émérite CNRS à l'Ecole Centrale de Lyon. Je lui ai très reconnaissant tout d'abord d'avoir l'honneur de présider ma soutenance de thèse. Aussi, d'avoir la chance de faire sa connaissance tout au long de mes années de thèse passées au LTDS, les discussions, les conseils, l'aide qu'il m'a apporté et tout simplement l'amitié qu'il a su me donner.*

*Je remercie MM. les Professeurs M. A. Djeghlal (Ecole Nationale Polytechnique d'Alger), F. Jacquemin (Ecole Centrale de Nantes) et M. Wieczorowski (Université de technologie de Poznan Pologne), d'avoir donné de leur temps et disponibilités pour évaluer et corriger ce travail en tant que rapporteurs, aussi de m'avoir fait l'honneur de faire partie des membres du jury.*

*Je tiens à remercier notre chef d'équipe Dr. Siegfried Fouvry de mettre à ma disposition les équipements métrologiques nécessaires pour l'accomplissement de ce travail. Je remercie vivement aussi le Professeur Stéphane Benayoun et le Docteur Stéphane Valette de m'avoir donné toute la liberté d'utilisation de leurs matériels en particulier le tensiomètre.*

*Par ailleurs, je remercie aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin dans ce travail, en commençant par le chef technicien du groupe Mr. Jean-Michel Vernet pour toutes les pièces et les montages réalisés et sa réactivité légendaire. Je remercie également les personnes, qui sans elles, le labo ne serait pas aussi convivial Mme Dominique Viencentilli*

et Hélène Schoch. Ainsi que, les responsables techniques et logistiques (MEB, infrarouge, azote liquide, ...etc.) Mr. Bernard Beaugiraud et Mme. Denyse Juve pour leurs aides précieuses.

Je n'oublierai jamais les bons moments passés au côté des membres du LTDS et du D4 en particulier. Tous les collègues et amis qui m'ont soutenu pendant ces années de thèse. Merci à (dans un ordre aléatoire) Mehdi (dit El-Jack) pour ses encouragements continus, Mounia, Fathia, Jeremy, Camille la grande, Camille la petite, Sabrina, Nabil, Benjamin, Stéphane, Olivier, Odin, Eric (l'ingé.), Kasia ,Rabah, Vanessa, Pavel, Guillaume, Sofien, Thomas, Stéphanie, Abdel, Alixe, Romain, Chang, Sofia, Richard,... merci à tous ceux que j'ai eu le plaisir de rencontrer durant cette thèse qui m'ont aidé, soutenu, accueilli, la liste serait trop longue pour figurer ici.

Je tiens à remercier ma famille (grande et petite) de m'avoir épaulé dans tous les sens du terme malgré la distance qui m'a séparé d'eux durant toutes ces années de thèse, ma grand-mère, mon père, ma mère, mes trois frères « Walid, Adel et Djallil », mes oncles et tantes maternelle et tous les membres de la grande famille (Lotissement Michel).

Et en fin, je remercie ma moitié « Akila » que nous avons eu un joli cadeau livré par la cigogne au moment de la rédaction de la thèse, notre fille Célia. Je la remercie pour sa patience (sur tout), son amour, son soutien, ses encouragements et de m'avoir supporté pendant ces années de thèse principalement la dernière année.

Réda Ourahmoune



## Résumé

L'assemblage des matériaux composites thermoplastiques tel que le PEEK est l'une des problématiques majeure de l'industrie aéronautique. Actuellement, différentes techniques sont développées pour assurer l'assemblage structural de ces matériaux, tels que : le soudage, le rivetage, le boulonnage et le collage. Les enjeux industriels majeurs sont principalement, à l'heure actuelle, la conception des structures simplifiées au maximum afin de réduire les coûts de production et la réduction des consommations énergétiques. A cet effet, l'industrie aéronautique fait fréquemment appel à l'assemblage par collage en raison de nombreux avantages qu'il offre (gain de poids, distribution régulière des contraintes, absence de trous...) par rapport aux autres techniques existantes.

Le PEEK (PolyEtherEtherKetone), est un matériau polymère semi-cristallin thermoplastique, à hautes performances. Ce matériau est souvent utilisé dans l'industrie aéronautique principalement renforcé par des fibres de carbone ou de verre. Cependant, du fait du niveau élevé de sa résistance chimique l'assemblage par collage du PEEK et de ses composites nécessitent des traitements de surfaces appropriés et optimisés. Or, afin d'obtenir un système collé à haute performance, la problématique scientifique et technique doit être concentrée sur la jonction entre les éléments à assembler. En effet, la qualité de cette jonction est de la plus haute importance car elle doit permettre un transfert optimal des contraintes thermomécaniques lorsque l'assemblage est soumis à ses conditions d'usage.

Cette étude concerne donc, l'amélioration des propriétés mécaniques (monotones et cycliques) de l'assemblage par collage PEEK/PEEK. Dans cette optique, un traitement de surface simple de mise en œuvre est proposé. Ce traitement est le sablage, qui permet la modification topographique (morphologique) de surface. La compréhension des différents phénomènes d'interaction aux interfaces intervenant dans l'amélioration du comportement mécanique du joint de colle et qui s'inscrit dans la triptyque : « Rhéologie, Physico-chimie et topographie », est l'enjeu scientifique majeur dans cette thèse.

Dans un premier temps, l'influence des paramètres du traitement tels que le temps de projection, la taille des particules, sur la morphologie de surface de différents matériaux à base de PEEK a été analysée, permettant ainsi d'établir la corrélation entre les paramètres morphologiques et les mécanismes de modification topographique de surface intervenants pendant le traitement de surface.

L'un des facteurs clefs pour la compréhension des mécanismes d'interaction entre l'adhésif liquide et le substrat solide est la mouillabilité. L'analyse du comportement au mouillage en fonction des différents paramètres du traitement a été réalisée. La mouillabilité des surfaces traitées est fortement affectée par la rugosité de surface créée après ce traitement. La relation entre les paramètres morphologiques et la mouillabilité a été discutée.

Enfin, l'influence des paramètres du traitement par sablage sur le comportement mécanique monotone et à long terme (essais de fatigue) sur la résistance du joint colle a été étudié à l'aide d'essais de cisaillement sur éprouvettes à simple recouvrement. Ceci a conduit, à la proposition de paramètres morphologiques surfaciques spécifiques pour l'optimisation du comportement mécanique du joint de colle des matériaux composites à matrice PEEK.

**Mots clés** : PEEK, Composites à fibres discontinues, Composites quasi-isotropes, Sablage, Rugosité, Paramètres morphologiques, Mouillabilité, Collage, Essai à simple recouvrement, Essai de fatigue, Energie dissipée.

## Abstract

One of most problematic in the aeronautical industries is the structural joining of the high performance thermoplastic composites like PEEK composites. Actually, a lot of technologies are used for joining thermoplastic composites like welding, bolting, riveting, fastening and adhesive bonding. Due to the various advantages that characterize the adhesive bonding method, such an uniform stress distribution along the joint, weight-light and cost reduction, makes this technique more desirable to join thermoplastic composites materials compared to the other joining techniques.

PEEK (PolyEtherEtherKetone) is a semi-crystalline thermoplastic material with high performance. This material is widely used in aeronautical industries, principally, reinforced with carbon or glass fibres. However, its high chemical resistance makes the adhesive bonding of PEEK and its composites difficult and therefore an appropriate and optimised surface treatment is necessary. In the aim to obtain a bonded system with high performance, scientific and technical problematic should be focussed on the junction between adherents. Indeed, the quality of this junction is of utmost importance because it must allow optimum transfer of thermo-mechanical stresses when the assembly is subject to its terms of use. Though, at this time it is well known that thermoplastic composite materials are difficult to bond without surface treatment.

This study, therefore, relates to the improvement of mechanical properties (monotonic and cyclic) of the adhesive bonding system PEEK / PEEK. In this context, a surface treatment, easy to implement, is proposed. This surface treatment is sandblasting, which enables surface topographic (morphological) modifications. Understanding of various phenomena of interfaces interaction involved in the improvement of the mechanical behavior of the adhesive joint and is part of the triptych "Rheology, Physico-chemistry and topography" is the major scientific challenge in this thesis.

Initially, the influence of processing parameters such as the projection time, the particle size on surface morphology of various materials based on PEEK was analyzed, thus allowing

establishing the correlation between morphological parameters and modification mechanisms involved during surface treatment surface.

One of the key factors for understanding the mechanisms of interaction between the liquid adhesive and the solid substrate is wettability. The analysis of the wetting behavior as a function of various parameters of the treatment was performed. The wettability of treated surfaces is strongly affected by surface roughness created after this treatment. The relationship between morphological parameters and wettability was discussed.

Finally, the influence of sandblasting processing parameters on the mechanical behavior in monotoning and long-term (fatigue tests) of the adhesive joint strength was studied, using single lap shear tests specimens. This has led to the proposal of specific surface morphological parameters for the optimization of the mechanical behavior of the adhesive joint of PEEK and its composites.

***Keywords:*** PEEK, Short fibres reinforced composites, Quasi-isotropic composites, Roughness, Sandblasting, Morphological parameters, Wettability, Adhesive bonding, Single lap shear test, Fatigue test, Dissipated energy.



# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	7
1. Contexte.....	9
2. Objectifs de la thèse.....	12
<b>Chapitre I : PEEK et ses Composites</b> .....	15
Partie I : Aperçu général sur les matériaux à base de PEEK	
I.1. Introduction.....	19
I.2. Synthèse du PEEK .....	20
I.3. Cristallinité du PEEK.....	21
I.3.1. Morphologie de la phase cristalline du PEEK.....	22
I.4. Les matériaux composites .....	25
I.4.1. Composites à base de PEEK.....	26
I.4.1.1. Injection à haute pression .....	26
I.4.1.2. Mise en œuvre par drapage et autoclave.....	28
I.4.2. Interface fibre matrice dans les composites à matrice thermoplastique.....	30
Partie II : Procédures expérimentales : Caractérisations des matériaux	
II.1. Descriptions des matériaux .....	33
II.1.1. Matrices PEEK.....	33
II.1.2. Les composites injectés à base de PEEK.....	34
II.1.3. Composite à base de pré-imprégné unidirectionnel.....	36
II.2. Analyse structurale.....	37
II.2.1. Morphologie structurale des composites .....	37
II.2.1.1. Composites à base de PEEK 90G.....	37
II.2.1.2. Composites à base de PEEK 450G .....	40
II.2.1.3. Composite quasi-isotrope PEEK APC2/AS4.....	41
II.2.2. Estimation du taux de fibres.....	41

II.3.	Analyse thermique ( <i>Differential Scanning Calorimetry DSC</i> ) .....	44
II.3.1.	Méthodologie expérimentale des tests en DSC .....	45
II.3.2.	Comportement thermique .....	47
II.3.2.1.	Transition vitreuse .....	48
II.3.2.2.	Enthalpie de fusion et cristallinité .....	49
II.4.	Analyse thermomécanique ( <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> ) .....	53
II.4.1.	Méthodologie expérimentale des tests DMA .....	54
II.4.2.	Analyse du comportement thermomécanique .....	55
II.4.2.1.	PEEK et ses composites à base résine 90G .....	55
II.4.2.2.	PEEK et ses composites à base résine 450G .....	57
II.4.2.3.	Composite à base de PEEK APC2/AS4 .....	59
II.4.2.4.	Comportement thermomécanique PEEK quasi-amorphe .....	60
II.4.2.5.	Comparaison entre les différents matériaux .....	61
II.5.	Caractérisation des surfaces .....	63
II.5.1.	Détermination du taux de cristal en surface par analyse spectroscopie par infrarouge FTIR .....	63
II.5.2.	Micro dureté .....	67
II.5.3.	Essai de rayage (Sclérométrie) .....	69
II.6.	Conclusion partielle .....	75
 <b>Chapitre II : Traitement et caractérisation de surface : Sablage</b> .....		 77

Partie I : Analyse bibliographique

I.1.	Introduction .....	81
I.2.	Types de traitement de surface avant collage .....	81
I.2.1.	Traitements chimiques .....	81
I.2.2.	Traitement par fluoration .....	83
I.2.3.	Traitement par plasma .....	83
I.2.4.	Traitement par Flammage .....	85
I.2.5.	Traitement par laser .....	86
I.3.	Traitements par procédés mécaniques .....	88
I.3.1.	Abrasion à l'aide d'un papier abrasif .....	88
I.3.2.	Abrasion par projection de particules (Sablage) .....	89
I.3.2.1.	Paramètres du traitement par sablage .....	90

I.3.2.2.	Particules abrasives .....	91
I.3.2.3.	Angle d'impact et vitesse du flux des particules.....	92
I.3.3.	Comportement à l'érosion des matériaux à base polymère .....	93

Partie II : Procédures expérimentales

II.1.	Traitement de surface par sablage.....	97
II.1.1.	Descriptif du montage expérimental .....	97
II.1.2.	Description de l'opération de sablage .....	99
II.1.3.	Choix des paramètres et conditions du traitement.....	99
II.1.3.1.	Particules abrasives .....	100
II.1.3.2.	Temps de projection .....	100
II.2.	Analyse de la morphologie de surface .....	101
II.2.1.	Analyse de surface qualitative .....	101
II.2.2.	Analyse de surface quantitative.....	102
II.2.2.1.	Techniques d'analyses morphologiques des surfaces .....	102
II.2.2.2.	Quantification des surfaces .....	105
II.3.	Applications des paramètres morphologiques à l'analyse des surfaces vis-à-vis des conditions de traitement.....	114
II.3.1.	Matériaux à base de PEEK 90G et 450G .....	114
II.3.1.1.	Analyse des surfaces en 3 dimensions .....	114
II.3.1.2.	Analyse des surfaces en 2 dimensions .....	124
II.3.2.	PEEK APC2/AS4 .....	128
II.4.	Conclusion partielle.....	135

**Chapitre III : Morphologie de surface vs Mouillabilité..... 137**

Partie I : Mouillabilité aspect fondamental

I.1.	Introduction.....	141
I.2.	Angle de contact.....	141
I.3.	Mouillage des surfaces rugueuses.....	142
I.3.1.	Hystérèse de mouillage.....	145
I.3.2.	Influence de la gravité et du volume de la goutte .....	146

Partie II : Procédures expérimentales

II.1.	Présentation de l'essai de mouillabilité .....	149
II.2.	Méthodologie d'essai de mouillabilité .....	151
II.3.	Influence des conditions de traitement sur l'évolution de l'angle de contact apparent.....	153
II.3.1.	Effet du temps de projection de particules.....	153
II.3.2.	Effet de la taille moyenne des particules.....	155
II.4.	Corrélation entre le comportement au mouillage et la morphologie de surface.....	155
II.4.1.	Analyse statistique.....	156
II.4.2.	Paramètres morphologiques pertinents en relation avec la mouillabilité .....	157
II.4.2.1.	Paramètres morphologiques calculés à partir des topographies 3 dimensions.....	157
II.4.2.2.	Paramètres morphologiques calculés à partir des profils 2 dimensions ( <i>Cas des matériaux injectés Victrex®</i> ) .....	161
II.4.2.3.	Proposition d'un facteur pour la caractérisation en 3 dimensions (caractérisation globale) .....	163
II.4.3.	Influence de la physico-chimie de surface.....	166
II.5.	Conclusion .....	167

**Chapitre III: Assemblage par collage : comportement mécanique et durabilité ..... 169**

Partie I : Assemblage par collage

I.1.	Introduction.....	173
I.2.	Adhésion-adhérence .....	173
I.3.	Méthodes de caractérisation des joints collés.....	174

Partie II : Caractérisation mécanique des assemblages par collage des composites à base PEEK

II.1.	Test de cisaillement à simple recouvrement .....	178
II.2.	L'adhésif structural.....	179
II.2.1.	Analyse thermique de l'adhésif.....	179
II.3.	Technique de fabrication des éprouvettes .....	182
II.3.1.	Découpe des échantillons.....	182
II.3.2.	Préparation des surfaces .....	183

II.3.3.	Fabrication des éprouvettes .....	184
II.4.	Protocole d'essai de cisaillement à simple recouvrement .....	185
II.5.	Evolution de la contrainte maximale à rupture en fonction des conditions de traitement	186
II.5.1.	Composites PEEK 90G renforcés par des fibres discontinues .....	186
II.5.1.1.	Influence des paramètres de projection .....	188
II.5.1.2.	Contrainte de cisaillement à rupture ( $\tau_r$ ) versus paramètres morphologiques 190	
II.5.1.3.	Analyse des faciès de rupture .....	193
II.5.2.	Composites renforcés en fibres continues .....	197
II.5.2.1.	Influence de la taille moyenne des particules sur ( $\tau_{max}$ ) .....	198
II.6.	Conclusion partielle.....	202

Partie III : Durabilité des assemblages par collage (Essais de fatigue)

III.1.	Présentation de l'essai de fatigue .....	203
III.2.	Configuration et préparation de surface des matériaux choisis.....	204
III.3.	Protocole d'essai de fatigue.....	205
III.4.	Exploitation des essais de fatigue.....	206
III.4.1.	Courbes de Wöhler .....	207
III.4.2.	Suivi de l'endommagement.....	208
III.4.2.1.	Evolution de l'énergie dissipée et la raideur du système .....	209
III.4.2.2.	Analyse des faciès de rupture .....	214
III.5.	Conclusion partielle.....	216

<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>219</b>
--	------------

<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>225</b>
---	------------

<b>Liste des figures .....</b>	<b>237</b>
--------------------------------	------------

<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>247</b>
--------------------------------	------------

**ANNEXES**

ANNEXE I : Paramètres morphologiques.....	251
---	-----

ANNEXE II : Emission Acoustique (EA) .....	263
--	-----



# **Introduction générale**



## 1. Contexte

La concurrence et l'innovation technologique dans le domaine des transports en particulier aéronautique, entraînent le développement de nouveaux matériaux permettant aux industriels d'envisager des solutions techniques innovantes et concurrentielles. Dans cette optique, les matériaux composites sont de bons candidats et c'est la raison pour laquelle ils se développent de façon très significative. Cependant, les matériaux actuellement utilisés ont atteint un plateau de performances techniques et économiques qui ne permet plus de répondre aux futures problématiques dictées par des contraintes de coût, de masse, de performances mécaniques mais aussi surtout d'environnement. Le développement de nouveaux matériaux multifonctionnels à base de thermoplastiques est l'une des solutions envisageables dans le concept et le design de nouvelles structures dans l'industrie aéronautique mais aussi automobile. Dans cet esprit, l'un des matériaux thermoplastiques existant de nos jours qui offre des performances remarquables que ce soit mécanique ou thermique est le PolyEtherEtherKetone (PEEK), polymère thermoplastique semi-cristallin dit de haute performance. Ce matériau se caractérise par une bonne stabilité thermique, chimique et une bonne résistance au choc (Jones 1985; May 1988; Rigby 1985).

La réduction de la consommation de l'énergie et le "produire propre" sont actuellement des enjeux sociétaux majeurs. Pour répondre à de tels enjeux et améliorer la performance des machines et des équipements, l'allègement des structures par l'intégration et l'assemblage de multi-matériaux constitue un défi de premier ordre pour les industriels. Dans ce cadre, l'assemblage par collage est une technologie d'une extrême pertinence.

L'assemblage des matériaux composites fait fréquemment appel au collage en raison de nombreux avantages qu'il offre par rapport aux autres techniques existantes (soudage, rivetage, boulonnage, brassage,...) telles que : une réduction notable de la masse des structures, une liaison continue et rigide qui permet une répartition uniforme des contraintes contrairement à l'assemblage par boulonnage ou rivetage, la possibilité d'assembler des matériaux très différents (verre/métal, plastique/métal, composite/métal, caoutchouc/métal.....) et, dans la plupart des cas, l'amélioration de la tenue à la corrosion des systèmes considérés.

En revanche, la faible énergie de surface et la grande stabilité chimique du PEEK rend son assemblage par collage difficile en comparaison aux alliages métalliques et aux composites thermodurcissables.

Les performances finales des assemblages par collage dépendant de façon significative de la qualité des interfaces formées entre leurs divers constituants, il est évident qu'une meilleure compréhension des phénomènes d'adhésion est requise pour tenter de les améliorer. L'adhésion recouvre en fait une grande variété de concepts et d'idées, selon que l'on se place d'un point de vue moléculaire, microscopique ou macroscopique, et concerne aussi bien la formation de l'interface (établissement de liaisons interfaciales) que la rupture du système considéré.

Les différents modèles proposés d'adhésion sont présentés dans la *Figure A. 1* et décrits ci-dessous :

- *L'ancrage mécanique*

Mc Bain et Hopkins en 1925 ont été les premiers à proposer la théorie mécanique, cette théorie est considérée comme étant la plus ancienne (MC. Bain 1925). Elle stipule que l'adhésion est gouvernée par l'accrochage de l'adhésif dans les microcavités et les irrégularités de la surface. Il est nécessaire cependant que la colle pénètre dans la totalité du volume des irrégularités afin de ne pas piéger les bulles d'air, ce qui correspond à un mouillage parfait.

- *Théorie de la diffusion*

La théorie de la diffusion a été proposée initialement par Voyutskii (1957). L'adhésion intrinsèque des polymères entre eux et avec eux-mêmes (auto-adhésion) serait due à la diffusion des molécules de polymère à l'interface, selon un mécanisme appelé reptation, qui concerne les longues chaînes polymères, qui sera décrit plus tard par de Gennes (1971). La zone interfaciale est appelée interphase. Cette théorie ne peut s'appliquer que pour des matériaux ayant une solubilité mutuelle et une mobilité suffisante des macromolécules ou des segments de chaînes.

- *Théorie électrostatique*

Deryagin et Krotova (1948) ont observé des phénomènes électrostatiques lors de la séparation d'assemblages ce qui les a amené à proposer une théorie électrique de l'adhésion. Ils supposent que l'adhésif et le substrat ayant des structures électroniques différentes, il y a transfert d'électrons et formation d'une double couche de charge électrique à l'interface. L'adhésion est présumée due à l'existence des forces attractives à travers la double couche électrique.

- *Formation de liaisons covalentes*

La théorie de la liaison chimique est fondée sur l'idée que l'adhésion entre deux solides est d'autant plus forte que ces deux surfaces développent à leurs interfaces des réactions chimiques donnant lieu à des liaisons de valence (notamment covalentes).

- *Théorie de l'adsorption ou du mouillage*

Cette théorie est reliée aux forces secondaires, initialement proposées par Van der Waals, qui gouvernent essentiellement les phénomènes de mouillage et d'absorption. Les forces secondaires sont directement liées aux énergies libres de surface et d'interface, des surfaces en contact. Ces énergies libres sont impliquées directement dans le travail thermodynamique d'adhésion,  $W_A$ , entre l'adhésif et le substrat, et peuvent être caractérisées par des mesures de mouillabilité. Le travail d'adhésion est défini par l'équation de Dupré suivante :

$$W_A = \gamma_x + \gamma_y - \gamma_{xy} \quad \text{Eq. 1}$$

Où  $\gamma_x$  et  $\gamma_y$  sont les énergies libres de surface de chaque phase et  $\gamma_{xy}$  l'énergie libre d'interface. Le travail thermodynamique d'adhésion  $W_A$ , quantifie la qualité de l'adhésion entre deux matériaux. Si  $W_A > 0$ , l'adhésion sera favorisée thermodynamiquement.

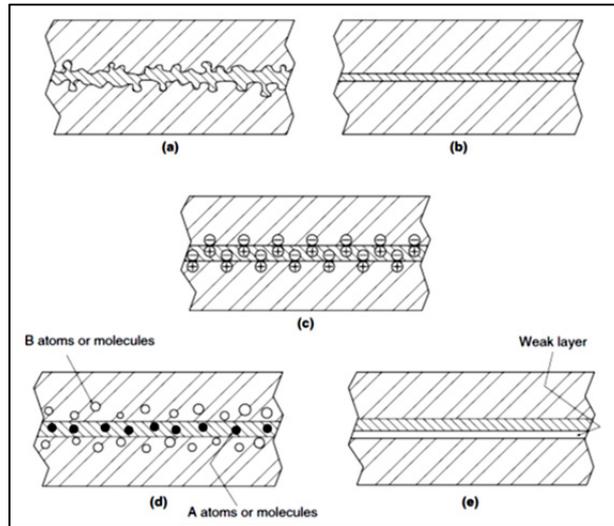


Figure A. 1. Illustration schématique des différents mécanismes pouvant intervenir dans l'action de l'adhésion dans un assemblage par collage : (a) ancrage mécanique, (b) collage secondaire par adsorption avec un propre mouillage par l'effet des énergies de surface, (c) attraction électrostatique à la séparation des charges, (d) inter-diffusion d'atomes ou des molécules entre l'adhésif et le substrat et (e) formation de couche de faible cohésion entraînant à la rupture du joint (Robert 2004).

La science de l'adhésion se situe à la frontière de plusieurs domaines scientifiques : physico-chimie des surfaces et interfaces, science des matériaux, mécanique et micromécanique des fractures, rhéologie, ...etc. Cette multiplicité d'approches et la complexité des phénomènes d'adhésion ont généré toutes ces diverses théories d'adhésion citées ci-dessus. Chacune de ces théories est valable dans un domaine précis dépendant de la nature des solides en contact et des conditions de formation des systèmes.

Il est bien connu de nos jours que le traitement de surface est une étape primordiale, assurant la tenue et la durabilité des joints de colle. L'un des traitements de surface économique et simple de mise en œuvre à l'échelle industrielle est le sablage. Ce traitement donne son efficacité dans le domaine du collage par la création des aspérités et vallées en surface par le biais de la modification morphologique de surface c'est-à-dire dans la « génération de nouvelles caractéristiques de surface ». Donc, en théorie le principal mécanisme intervenant dans l'adhésion après l'application de ce traitement est l'ancrage mécanique. Néanmoins, l'efficacité du joint de colle repose sur plusieurs facteurs intervenant dans la fonctionnalisation de la surface. En tenant compte de la théorie des ensembles ces facteurs peuvent être représentés en deux groupes d'ensemble interconnectés (cf. Figure A. 2).

Le choix du traitement de surface dépend étroitement de la nature des substrats (matériaux) qui est lié directement à la fonction à optimiser. Cependant, la fonction finale de la surface est

interconnectée à trois groupes principaux incluant plusieurs propriétés à prendre en compte : les propriétés physico-chimiques qui peuvent être influencées par divers paramètres (taux de cristallinité du polymère thermoplastique, nature de l'adhésif, comportement au mouillage ...), la rhéologie des surfaces qui est intimement liée à la présence et la nature des fibres, la dureté du substrat , ...) et la morphologie de surface en termes de paramètres de rugosité (l'anisotropie, les motifs des profils, l'amplitudes des hauteurs ...).

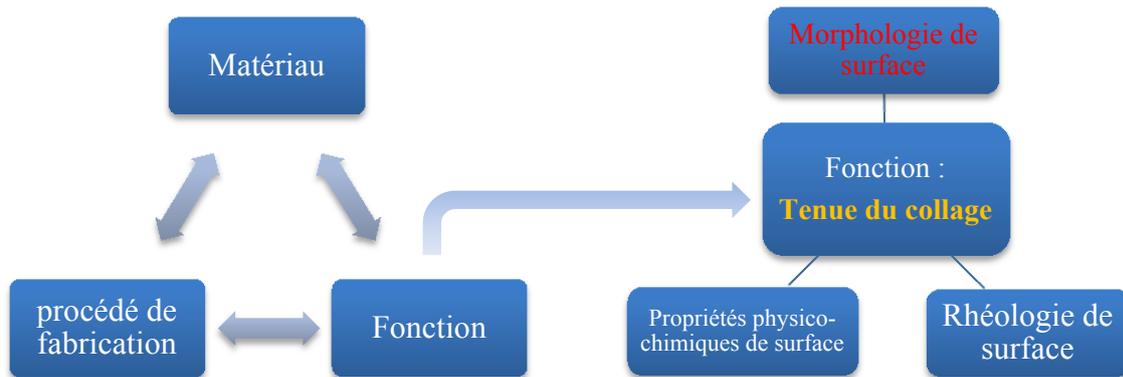


Figure A. 2. Diagramme topologique de fonctionnalisation de surface.

Dans cette optique l'optimisation de la tenue mécanique des joints est considérée en tenant compte d'une approche topologique en termes d'ensemble de propriétés de surface rhéologiques, physico-chimiques et morphologiques, dans le but d'aboutir à une intersection définissant la fonctionnalisation de la surface.

## 2. Objectifs de la thèse

La présente étude fait partie du programme INMAT2 (INnovative composites MATerials) qui est un programme de Recherche & Technologie coordonné par AIRBUS, qui doit permettre de disposer d'une nouvelle génération de matériaux composites à matrice thermoplastique en rupture par rapport à l'existant via la nature de sa matrice et l'intégration de fonction dans le matériau.

Le programme se divise en plusieurs lots en collaboration avec 12 partenaires. Les thèmes des lots sont identifiés comme suit :

Lot 1 : alliages thermoplastiques ;

Lot 2 : multiaxiaux thermoplastiques;

Lot 3 : matériaux thermoplastiques injectés ;

Lot 4 : ensimage de fibres de carbone ;

Lot 5 : collage thermoplastique.

Le LTDS (Laboratoire de Tribologie et Dynamiques des Systèmes) intervient dans le lot N°5, le but de ce lot est le développement d'une solution de collage pour les matériaux à base de PEEK, ne nécessitant pas de préparation de surface importante et destinée aux applications aéronautiques et spatiales.

L'un des objectifs industriels dans la présente partie est l'amélioration de la tenue mécanique de l'assemblage par collage des composites à matrice thermoplastique plus précisément les matrices à base de PolyEtherEtherKetone (PEEK), et ainsi que l'optimisation du procédé de traitement de surface.

L'objectif scientifique est la compréhension des différents phénomènes physico-chimiques et mécaniques intervenant dans l'adhérence des assemblages par collage du PEEK et ses composites ainsi que leur durabilité.

Le traitement de surface retenu est le sablage, qui signifie projection de particules à grande vitesse sur la surface dans le but de modifications topographiques de surface. Ce type de traitement est simple à mettre en œuvre et peu coûteux ; en outre, en respectant les normes de récupération des particules ce traitement peut être respectueux de l'environnement.

En introduisant l'approche topologique décrite précédemment, la multidisciplinarité du sujet devient prépondérante. Afin de mieux clarifier la démarche suivie dans cette étude le manuscrit a été divisé en quatre chapitres principaux, chaque chapitre se composant d'un rappel bibliographique, la méthodologie expérimentale et enfin d'une partie dédiée à la discussion des résultats.

Ce manuscrit est structuré comme suit :

Chapitre I. (*Matériaux et surfaces*) : une étude des propriétés structurales, thermiques et thermomécaniques des matériaux PEEK et ses composites a été effectuée.

Chapitre II. (*Procédé de génération de surface*) : présentation du traitement de surface et étude de l'influence des conditions de traitement sur les changements morphologiques surfaciques. En outre, une étude de corrélation entre les changements morphologiques et les mécanismes intervenant lors du traitement a été menée.

Chapitre III. (*Physico-chimie et mouillabilité*) : étude de la problématique du comportement au mouillage après modification de l'état de surface et proposition d'une démarche d'analyse morphologique décrivant le comportement au mouillage des surfaces rugueuses.

Chapitres IV. (*Tests d'adhérence et durabilité*) : étude du comportement mécanique des assemblages par collage des composites à base de PEEK en utilisant le test de cisaillement à simple recouvrement ; la corrélation entre les paramètres morphologiques et la résistance du joint de colle en monotone est discutée dans une première phase. Dans un second temps le comportement à long terme (fatigue) sera étudié afin d'identifier des paramètres influençant la durabilité des assemblages.

Enfin une conclusion et des perspectives de ce travail sont données dans la dernière partie de ce travail.



## Chapitre I :

# PEEK et ses Composites

**C**e chapitre se divise en deux parties, la première est une introduction générale sur le matériau PEEK et ses composites, de la synthèse du PEEK à l'élaboration des composites, en passant par les caractéristiques majeurs de ce matériau et ses composites. La deuxième partie présente les matériaux à base de PEEK étudiés, ainsi que leur caractérisation structurale (nature, taux, architecture, et orientation des fibres), thermomécanique (propriétés rhéologiques et viscoélastiques), thermique et physico-chimique (transitions thermiques et cristallinité).

*Mots clés : PEEK, Composites à base de PEEK, cristallinité, DMA, DSC, FTIR, transition vitreuse.*



## Sommaire

### Partie I Aperçu général sur les matériaux à base de PEEK

I.1.	Introduction .....	19
I.2.	Synthèse du PEEK .....	20
I.3.	Cristallinité du PEEK.....	21
I.4.	Les matériaux composites.....	25

### Partie II Procédures expérimentales : Caractérisations des matériaux

II.1.	Descriptions des matériaux.....	33
II.2.	Analyse structurale .....	37
II.3.	Analyse thermique ( <i>Differential Scanning Calorimetry DSC</i> ) .....	44
II.4.	Analyse thermomécanique ( <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> ) .....	53
II.5.	Caractérisation des surfaces.....	63
II.6.	Conclusion partielle.....	75



## Partie I

### Aperçu général sur les matériaux à base de PEEK.

#### I.1. Introduction

A la fin du vingtième siècle de nouvelles molécules de polymère ont été découvertes telles que le poly(oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) désigné par Poly Ether Ether Cétone- (PEEK). Le développement de ce matériau a commencé chez Imperial Chemical Industry (I.C.I). Actuellement, il est produit principalement par la société Victrex® basée en Angleterre, mais un concurrent est apparu en 2003, Gharda Chemical Ltd. implanté en Inde. La découverte des propriétés physiques exceptionnelles de ces matériaux polymères a apporté une avancée technologique considérable, essentiellement dans l'industrie des composites. De nos jours il est largement connu que le PEEK est un matériau thermoplastique semi-cristallin de hautes performances, se caractérisant par une excellente stabilité chimique, thermique et mécanique.

Le PEEK est utilisé généralement dans la technologie de pointe et de précision. Il présente un module de Young de l'ordre de 3,2 GPa à température ambiante et des températures de service allant jusqu'à 260 °C. En effet, le PEEK fait partie des polymères thermostables. Il présente une température de transition vitreuse  $T_g$  de l'ordre de 143°C, et une température de fusion  $T_f$  avoisinant les 330°C. Actuellement, le PEEK a trouvé une bonne place dans les industries de l'aérospatial, l'aéronautique et de l'automobile (Meyera 2009 ; Ezgi 2012 ; Bishopp 2011 ; Ronald 2010). Parallèlement à cela, le PEEK se caractérise par une bonne résistance à la dégradation chimique et biochimique vis-à-vis de la majorité des solvants classiques, et se dissout seulement dans certains acides concentrés tels que l'acide sulfurique, méthane-sulfonique ou l'acide fluorhydrique (Poly 2012). Ainsi le PEEK est un candidat idéal pour des applications industrielles impliquant des environnements sévères.

Du fait de ses propriétés thermiques et mécaniques, et de sa résistance chimique élevée, le PEEK est un des polymères thermoplastiques semi-cristallins le plus utilisé dans le domaine aéronautique et aérospatial. C'est la raison pour laquelle de nombreux travaux sont menés à l'heure actuelle sur le PEEK (Buggy 1994 ; Maksimov 1997), en particulier dans le domaine de l'amélioration des résistances interfaciales dans les composites, de l'adhésion et du comportement à long terme (Kemish 2010).

Ces excellentes propriétés sont associées en particulier à la présence des cycles aromatiques dans la chaîne macromoléculaire (*Figure 1.1*) associée à son caractère semi-cristallin. La (*Figure 1.1*) montre la structure moléculaire du PEEK.

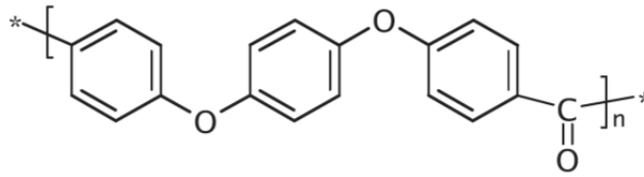


Figure I.1 Structure chimique du PEEK.

## I.2. Synthèse du PEEK

Le PEEK fait partie de la famille des Poly-aryl-ether-ketone. La synthèse historique du PEEK a été réalisée par polycondensation du bisphénolate avec des dihalogénures activés à l'aide du diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant et d'une base comme NaOH (Johnson 1967). Ces polymères de haut poids moléculaire étaient difficiles à obtenir en raison de la cristallinité et la non solubilité résultante dans du DMSO. Pour contourner le problème de solubilité, Attwood et Rose ont utilisé le diphenylsulfone comme solvant pour obtenir un PEEK à grand poids moléculaire (Figure.I.2) (Attwood 1981). La polymérisation a été effectuée à proximité du point de fusion du polymère pour maintenir la solubilité. (I.C.I) a commercialisé les premiers PEEK à haut poids moléculaire synthétisés par cette méthode en 1982.

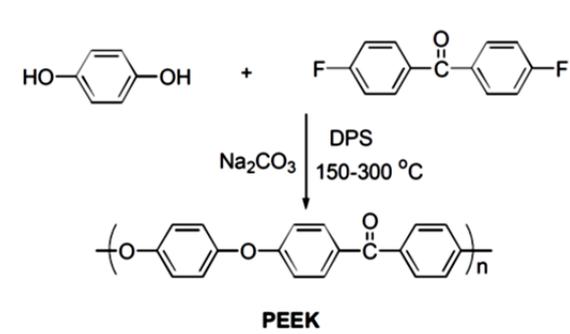


Figure I. 2. Réaction de polymérisation du PEEK à haut poids moléculaire (Attwood 1981).

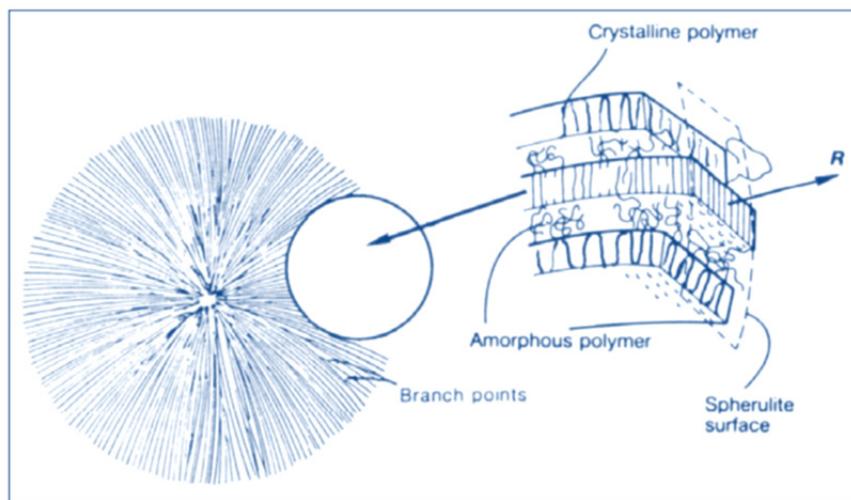
A titre d'exemple le Tableau I. 1 regroupe quelques caractéristiques moléculaires des grades usuels de PEEK commercialisés à l'heure actuelle par la société Victrex®.

	PEEK 90G	PEEK 150G	PEEK 450G
Viscosité (MPa.s)	90	150	450
M <sub>w</sub> (g/mole)	22600	28600	37200
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2,15	2,7	2,7

Tableau I. 1. Caractéristiques moléculaires de différents grades de PEEK Victrex®. (M<sub>w</sub> est la masse molaire moyenne en poids et M<sub>n</sub> est la masse molaire moyenne en nombre. Ces deux paramètres sont déterminés par chromatographie par exclusion stérique).

### I.3. Cristallinité du PEEK

La cristallisation est le processus par lequel des molécules non ordonnées dans un liquide se réorganisent pour former un solide ordonné. La cristallisation d'un polymère se produit généralement à des températures entre la transition vitreuse et la température de fusion. Dans cette région, les chaînes de polymère sont suffisamment mobiles pour être en mesure de former la phase cristalline ordonnée. Les polymères ne sont jamais totalement cristallins en raison de leurs grandes longueurs des chaînes et la grande viscosité associée à la fusion. Le modèle le plus largement reconnu de cristallisation polymère est celui de la théorie de la nucléation secondaire de Hoffman et Lauritzen (1960). Ce modèle décrit la cristallisation en fonction de la nucléation et de la croissance. La vitesse de formation de cristaux en forme de lamelles à chaînes avec une organisation régulière est gérée par la nucléation. Un noyau de type Gibbs constitué de plis réguliers avec la chaîne de rentrée adjacente est proposé (cf. *Figure I. 3*).



*Figure I. 3. Représentation schématique d'un sphérolite dans un polymère semi-cristallin (Cowie 1991).*

La cristallisation est un phénomène qu'il faut prendre en compte avec intérêt, car les propriétés des polymères en dépendent fortement. Par exemple, l'augmentation du taux de cristallinité dans le PEEK améliore les propriétés thermiques et mécaniques (Talbot 1987 ; Sarasua 1996 ; Lee 1987).

Le taux de cristallisation et la morphologie cristalline dépendent fortement de l'histoire thermique du matériau. En effet le PEEK peut être obtenu soit à l'état quasi-amorphe soit à l'état semi-cristallin suivant la vitesse de refroidissement à partir de l'état fondu. Ce phénomène est associé à la structure rigide du polymère (noyau aromatique). Pour la même raison le taux maximum de cristallinité du PEEK est faible (max  $\approx 40\%$ ) en comparaison à celui de polyoléfines classiques tels que le polypropylène (max  $\approx 70\%$ ).

### I.3.1. Morphologie de la phase cristalline du PEEK

La morphologie des polymères semi-cristallins peut être décrite selon 3 échelles d'organisation.

- *Echelle de l'angström :*

La conformation des chaînes macromoléculaires du PEEK engendre une structure cristalline orthorhombique (Iannelli 1993). Les paramètres de cette maille sont :  $a = 7,73-7,88 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,84-5,94 \text{ \AA}$  et  $c = 9,86-10,06 \text{ \AA}$  où  $c$ 'est dans la direction des chaînes (Dawson 1980 ; Rueda 1983 ; Wakelyn. 1984 ; Fratini 1986 ; Hay 1984 ; Hay1989). La valeur théorique de la masse volumique du PEEK qui serait entièrement cristallisé peut être déduite de ces paramètres. La valeur moyenne est de  $1,40 \text{ g/cm}^3$  (Dawson 1980 ; Hay 1984 ; Velisaris 1986 ; Wakelyn 1987). La masse volumique de la phase amorphe a été déterminée par plusieurs auteurs et est de  $1,26 \text{ g/cm}^3$  (Hay 1984 ; Cebe 1986 ; Velisaris 1986).

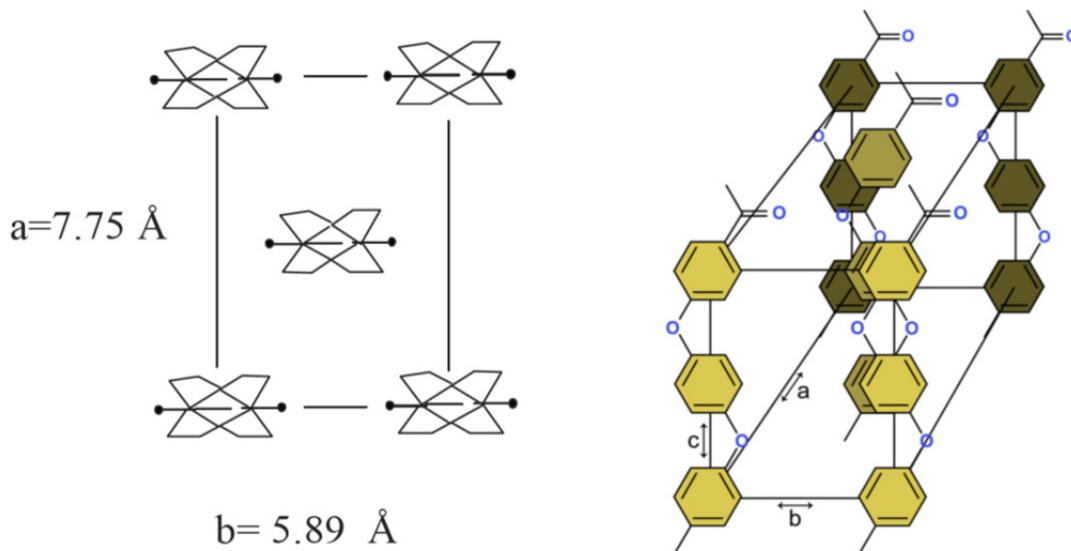


Figure I. 4 Structure cristalline du PEEK (Dawson 1980)

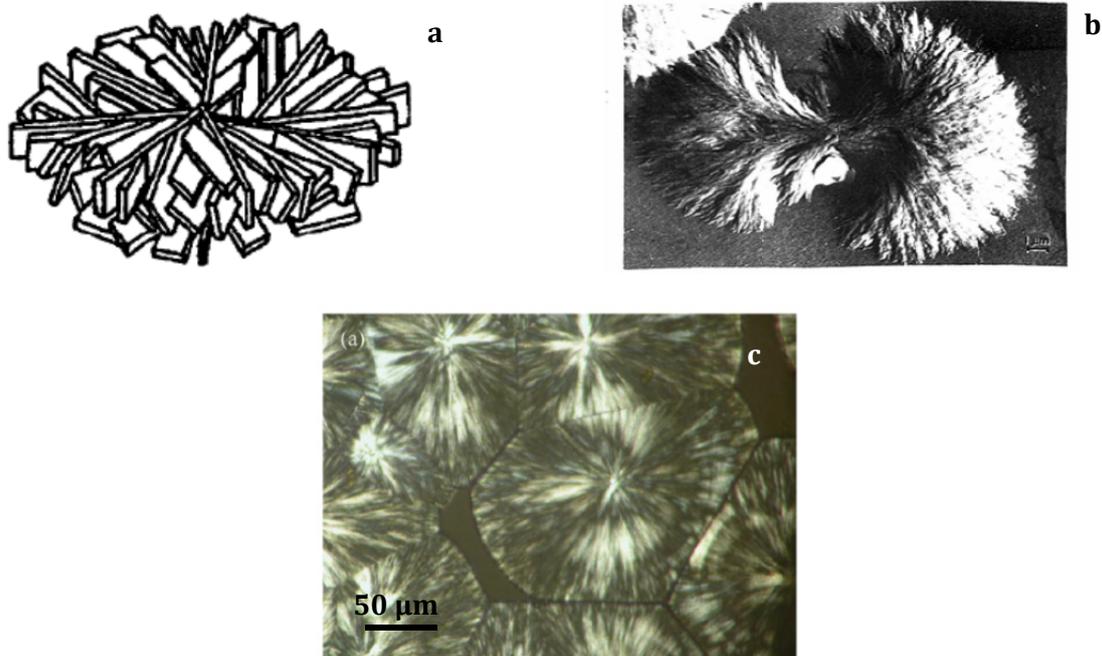
-*Echelle du nanomètre :*

Les cristallites peuvent être classées selon trois catégories : les micelles à frange, les cristallites à chaînes repliées et les lamelles à chaînes étendues. Dans le cas du PEEK, les lamelles sont du type à chaînes repliées quel que soit le mode de cristallisation (Waddon 1987 ; Waddon 1992.). La technique de diffraction des rayons X aux petits angles a montré que l'épaisseur des lamelles est comprise entre 2 nm et 6 nm (Blundell 1983 ; Wang 1992)

*Echelle du micron : morphologie cristalline,*

La morphologie du cristal sous forme de sphérolites, gerbes ou shish-kebabs résulte de l'organisation des lamelles. Dans le PEEK, les principales unités morphologiques sont des sphérolites qui ont été mises en évidence par microscopie électronique à transmission (Kumar

1986 ; Waddon 1992 ; Lovinger 1992) et à balayage (Olley 1986) et par microscopie en lumière polarisée (Kumar 1986 ; Jonas 1993) quelle que soit la température de cristallisation. La taille de ces sphérolites serait comprise entre 1 et 100 microns en fonction de l'histoire thermique et la densité des sites de nucléations (Blundell 1985 ; Kuo 2010). Une étude sur le PEEK réalisée par Basset et al. (Bassett 1988) en microscopie électronique à balayage a confirmé que, comme pour d'autres thermoplastiques semi-cristallins, les sphérolites sont des structures lamellaires qui croissent de façon radiale à partir d'un point de départ. Ce dernier peut être un germe du polymère lui-même ou un agent externe tel qu'une impureté, un agent nucléant, une particule de charge ou une surface externe.



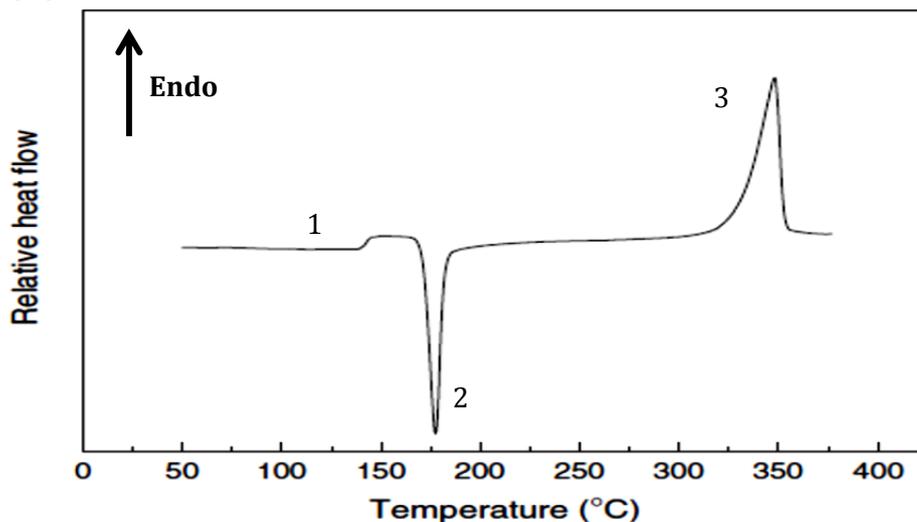
*Figure 1. 5. a) Représentation schématique d'un sphérolite, b) Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un sphérolite et c) Image obtenue par microscopie optique polarisée montrant les sphérolites de PEEK (Kuo 2010).*

A l'intérieur d'un sphérolite, l'espace inter-lamellaire est formé de la fraction de polymère qui n'arrive pas à cristalliser (phase amorphe) et parfois de lamelles cristallisées par épitaxie pendant la cristallisation secondaire. L'orientation des lamelles cristallines et le nombre de germes sont fortement influencés par l'effet des gradients thermiques ainsi que de la déformation.

Le PEEK peut être représenté par un modèle dit à « trois phases » : phase cristalline, phase amorphe mobile et phase amorphe dite rigide ou (RAF : Rigid Amorphous Fraction) (Leonardi 2012 ; Cheng 1986; Verma 1996; Tan 1999). Cette dernière est une partie amorphe hautement contrainte du fait de son voisinage avec les zones cristallines. Le taux de cette phase dépend de

l'histoire thermique du matériau. En effet, si la température de cristallisation est haute, Cebe et Huo (1994) ont montré que la (RAF) diminue fortement et que le système tend vers un modèle à deux phases.

En outre, le PEEK peut présenter comme le polyéthylène téréphtalate (PET), le phénomène de cristallisation froide. La *Figure I. 6* montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température obtenu par (D.S.C *Differential Scanning Calorimetry*) d'un PEEK quasi-amorphe. Cette technique permet la caractérisation thermique des matériaux polymères, et en particulier de mettre en évidence toutes les transitions thermiques du matériau telles que la température de la transition vitreuse et les températures de fusion et de cristallisation dans le cas d'un polymère semi-cristallin. Sur le diagramme de la *Figure I. 6* la déflexion de la courbe du flux de chaleur (1) est associée à la transition vitreuse qui est de l'ordre de 143°C. Le premier pic exothermique (2) correspond au phénomène de cristallisation froide. Ce phénomène est associé à une cristallisation qui apparaît à l'état solide, dès que les chaînes du polymère sont suffisamment mobiles pour se réarranger en phase cristalline, c'est-à-dire au-delà de la transition vitreuse. Le pic endothermique (3) correspond à la fusion de la phase cristallisée.



*Figure I. 6. Thermogramme du PEEK obtenu par DSC. (Zhang 2006).*

Parfois le PEEK présente un double comportement endothermique (Blundell et Osborn, 1983) avec deux pics de fusion distincts observés lors d'une analyse thermique en DSC. Différents auteurs suggèrent que le pic endothermique à basse température correspond à des petits cristaux associés à un phénomène de cristallisation lente autour de la température de cristallisation froide (Blundell 1983 ; Cebe 1986).

## I.4. Les matériaux composites

Un composite conventionnel se compose d'au moins deux matériaux non miscibles qui doivent agir de concert, permettant l'obtention de propriétés qu'on ne peut obtenir avec un seul constituant. La liaison entre les constituants est donc un facteur primordial.

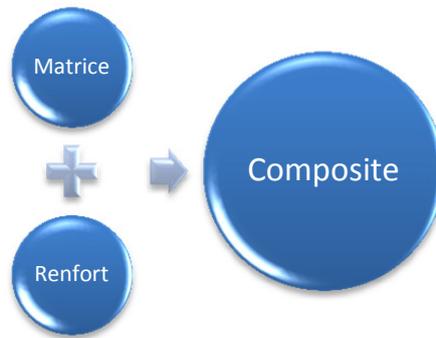


Figure I. 7. Différents constituants d'un composite.

De nos jours trois grandes familles de composites sont répertoriées : les composites à matrice polymère ou organique (CMO), à matrice métallique (CMM) et à matrice céramique (CMC). Dans le cas des composites à matrice organique, la matrice est un polymère soit thermoplastique soit thermodurcissable. Le renfort est généralement sous forme de fibres (fibres de carbone, fibres de verre, fibres naturelles,... etc.) qui peuvent être discontinues (parallèle ou aléatoirement dispersées) ou continues (empilement de plis de même orientation ou d'orientations différentes) (cf. Figure I. 8).

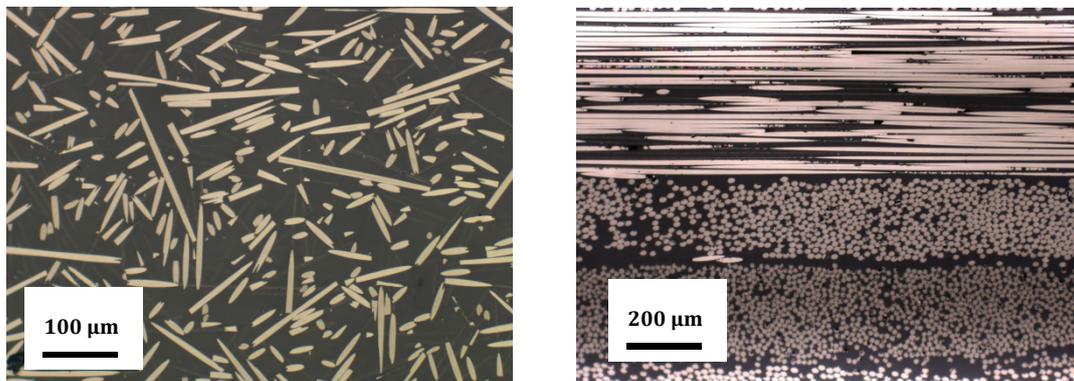


Figure I. 8. Exemple de composites à matrice organique PEEK renforcée en fibre de carbone. a) discontinues et b) continues.

L'addition de fibres dans une matrice organique permet d'améliorer considérablement ses propriétés mécaniques (module, résistance, résilience ...), son coefficient de dilatation, ... en gardant des masses volumiques relativement faibles par rapport aux métaux, en particulier dans le cas de composites renforcés par des fibres de carbone. Les propriétés résultantes des composites dépendent de nombreux facteurs dont les caractéristiques intrinsèques des

constituants, de la liaison fibre matrice, de la longueur moyenne des fibres, du taux de fibres et de leurs orientations par rapport à la direction de sollicitation.

#### I.4.1. Composites à base de PEEK

Dans cette section seuls les procédés qui sont utilisés pour la mise en œuvre des matériaux étudiés dans la présente étude sont présentés.

La mise en œuvre des matériaux composites peut être séparée en deux catégories:

**La méthode humide** qui consiste à imprégner les renforts secs (tissu, fibres coupées, fibres continues) au moyen d'une résine liquide principalement thermodurcissable.

**La méthode sèche** permet la mise en œuvre de composites à partir de renforts pré-imprégnés soit d'un système réactif (thermodurcissable) soit de résine thermoplastique.

Dans le cas des composites PEEK utilisés dans le cadre de cette étude, deux grandes techniques de mise en œuvre par méthode sèche ont été utilisées pour la fabrication des composites :

- L'injection à haute pression à partir de granulés renforcés en fibres discontinues de carbone ou de verre.
- Drapage sous autoclave de nappes (fibres unidirectionnelles) pré-imprégnées.

##### I.4.1.1. Injection à haute pression

Ce procédé est réservé exclusivement aux matériaux thermoplastiques. Cette technique consiste en l'injection du mélange fibres-polymère à l'état fondu à haute pression dans un moule et est similaire au procédé d'injection des thermoplastiques non-renforcés.

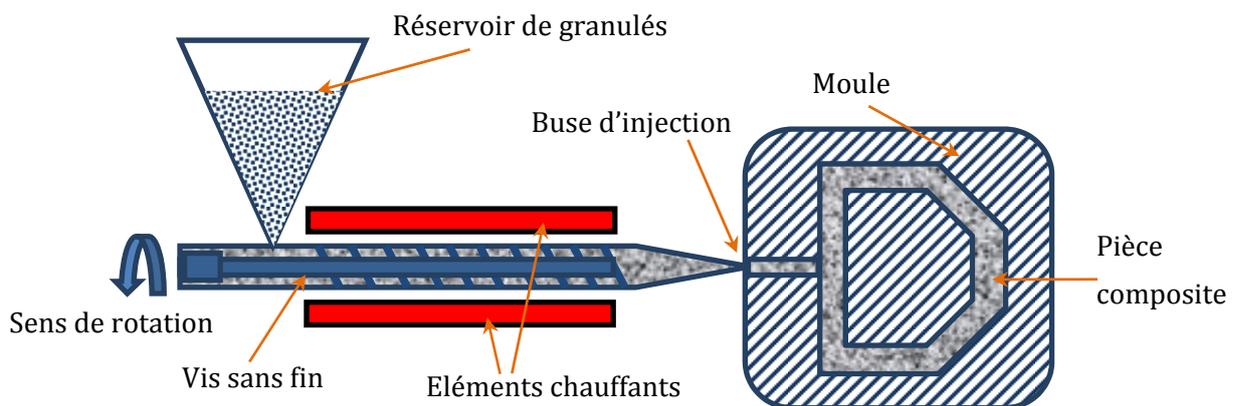


Figure I. 9. Principe du moulage par injection à haute pression. (Echelle non respectée).

Ce procédé permet d'avoir des cadences de production assez élevées, un état de surface et de précision du composite final satisfaisants, ainsi que la fabrication de pièces en composite ayant une géométrie complexe éventuellement avec des trous, des surfaces courbées ou des inserts

métalliques. Cependant, dans le cas des matériaux composites à base de PEEK la température d'injection est assez élevée, de l'ordre de 400°C en comparaison avec les thermoplastiques à grande distribution tels que le PE et PP.

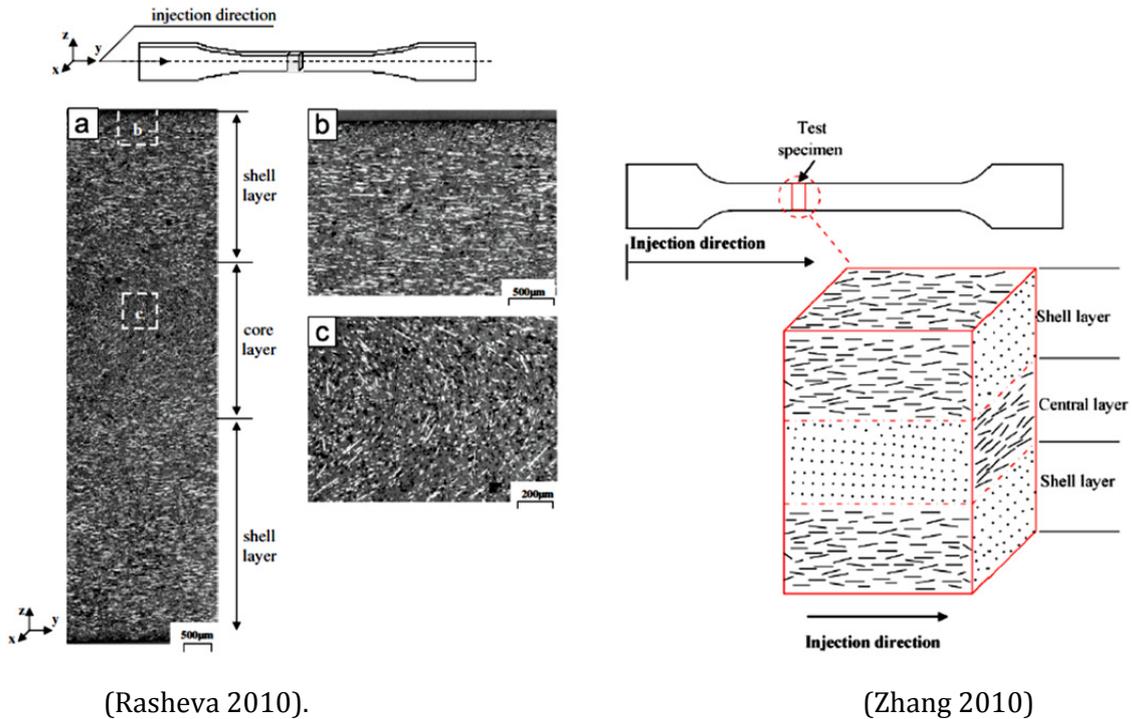


Figure I. 10. Orientation des fibres dans un composite renforcé en fibres courtes discontinues.

L'architecture du renfort dans le cas des composites injectés est complexe. En effet, ces composites peuvent présenter une structure dite cœur/peau : les fibres ont tendance à s'aligner dans les couches extérieures des composites, comme le montre la Figure I. 10. Ce phénomène dépend de nombreux paramètres : la vitesse du flux, la position de l'injection, de l'épaisseur et de la géométrie du moule et de la rhéologie de la matrice à l'état fondu (Hull 1996).

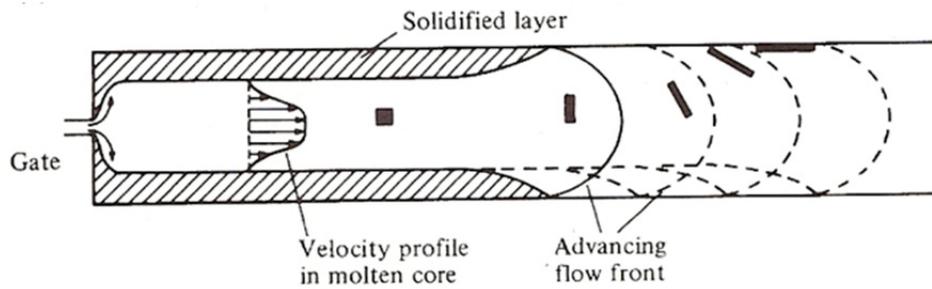


Figure I. 11. Diagramme schématique du procédé de remplissage du moule durant l'injection, montrant la déformation d'un élément de fluide initialement carré dans des positions successives de l'avancement de la face d'écoulement (Folkes 1980).

### I.4.1.2. Mise en œuvre par drapage et autoclave

Ce procédé a pour vocation la réalisation de composites à très hautes performances ; la fabrication des pièces peut être manuelle, semi-automatique ou entièrement automatisée.

Dans ce type de procédé, les pré-imprégnés sont soit à base de matrices thermodurcissables ou thermoplastiques et les renforts peuvent être unidirectionnels (nappes), multiaxiaux, ou bien tissés.

Les pré-imprégnés sont empilés les uns sur les autres avec un drapage soigneusement sélectionné afin de garantir les propriétés mécaniques désirées selon le cahier des charges de la pièce. L'utilisation d'autoclave permet de contrôler le cycle de réticulation (TD) ou de consolidation (TP) en contrôlant le vide, la pression et la montée en température.

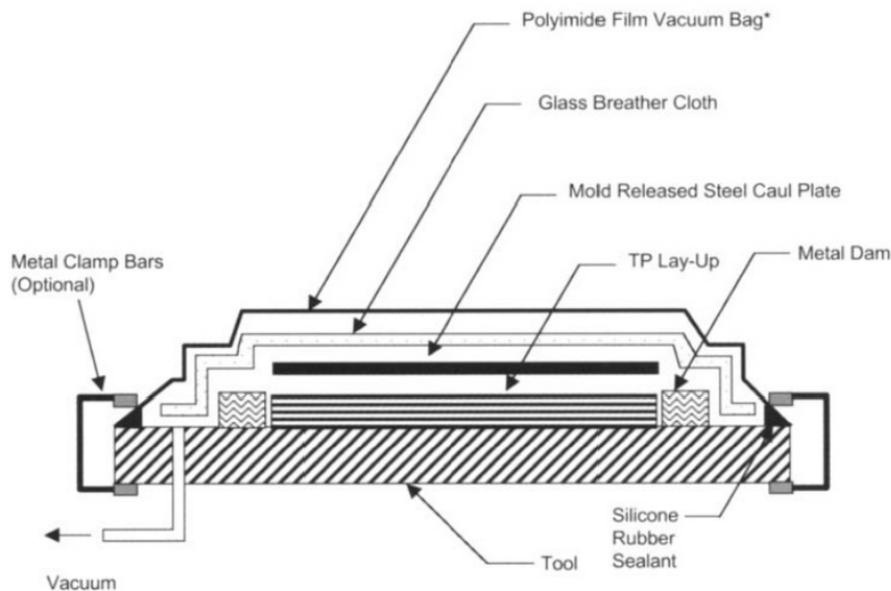


Figure I. 12. Schéma de principe (échelle non respectée) d'un assemblage drapé type sous bache à vide (Campbell 2004).

Une représentation schématique d'un assemblage drapé type destiné à la consolidation d'un stratifié à base thermoplastique en autoclave est montrée dans la Figure I. 12. La forme finale du composite est définie par le moule. La surface supérieure du stratifié est recouverte d'un système permettant un démoulage aisé. Des cales de bordure sont placées tout autour du stratifié dans le but d'éviter l'écoulement de la résine au moment de la chauffe. La répartition uniforme de la pression sur le stratifié est assurée par une plaque de pression. L'ensemble est placé dans une bache à vide et la mise sous vide est effectuée par l'intermédiaire d'un port de sous vide qui peut être relié et déconnecté sans difficulté à une pompe à vide.

Un cycle de cuisson utilisé classiquement dans le cas des composites à base de PEEK renforcé en fibres de carbone (APC-2) est donné dans la Figure I. 13. Contrairement aux composites à matrice thermodurcissable qui nécessitent des cycles de cuissons complexes, les composites à

matrice thermoplastique ne nécessitent pas de temps de fabrication longs, ni de cycles thermiques à plusieurs paliers. La durée du cycle complet de consolidation est de l'ordre de 30 à 60 minutes avec un palier de température d'environ 380°C.

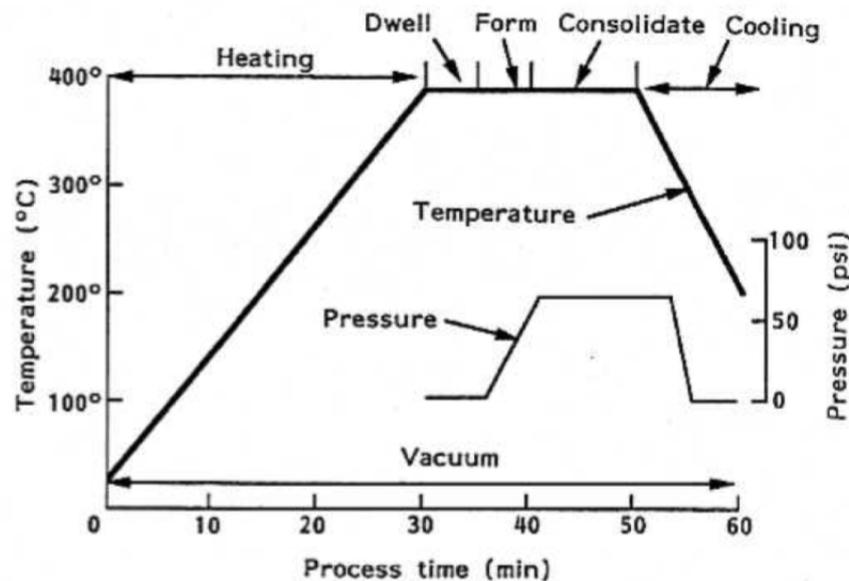


Figure I. 13. Exemple de cycle de consolidation de composite à matrice PEEK renforcé en fibres de carbone continues APC-2 (Monaghan 1991).

Dans le cas de structures aéronautiques les composites sont principalement réalisés à partir de nappes unidirectionnelles, ce qui évite le phénomène d'embuvage (ondulation des fibres) observé dans le cas des tissus. Selon le mode de sollicitation de la pièce finale, plusieurs types de drapages peuvent être envisagés. Les drapages les plus classiques sont les suivants :

- Unidirectionnel (UD), les plis de fibres unidirectionnelles sont parallèles les uns aux autres (Figure I. 14.a).
- $[0/90]_s$ ; Les plis de fibres unidirectionnelles sont placés perpendiculairement les uns par rapport aux autres et l'empilement est symétrique (Figure I. 14.b).
- $[+45/-45]_s$ ; Les plis de fibres unidirectionnelles sont orientés à (+ ou - 45°) par rapport à l'arrête du composite et l'empilement est symétrique (Figure I. 14.c).
- Drapage spécial dit quasi-isotrope (propriétés mécaniques quasi-identiques suivant le plan du composite (x, y)). Le composite est réalisé à partir d'un empilement symétrique de séquences  $[0/+45/90/-45]_s$  (Figure I. 14.d).

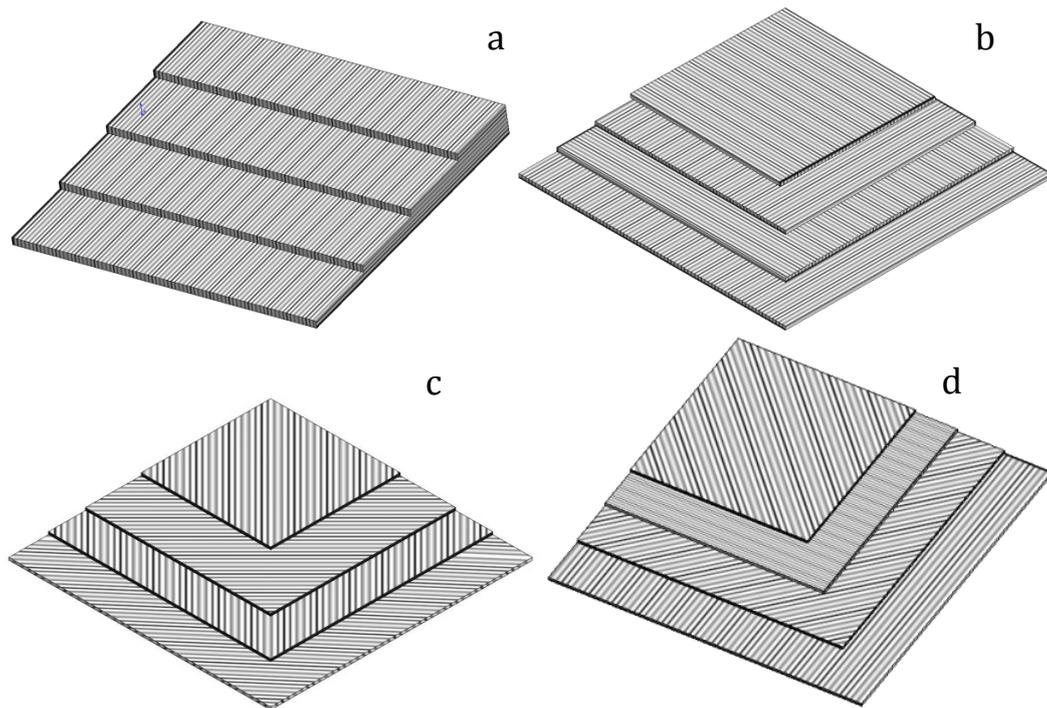


Figure I. 14. Représentation schématique des différents types d'emplacements du drapage des composites fabriqués à partir de prè-imprégnés. A) Unidirectionnel, b)  $[0/90^\circ]_s$ , c)  $[+45/-45^\circ]_s$  et d) Quasi-isotrope.

#### I.4.2. Interface fibre matrice dans les composites à matrice thermoplastique

L'interface fibre-matrice, bien que n'étant pas, à proprement parler une phase constituante, joue néanmoins un rôle primordial vis-à-vis des propriétés mécaniques finales du composite puisqu'elle assure la continuité du transfert de charge. C'est essentiellement au niveau de cette zone interfaciale ou interphase que se développent les concentrations de contraintes. Ces dernières sont dues aux différences de modules élastiques et de coefficients de dilatation thermique ainsi qu'au retrait lié à la cristallisation des thermoplastiques lors de la mise en œuvre.

La qualité de l'interface, (c'est-à-dire sa cohésion, sa durabilité...) est directement associée au comportement au mouillage des fibres par la matrice, à l'établissement d'interactions mécaniques et/ou physico-chimiques et au processus de solidification de la matrice. Cette interphase, joue un rôle important vis-à-vis des propriétés mécaniques et de la durabilité du composite.

Dans le cas des composites à matrice thermodurcissable la liaison fibre/matrice peut être optimisée par l'ajout d'ensimage spécifique (à base d'agent de couplage). En revanche, dans le cas des composites à base de matrice thermoplastique et en particulier le PEEK, les ensimages classiques industriels ne supportent pas les températures de mise en œuvre. Cependant, dans le

cas des composites à matrice thermoplastique semi-cristalline, une phase cristalline fortement orientée se développe au niveau de l'interface. En effet, la présence d'un corps étranger, tel que les fibres peut influencer de manière notable les phénomènes de germination et de croissance de la phase cristalline. Ces surfaces sont susceptibles d'agir comme des agents nucléants. L'apparition et la croissance de germes se font de manière préférentielle perpendiculairement à la surface des fibres donnant naissance à une interphase dite phase transcristalline ou (TCL) (Transcrystalline layer) (Gao 2000 ; Wang 1991 ; Blundell 1989).

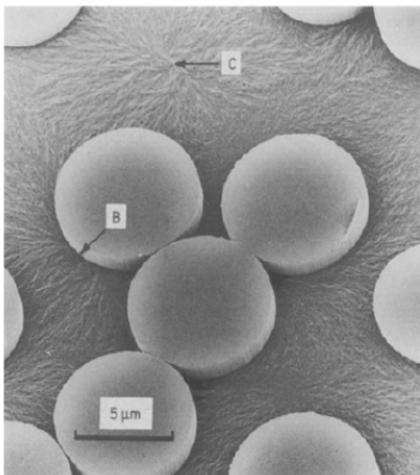
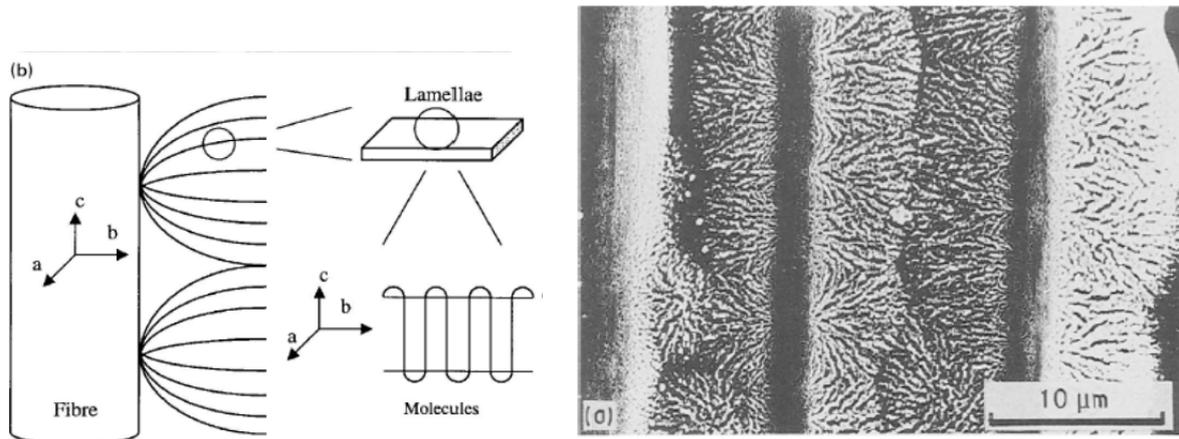


Figure 1. 15.a) Diagramme schématisant la croissance de sphérolites hautement orientés à partir d'une fibre (Gao 2000).

b) Micrographie obtenue par MEB du composite PEEK APC-2 traité par plasma/argon, montrant la transcristallinité (Wang 1991).

c) Micrographie MEB montrant une surface transverse du PEEK traitée chimiquement (b) indique la germination depuis la surface des fibres et c) germination dans la matrice (Blundell 1989).

De nombreux auteurs ont mis en évidence que la présence de cette interphase cristalline a un effet bénéfique sur le comportement mécanique des composites à matrice PEEK (raideur, résistance (Nuriel 1999), comportement au frottement (Sinmazcelik 2005), fatigue (Tregub 1993)). Parlevliet et. al. (2003) ont montré que la présence de cette phase augmente l'efficacité du transfert de charge (fibre/matrice) grâce à l'amélioration de l'ancrage mécanique associée à de fortes contraintes radiales.



## Partie II

### Procédures expérimentales : Caractérisations des matériaux.

#### II.1. Descriptions des matériaux

Huit matériaux à base de PEEK ont été étudiés. Sept de ces matériaux ont été fabriqués par le procédé d'injection à haute pression par la société Victrex® (*Figure I. 16*): trois matrices se différenciant par leurs grades et cinq composites renforcés par des fibres de verre E ou de carbone à haute résistance (HR ou HS) ou haut module (HM). Ces matériaux sont fournis sous forme de plaques ayant les dimensions suivantes (longueur = 150mm x largeur = 150mm et épaisseur variable selon le produit). Le dernier matériau est un composite quasi-isotrope fabriqué par empilement de 16 plis unidirectionnel à renfort carbone en autoclave.



*Figure I. 16. Plaque injectée du PEEK 90G.*

##### II.1.1. Matrices PEEK

Victrex® fabrique une large gamme de résine PEEK se caractérisant par différents grades (90G, 150G et 450G) ; la lettre G est l'initiale du mot grade et le chiffre avant la lettre correspond à la viscosité (en Pa s) du matériau à l'état fondu. Les résines présentant les viscosités extrêmes ont été étudiées, en l'occurrence le PEEK 90G et le PEEK 450G. Ces matrices se distinguent par des masses molaires moyennes différentes comme mentionné dans le tableau I.4. En outre, le comportement physique du PEEK étant dépendant du taux et de la morphologie cristalline comme mentionné dans la partie I, un PEEK quasi-amorphe sous forme de film (300  $\mu\text{m}$ ) a été analysé.

Les principales caractéristiques de ces matériaux non renforcés sont résumées dans le tableau ci-dessous (données fournisseur) ainsi que celles de la matrice 150G, qui est de nature proche de celle utilisée pour le composite quasi-isotrope.

	PEEK 90G	PEEK 150G	PEEK 450G
Viscosité (MPa.s)	90	150	450
Limite d'élasticité (MPa) à 23°C	110	110	100
Allongement à la traction (%) 23°C	15	25	45
Résistance en flexion (MPa) 23°C	180	175	165
Résistance au choc (Charpy test) éprouvette entaillée (kJ/m <sup>2</sup> )	4	4	7

Tableau I. 2. Propriétés mécaniques des matrices PEEK.

### II.1.2. Les composites injectés à base de PEEK

L'industrie s'intéresse de plus en plus aux composites à matrice thermoplastique de hautes performances en remplacement des structures métalliques. L'une des techniques de fabrication de ces composites en grande série est l'injection à haute pression. Cinq composites renforcés en fibres discontinues de carbone et de verre à base des deux matrices (90G et 450G), ont été choisis. Ces composites sont élaborés par injection à haute pression à partir de granulés déjà renforcés en fibres discontinues, le produit fini est sous forme de plaque.

Le *Tableau I. 3* décrit les désignations et les caractéristiques des plaques (données fournisseur).

Matériaux	Type de renfort	Taux de fibre massique (%)	Largeur (mm)	Longueur (mm)	Epaisseur (mm)
90CA30	Carbone	30	150	150	3,5
90GL30	Verre	30	150	150	3,5
90HMF40	Carbone haut module	40	150	150	2,5
450CA30	Carbone	30	150	150	5,5
450GL30	Verre	30	150	150	5,5

Tableau I. 3. Désignation des matériaux à base de PEEK.

La signification des désignations des matériaux est comme suit : le premier chiffre (90 ou 450) désigne le grade de la matrice, les deux ou trois lettres après le grade correspondent à la nature du renfort, (CA) fibre de carbone haute résistance (HR), (GL) fibre de verre et (HMF) fibre de

carbone à haut module et le dernier chiffre après les lettres correspond au taux massique du renfort (%). Les propriétés des principales fibres utilisées dans les composites à matrice PEEK injectée sont données dans le tableau ci-dessous :

Type de renfort	Résistance en traction (MPa)	Module en traction (GPa)	Longueur nominale (µm)	Diamètre (µm)
Fibre de carbone haute résistance discontinue	3900	230	170	7
Fibre de carbone haut module discontinue	3900	540	175	7
Fibre AS4	3900	230	-	7,4
Fibre de verre discontinue	4500	73	209	15

Tableau I. 4. Caractéristique des fibres.

Les longueurs moyennes des fibres de carbone et de verre sont données d'après (Devaux 1985).

Les principales caractéristiques mécaniques des composites étudiés sont présentées dans le tableau suivant :

	90CA30	90HMF40	90GL30	450CA30	450GL30
Limite d'élasticité (MPa) 23°C	260	330	190	260	180
Allongement au seuil d'élasticité (GPa) 23°C	1,3	1,2	2,3	1,7	2,7
Résistance en flexion (MPa) 23°C	360	480	290	380	270
Résistance au choc (Charpy) éprouvette entaillée (kJ/m <sup>2</sup> )	6.0	8	7.5	7.0	8.0

Tableau I. 5. Caractéristiques mécaniques des composites injectés à base de PEEK.

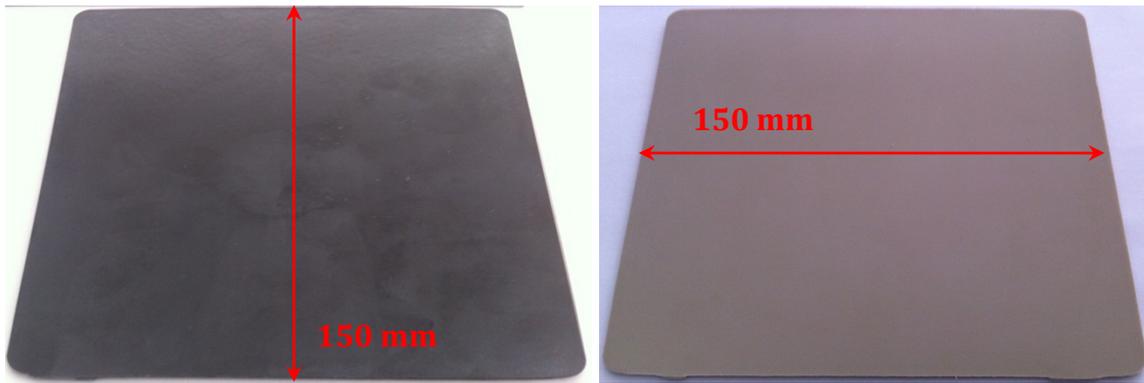


Figure I. 17. Plaques de composite renforcé en fibres discontinues ; a) Fibre de carbone PEEK 90CA30 et b) Fibre de verre PEEK 90GL30.

### II.1.3. Composite à base de pré-imprégné unidirectionnel.

Les composites utilisés dans des pièces structurales dans l'industrie aéronautique sont des composites stratifiés. Un composite stratifié quasi-isotrope à base de pré-imprégnés fourni par AIRBUS® appelé APC-2 renforcé par des fibres continues de carbone à haute résistance nommée (AS4) a été retenu. Le composite APC-2 est réalisé à partir d'empilement de nappes unidirectionnelles (UD) et sous autoclave. Le grade de PEEK le plus proche de celui utilisé pour l'élaboration des composites APC-2 est le 150G. Ce dernier, se caractérise par un poids moléculaire moyen, ce qui facilite l'imprégnation.

L'empilement est composé de 16 plis configurés comme suit :

$$[+45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/+45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ]_s.$$

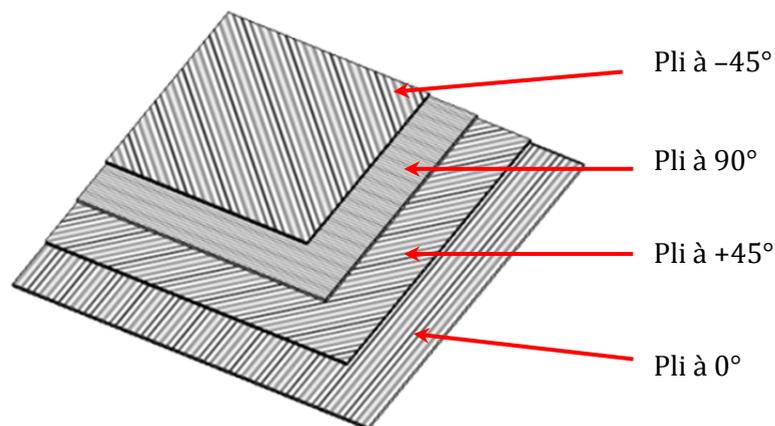


Figure I. 18. Représentation schématique du drapage du PEEK APC 2. (Échelle non respectée).

Les plaques finies du PEEK APC-2/AS4 ont une dimension de 300mm x 300mm x 2mm.

## II.2. Analyse structurale

### II.2.1. Morphologie structurale des composites

La microscopie optique à lumière blanche a été utilisée afin de déterminer la configuration, la distribution et l'orientation des fibres. Les échantillons destinés à l'observation optique ont été découpés à partir des plaques de composite pour chaque matériau dans les dimensions suivantes : (20mm x20mm x ep. mm). Les coupes transversales et longitudinales par rapport au sens de l'injection des plaques ont été examinées comme le montre la *Figure I. 19* (représentation schématique des échantillons analysés). Les mêmes conditions de polissage ont été respectées pour tous les échantillons à savoir l'utilisation de papier abrasif (Papier EMERI) selon l'ordre suivant : 320 – 600 – 800 – 1000 – 1200 – 4000 meshes, puis un polissage plus fin à l'aide des solutions de polissage à base de carbure de silicium (SiC) selon les granulométries suivantes 9 $\mu$ m, 3 $\mu$ m et 0.05 $\mu$ m avec du papier feutre.

#### II.2.1.1. Composites à base de PEEK 90G

Les observations optiques des composites à base de matrice PEEK 90G montrent clairement que les fibres sont orientées dans les couches supérieures des composites (parties proches de l'interface) (cf. *Figure I. 19*) dans le sens de l'injection.

Ce phénomène d'orientation est plus marqué dans le cas des composites renforcés en fibres de carbone par rapport au composite renforcé en fibres de verre et encore plus dans le cas du composite renforcé à 40% en masse de fibre de carbone PEEK 90HMF40 comme le montre la (*Figure I. 20*).

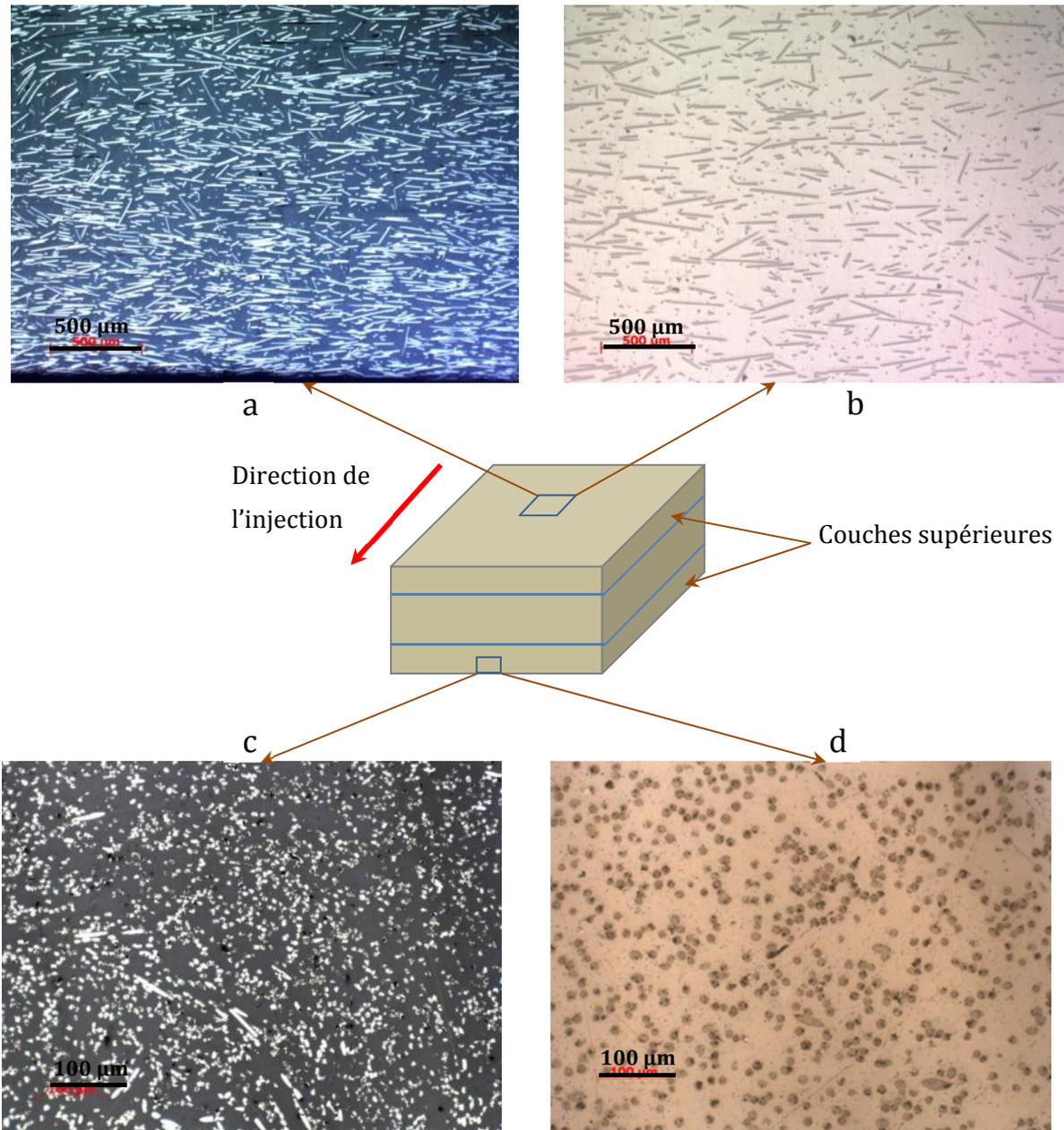


Figure I. 19. Micrographies optiques montrant la coupe transversale (partie proche de l'interface) par rapport au sens de l'injection et une vue d'en haut des composites à base de matrice PEEK 90G :  
 a, c) composite renforcé en fibres discontinues de carbone (PEEK 90CA30) et b, d) Composite renforcé en fibres discontinues de verre (PEEK 90GL30).

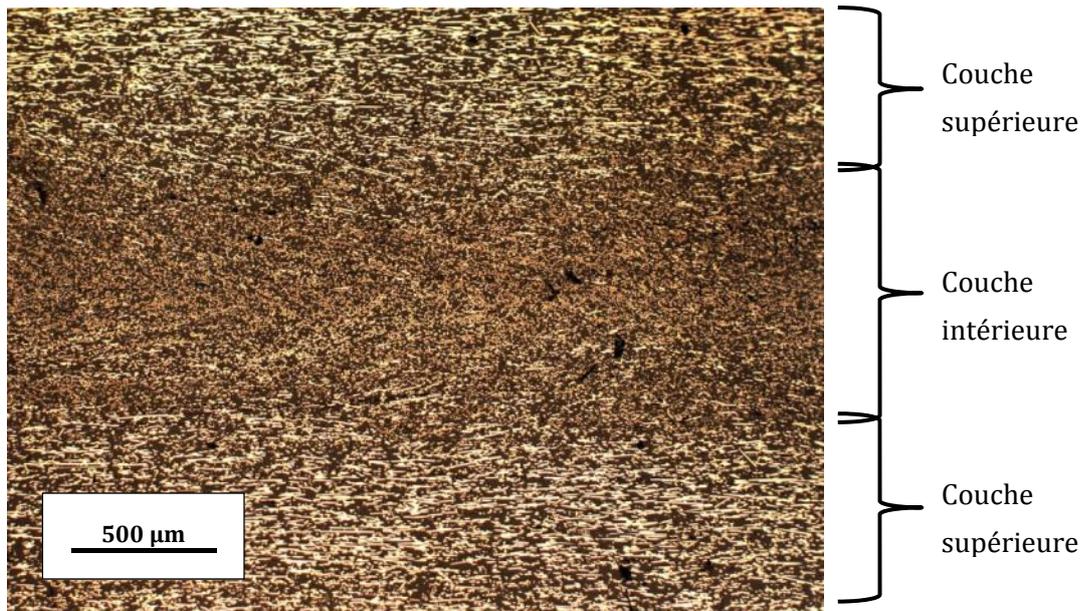


Figure I. 20. Micrographie optique montrant la coupe longitudinale du composite PEEK 90HMF40 renforcé à 40% en masse en fibres de carbone.

Comme mentionné dans la partie I, (revue de la littérature), la majorité des composites fabriqués par injection à haute pression observent une orientation prédominante des fibres dans les couches supérieures du composite. Cette orientation est dépendante de deux facteurs principaux. Le premier est la viscosité de la résine à l'état fondu : plus la résine est fluide plus le flux d'injection entraîne avec lui les fibres. Le deuxième facteur est le taux volumique du renfort. L'augmentation de ce dernier résulte en un frottement plus grand entre les fibres, ce qui facilite l'alignement. Cependant, dans les couches internes des composites les fibres sont orientées quasi-aléatoirement quelles que soient les fibres renfort (carbone ou verre).

Afin de mieux visualiser l'architecture du renfort des composites à base de matrice PEEK 90G, la Figure I. 21 montre une représentation schématique, illustrant les différentes orientations des couches.

L'orientation des fibres est un paramètre important, car le comportement mécanique des composites dépendant fortement de l'orientation de ces derniers. De ce fait, la découpe des échantillons destinés aux essais de collage s'effectuera longitudinalement suivant le sens de l'injection, de manière à ce que les fibres des couches externes soient orientées parallèlement à la force appliquée.

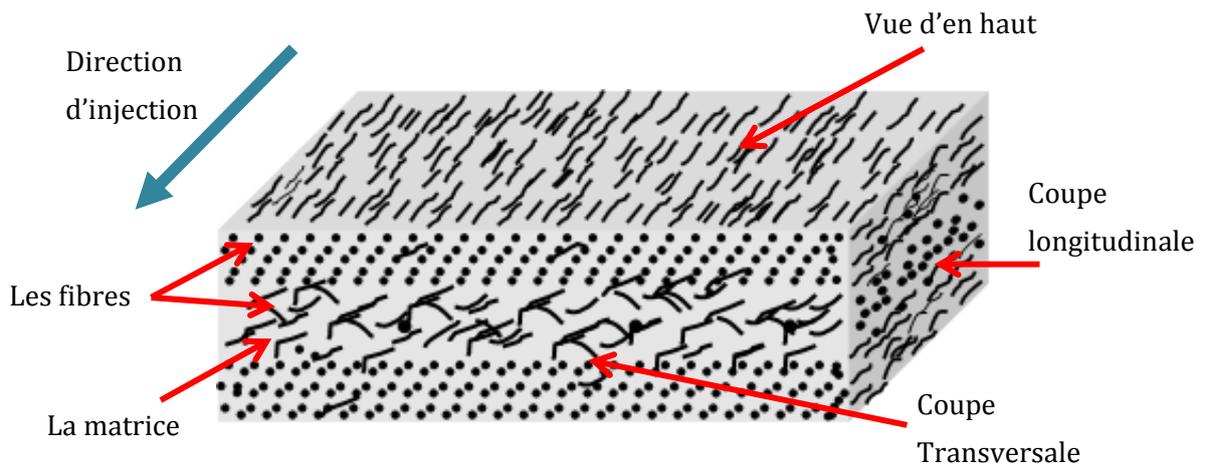


Figure I. 21. Exemple schématique des coupes analysées. (Échelle non respectée).

### II.2.1.2. Composites à base de PEEK 450G

Les échantillons destinés à l'analyse par microscopie optique des composites à base de PEEK 450G ont été préparés en suivant le même protocole que celui utilisé pour les composites à base de PEEK 90G.

L'analyse par microscopie optique montre dans ce cas que les fibres sont orientées aléatoirement indépendamment du sens de l'injection et ce quel que soit le type de renforcement carbone ou verre comme le montre la Figure I. 22. Ce résultat est associé à la viscosité plus élevée dans ce cas que pour le 90G.

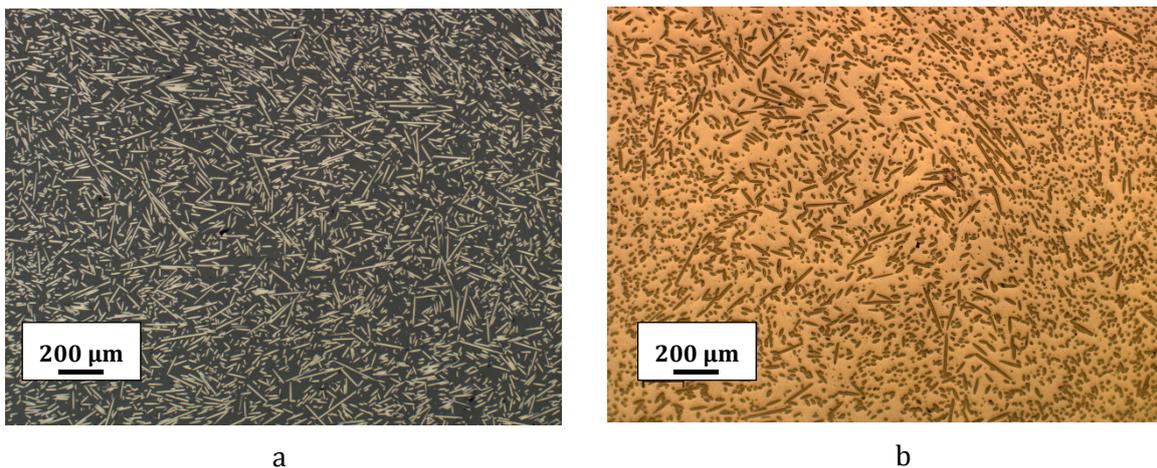


Figure I. 22. Micrographies optiques montrant la coupe transversale par rapport au sens de l'injection des composites à base de matrice PEEK 450G : a) Composite renforcé en fibres discontinues de carbone (PEEK 450CA30) et b) Composite renforcé en fibres discontinues de verre (PEEK 450GL30).

### II.2.1.3. Composite quasi-isotrope PEEK APC2/AS4

La Figure I.23 montre une micrographie optique d'une coupe transversale du composite APC 2 à base de PEEK renforcé en fibre de carbone haute résistance AS4, réalisé à partir d'un empilement de 16 plis (Figure I. 23) :

$$[+45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/+45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ]_s$$

Cette configuration de stratifié est intéressante dans le cas de structures sollicitées de manière complexe (fuselage par exemple), dans la mesure où le composite présente les mêmes propriétés mécaniques quelque soit le sens de découpe des plaques finies. En revanche, dans le cas des tests de résistance au collage, l'orientation des fibres du premier pli qui constitue l'interface entre le composite et la colle est importante.

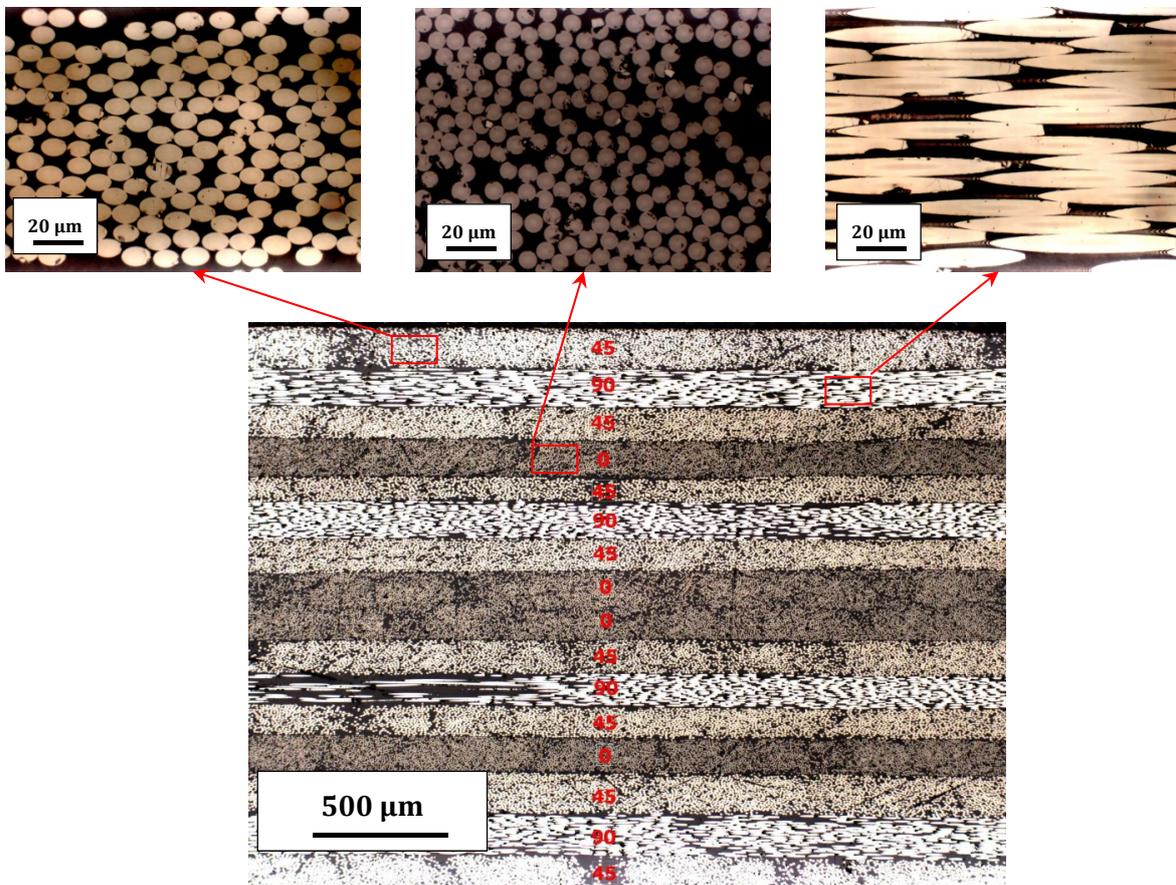


Figure I. 23. Microscopies optiques montrant la coupe transversale du PEEK APC 2/AS4.

### II.2.2. Estimation du taux de fibres

Le taux de fibres dans un composite est un paramètre à prendre avec intérêt, puisqu'il conditionne, toutes choses étant égales par ailleurs, le comportement mécanique du composite. En outre, sa connaissance est nécessaire pour la détermination du taux de cristallinité des composites. Différentes méthodes sont utilisées dans ce but : la méthode dite des densités, les

techniques de pertes au feu (renfort verre) ou acide (renfort carbone) que l'on peut associer à la précédente afin de déterminer les éventuelles porosités ou dans le cas des composites UD, des techniques d'analyse d'images.

Nous avons dans notre cas utilisé la première méthode et supposé que la porosité est négligeable dans les matériaux étudiés sachant qu'ils ont été élaborés par injection sous pression ou autoclave. La masse volumique des composites est mesurée par la méthode de double pesée, dans l'air puis dans de l'eau distillée, et qui repose sur le principe d'Archimède. La masse volumique est donnée par la relation suivante :

$$\rho_c = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \rho_0 \quad \text{Eq.I. 1}$$

Où :

$\rho_c$  : Densité du composite totale ;

$m_{air}$  : Masse du composite dans l'air ;

$m_{eau}$  : Masse du composite dans l'eau ;

$\rho_0$  : Masse volumique de l'eau distillée à température ambiante.

Sachant que la masse volumique d'un composite est associée aux caractéristiques des constituants par la loi des mélanges :

$$\rho_c = X_{vr} \rho_r + (1 - X_{vr}) \rho_p, \quad \text{Eq.I. 2}$$

la fraction volumique de renfort est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{V_r}{V_c} = \frac{\rho_c - \rho_p}{\rho_r - \rho_p} = X_{vr} \quad \text{Eq.I. 3}$$

Où :

$\rho_c$  : masse volumique du composite ;

$\rho_r$  : masse volumique du renfort ;

$\rho_p$  : masse volumique du polymère ; pour les composites à base de PEEK, la masse volumique du polymère a été choisie en considérant un taux moyen de cristal.

$X_{vr}$  : la fraction volumique du renfort.

Le taux massique du renfort dans le composite a aussi été calculé dans le but de vérifier les données du fabricant sachant que :

$$X_{mr} = X_{vr} \frac{\rho_r}{\rho_c} \quad \text{Eq.I. 4}$$

Les résultats de mesure et de calcul sont récapitulés dans la *Figure I. 24*.

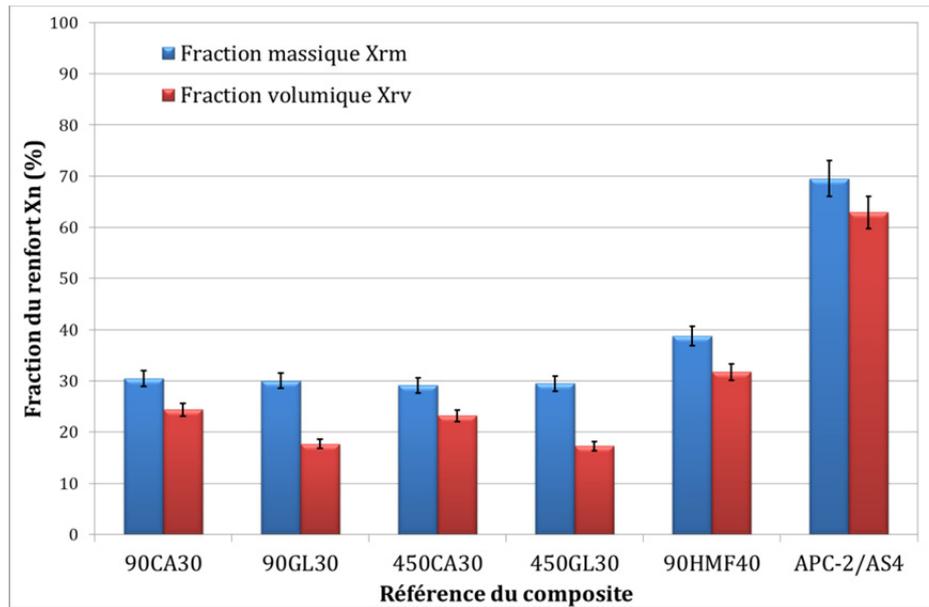


Figure I. 24. Représentation du taux massique et volumique des différents composites étudiés.

Ces résultats montrent que les taux massiques de renfort mesurés concordent parfaitement avec les données fournies par le fabricant pour les matériaux injectés. En outre, des essais de pertes au feu permettant l'obtention du taux massique de renfort ont été menés sur les nuances renforcées par du verre. Ces essais ont confirmé l'hypothèse d'un taux de porosité quasi-nul et un taux massique obtenu de  $30,2 \pm 0,2\%$ . Enfin, le taux volumique du PEEK APC-2 a été mesuré par analyse d'images d'une coupe transversale du composite dans le pli à  $0^\circ$ . La fraction volumique de renfort est assimilée à la fraction surfacique de fibres. Les résultats (Figure I. 25) donnent un taux volumique de  $66 \pm 2\%$ , ce qui dans ce cas confirme les hypothèses concernant le taux de porosité négligeable et la masse volumique du polymère.

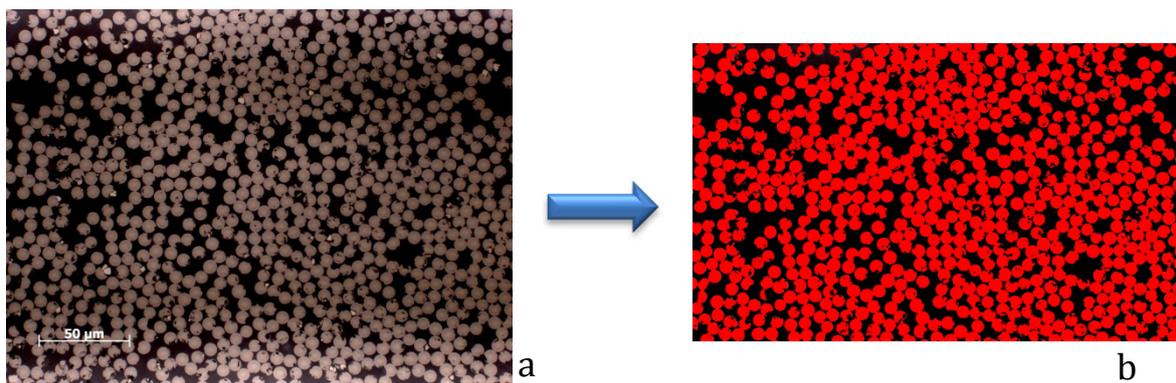


Figure I. 25. Analyse d'images pour la détermination du taux de fibres : a) image optique au milieu du pli, b) image numérisée.

### II.3. Analyse thermique (*Differential Scanning Calorimetry DSC*)

L'analyse thermique des matériaux polymères et composites à matrice organique permet de déterminer les changements d'états physiques ainsi que les cinétiques des réactions chimiques qui se traduisent par une absorption ou un dégagement de chaleur dans le matériau en fonction de la variation de la température. La DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) est la technique la plus courante pour la caractérisation thermique des polymères. Elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique (flux de chaleur). Le principe de la technique repose sur la mesure des gradients de puissance électrique nécessaires pour maintenir l'échantillon et une référence (creuset généralement vide) à une température identique, soit en conditions isothermes, soit en imposant une rampe de température. La variation des puissances électriques correspond aux modifications d'enthalpies des matériaux liées à des changements de leurs propriétés physiques et chimiques en fonction de la température ou du temps.

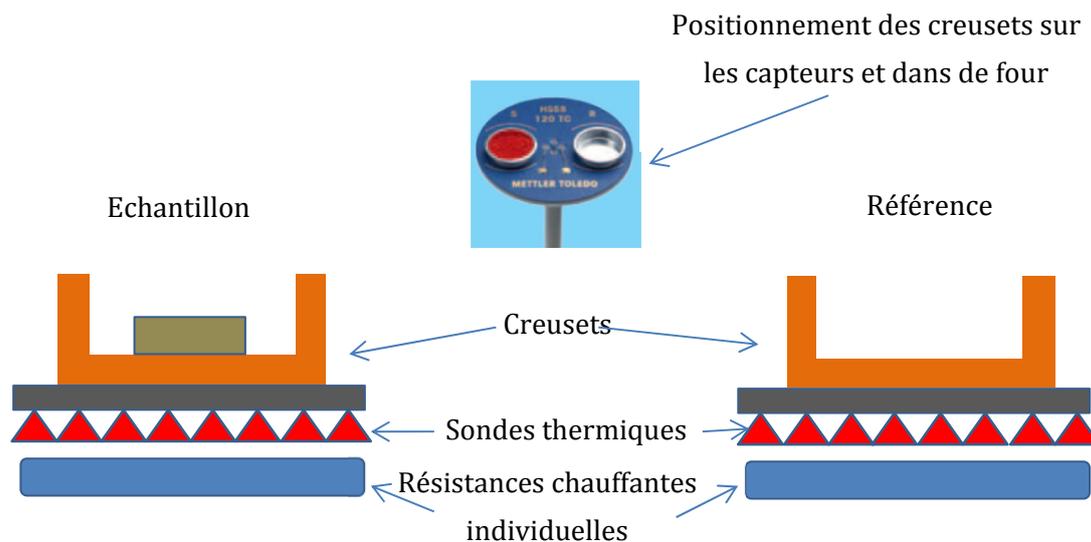


Figure I. 26. Principe schématique de la DSC.

Plusieurs modes de transitions thermiques peuvent être observés en (DSC) : quand l'échantillon dégage de l'énergie la transition de phase est dite exothermique (i.e. cristallisation), en revanche, quand l'échantillon absorbe de l'énergie la transition de phase est dite endothermique (i.e. fusion). La Figure I. 27 illustre un exemple de thermogramme obtenu par DSC sur le PEEK quasi-amorphe montrant les différentes transitions thermiques généralement observables sur le PEEK.

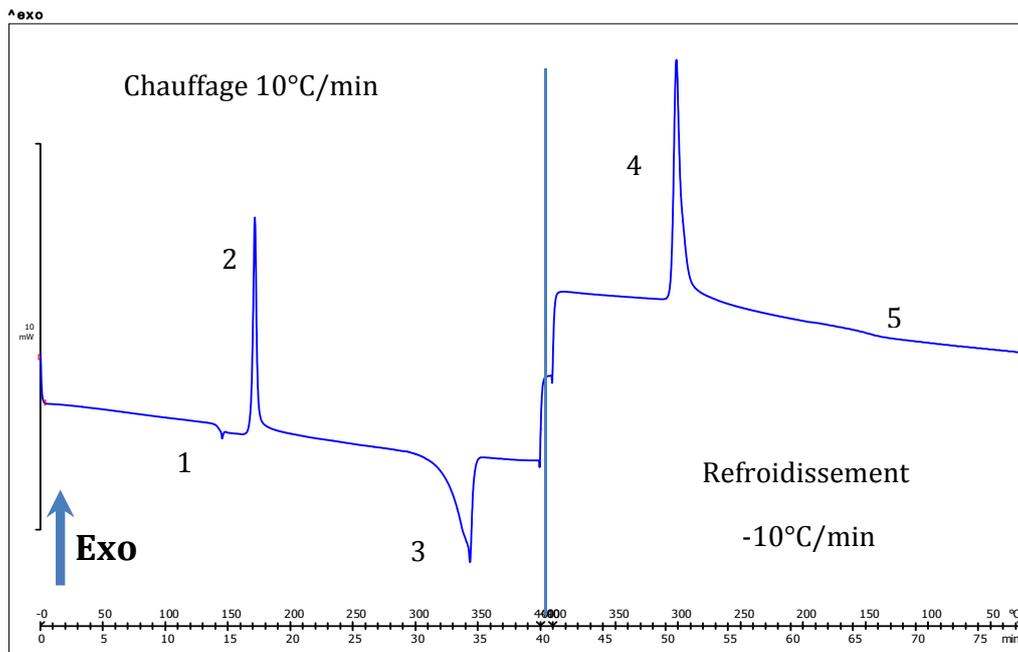


Figure I. 27. Thermogramme DSC d'un PEEK quasi-amorphe, chauffage à 10°C/min puis un refroidissement à -10°C/min.

Pendant le chauffage, les transitions suivantes sont observées :

- 1) Déflexion du flux de chaleur et non-retour à un alignement avec la ligne de base, associée à la transition vitreuse, passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.
- 2) Pic exothermique juste après la transition vitreuse correspondant à la cristallisation dite « froide ».
- 3) Pic endothermique à haute température correspondant à la fusion de la phase cristalline.

Pendant le refroidissement, les transitions suivantes sont observées :

- 4) Pic exothermique correspondant à la cristallisation après fusion ;
- 5) Déflexion du flux de chaleur et non-retour à un alignement avec la ligne de base, associée à la transition vitreuse passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux.

### II.3.1. Méthodologie expérimentale des tests en DSC

Les analyses thermiques ont été menées en utilisant un calorimètre différentiel à balayage fabriqué par METTLER-TOLEDO® (DSC 1), tous les matériaux ont été analysés.

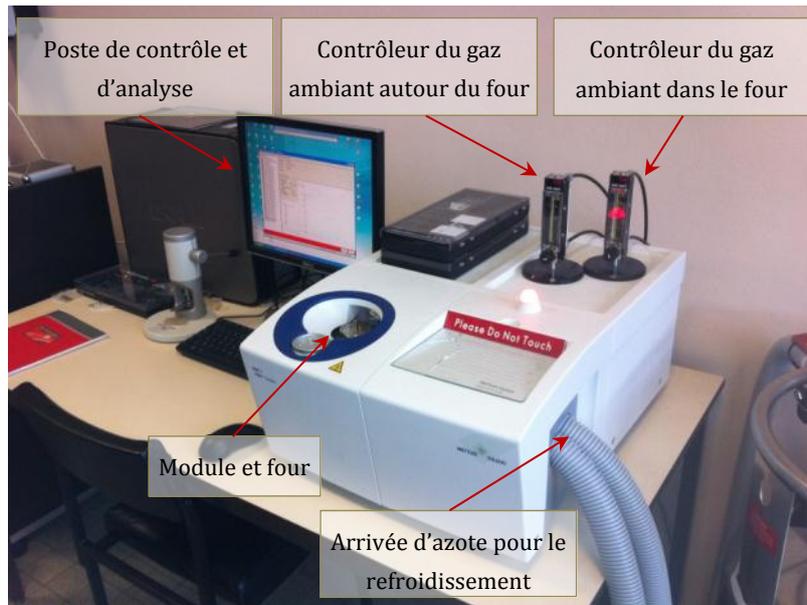


Figure I. 28. Calorimètre différentiel à balayage METTLER-TOLEDO® DSC 1.

L'analyse DSC permet de mettre en évidence les changements d'état physique caractéristiques de ces matériaux : la transition vitreuse ( $T_g$ ), les phénomènes de cristallisation froide et de fusion de la partie cristalline qui donnent accès à la quantification du taux de cristal présent dans le matériau.

Avant les essais, la machine DSC a été calibrée en utilisant des étalons en Zinc et Indium se caractérisant par une grande pureté et qui ont des températures de fusion respectivement de 419.53°C et 156.63°C. Les points de fusion des deux matériaux ont été mesurés par chauffage en DSC avec une vitesse de 10°C/min ; ensuite la correction du décalage thermique a été effectuée en extrapolant vers zéro la vitesse de chauffe.

Les échantillons destinés aux essais d'analyse thermique en DSC ont été prélevés au milieu des plaques des matériaux afin d'éviter les effets de bords dus au refroidissement des parois du moule. Les conditions d'essais pour tous les matériaux sont les mêmes et sont définies comme suit :

- Six échantillons testés pour chaque matériau.
- Des creusets en aluminium de 40  $\mu$ l de volume intérieur ont été utilisés en tant que référence (creuset vide) et pour contenir l'échantillon.
- Les échantillons prélevés sur les plaques des matériaux ont été pesés à l'aide d'une balance numérique (SHIMADZU AUW220D) se caractérisant par une précision de  $\pm 0,01$ mg. La masse des échantillons est comprise entre 10 et 20 mg ;
- Le cycle de température : chauffage en imposant une rampe de 10°C/minute de 25°C jusqu'à 400°C suivi d'un refroidissement à 10°C/minute de 400°C jusqu'à température ambiante en l'occurrence 25°C ;

- Les données ont été traitées à l'aide du logiciel fourni avec l'appareil, Star01® module permettant la détermination des enthalpies ainsi que tous les changements d'état physique.

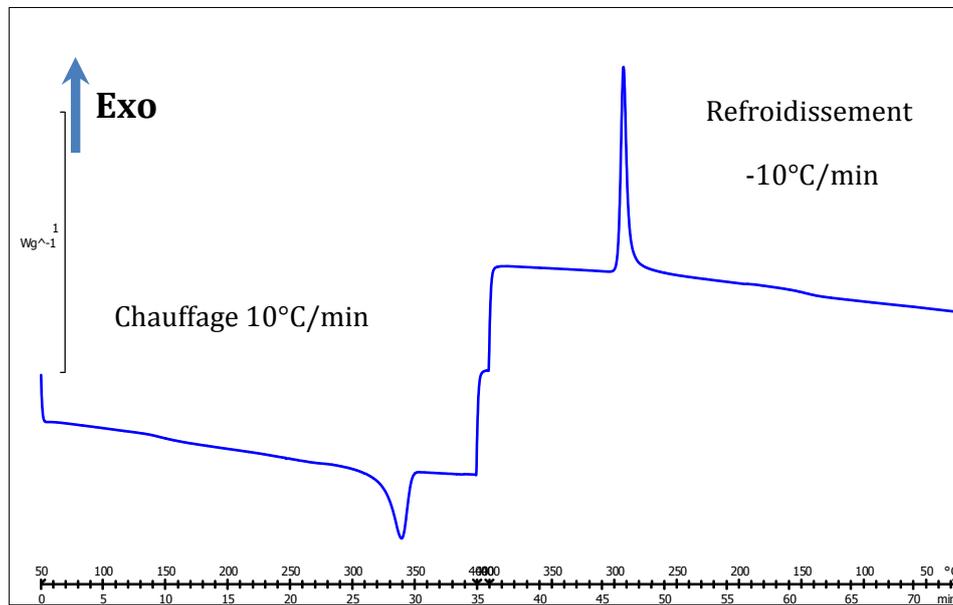


Figure I. 29. Thermogramme DSC du PEEK 450CA30, chauffage à 10°C/min puis un refroidissement à -10°C/min.

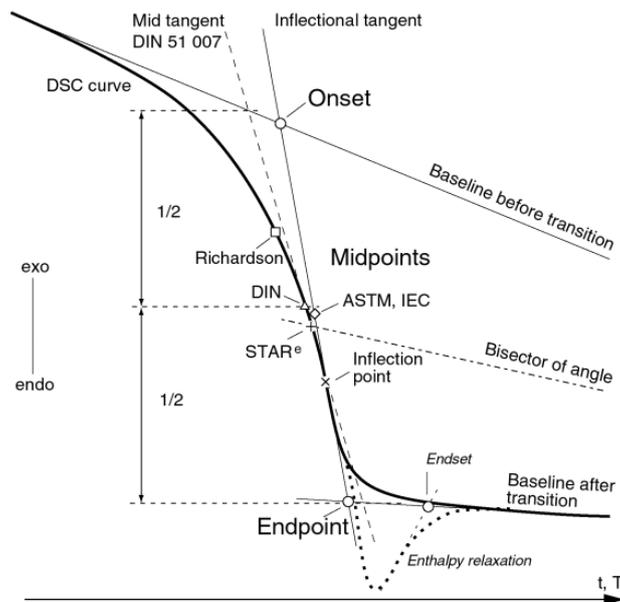
La Figure I. 29 illustre un exemple de tracé de thermogramme obtenu par (DCS) pour le composite PEEK 450CA30, en respectant les conditions opératoires décrites précédemment. Tous les matériaux à base de PEEK (sauf le PEEK quasi-amorphe) étudiés ont la même allure globale de thermogramme DSC. En l'occurrence, ils présentent une transition vitreuse, un point de fusion en chauffage et une cristallisation pendant le refroidissement. Tous les matériaux à base de PEEK semi-cristallin ne présentent pas de cristallisation froide (vu l'absence du pic exothermique juste après la transition vitreuse) ce qui indique que ces matériaux sont à leur maximum de taux de cristallinité. En revanche, le PEEK quasi-amorphe présente un pic de cristallisation froide pendant le chauffage (cf. Figure I. 27).

### II.3.2. Comportement thermique

Dans le but de déterminer les propriétés et l'histoire thermiques des matériaux PEEK tels qu'ils ont été reçus, seuls les événements enregistrés pendant le premier passage en chauffage dynamique seront pris en compte. En suivant les conditions méthodologiques décrites précédemment, les thermogrammes enregistrés sont découpés à la zone d'intérêt, telle que la transition vitreuse ou la fusion.

### II.3.2.1. Transition vitreuse

Les différents thermogrammes de la variation du flux de chaleur normalisés à la masse en fonction de la température pour tous les matériaux étudiés ont permis de déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui se traduit par une déflexion de la ligne de base du flux de chaleur sans retour à la ligne droite de la position initiale, comme le montre la *Figure I. 31*.



*Figure I. 30. Différents points de détermination de la transition vitreuse par DSC. Source Mettler Toledo® STAR® documentation.*

Différentes normes et méthodes sont utilisées pour la détermination du point de la température de la transition vitreuse et selon la méthode choisie, la valeur de la température vitreuse est différente.

Dans ce projet, la détermination de la température de la transition vitreuse est basée sur la méthode dite « règle du point d'inflexion », la  $T_g$  est le point médian (midpoint ASTM cf. *Figure I. 30*) qui se situe sur la tangente d'inflexion et est défini par le point d'inflexion de la ligne horizontale à la hauteur de marche et la moitié tangente d'inflexion. La hauteur de marche est définie comme la distance verticale entre l'onset et l'endpoint. La transition vitreuse ayant en outre un caractère cinétique, tous les essais sont réalisés à la même vitesse soit 10 K/min.

A titre d'exemple, la *Figure I. 31* montre un exemple d'évaluation de la température de la transition vitreuse à partir d'un thermogramme obtenu par (DSC) du PEEK 90G.

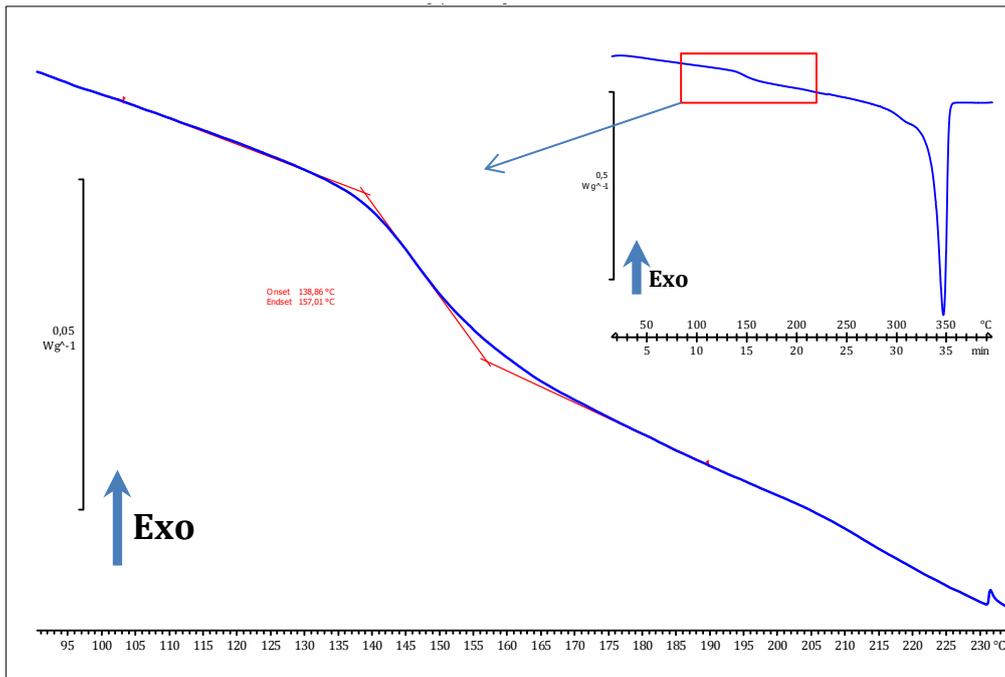


Figure I. 31. Exemple de détermination de la transition vitreuse du PEEK 90G, à partir de tracé de thermogramme obtenu en DSC.

Les valeurs de température de la transition vitreuse ( $T_g$ ) sont regroupées dans le Tableau I. 6.

### II.3.2.2. Enthalpie de fusion et cristallinité

La technique (DSC) est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'évaluation et la quantification du taux de la phase cristalline présente dans les matériaux polymères semi-cristallins.

L'évaluation du taux de cristallinité par (DSC) est calculée à partir du pic endothermique de fusion. Après avoir tracé une ligne de base du début de la flexion jusqu'au retour de la ligne du flux de chaleur, l'aire sous la courbe qui représente l'énergie nécessaire pour un changement de phase des parties cristalline de l'état solide à l'état liquide est déterminée. Cette énergie est définie comme l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) du polymère. Le rapport entre cette enthalpie de fusion et l'enthalpie de fusion du polymère entièrement cristallin (100% cristallin) ( $\Delta H_{100c}$ ) permet de calculer le degré de cristallinité ( $X_c$ ) (Gao 2000) :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100c}} \times 100 \quad \text{Eq.I. 3}$$

Dans le cas du PEEK le ( $\Delta H_{100c}$ ) est de 130 J/g (Blundell 1983).

Dans le cas des matériaux composites, la masse de l'échantillon inclut la masse des fibres présentes, or l'enthalpie libre de fusion est dépendante de la masse du matériau. De ce fait, pour calculer le taux de cristallinité des composites PEEK la masse des fibres doit être déduite comme

indiqué dans la relation suivante où ( $X_{mr}$ ) est la fraction massique de la fibre (Chen 1998b; Chen 1998; Gao 2000).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(1 - X_{mr}) \times \Delta H_{100c}} \times 100 \quad \text{Eq.I. 4}$$

Les figures (Figure I. 32.à Figure I. 35) présentent les pics de fusion de tous les matériaux étudiés obtenus par (DSC). La température de fusion mesurée au pic est donnée dans le *Tableau I. 6* infra.

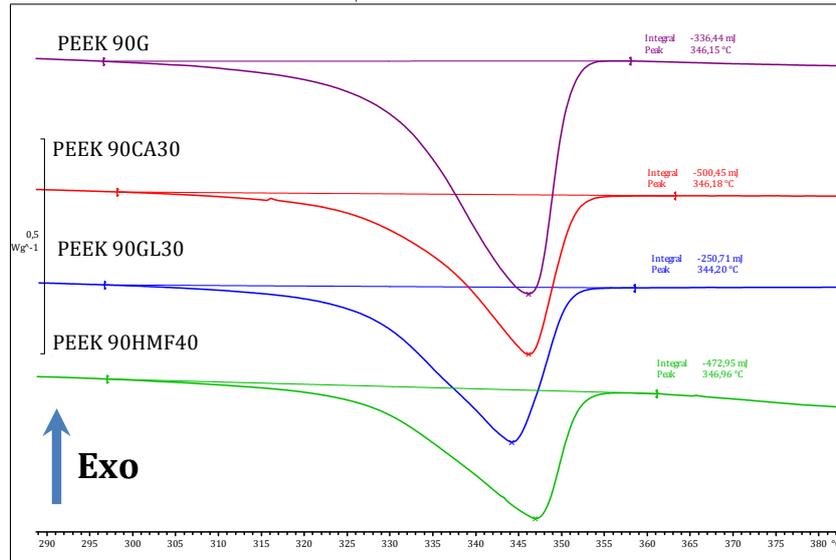


Figure I. 32. Thermogramme de DSC en dynamique du PEEK 90G, PEEK 90CA30 et PEEK 90GL30. Rampe de chauffage de 10°/min.

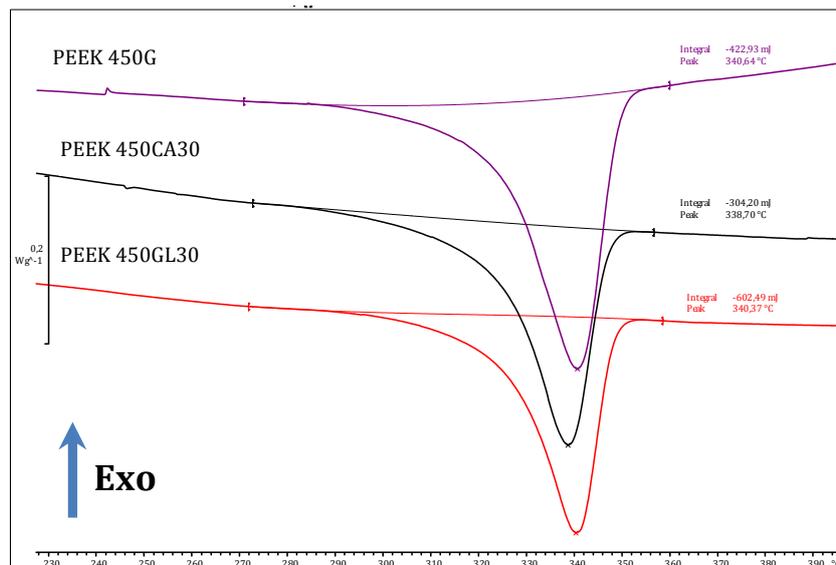


Figure I. 33. Thermogramme de DSC en dynamique du PEEK 450G, PEEK 450CA30 et PEEK 450GL30. Rampe de chauffage de 10°/min.

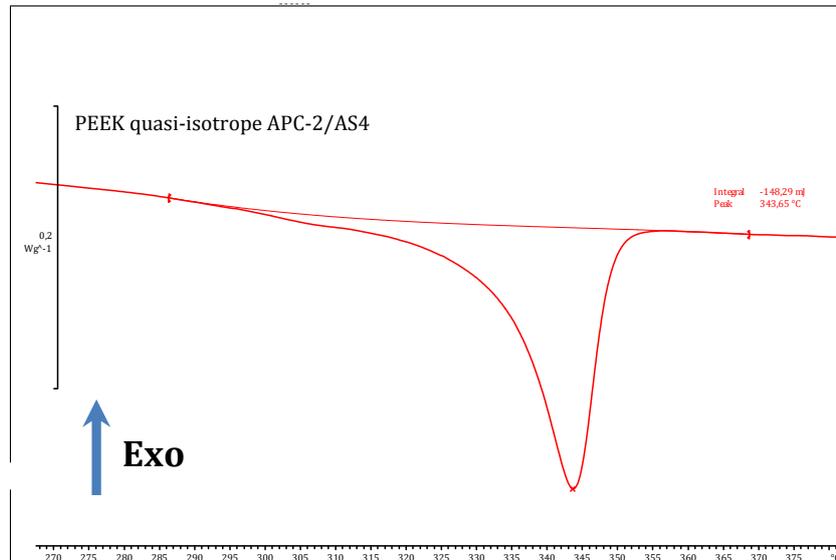


Figure I. 34. Thermogramme de DSC en dynamique du PEEK APC 2/AS4. Rampe de chauffage de 10°/min.

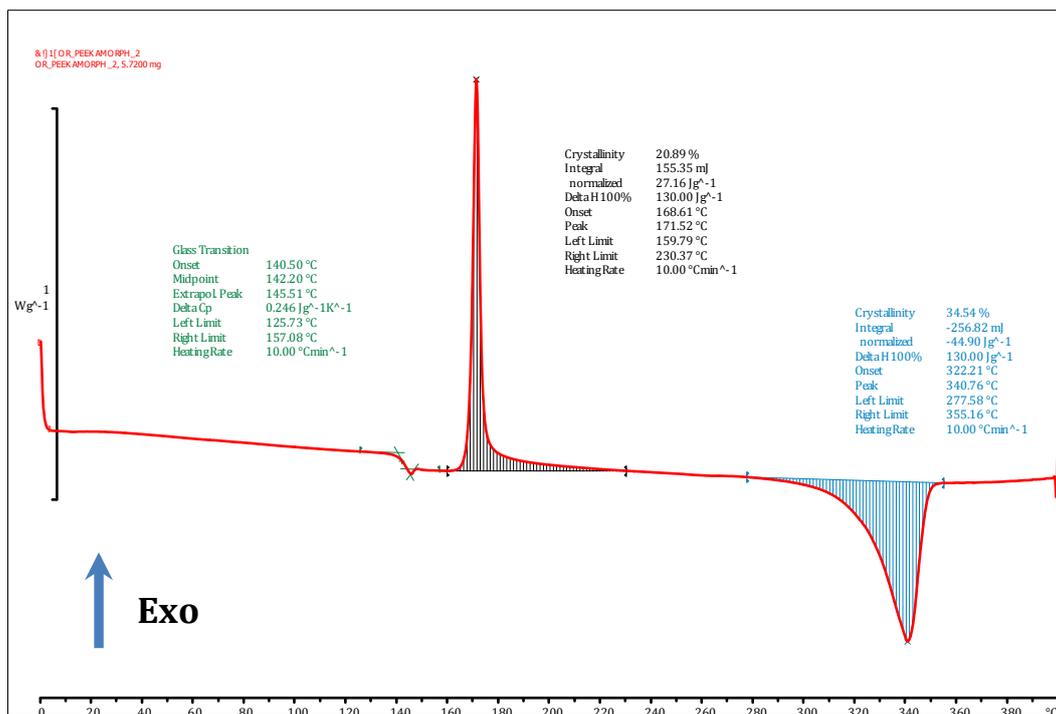


Figure I. 35. Thermogramme de DSC en dynamique du PEEK quasi-amorphe. Rampe de chauffage de 10°/min.

Le thermogramme du PEEK quasi-amorphe de 0°C à 400 ° avec une rampe de température de 10°C/min montre clairement un pic exothermique juste après la température de la transition vitreuse. Ce pic correspond à une cristallisation froide, avec la température de cristallisation déterminée au sommet de ce pic qui est de l'ordre de 171°C.

Après avoir calculé le taux de cristallinité (massique) de chaque matériau à partir des équations (Eq. 3 et 4), les résultats sont représentés en histogramme (Figure I. 36).

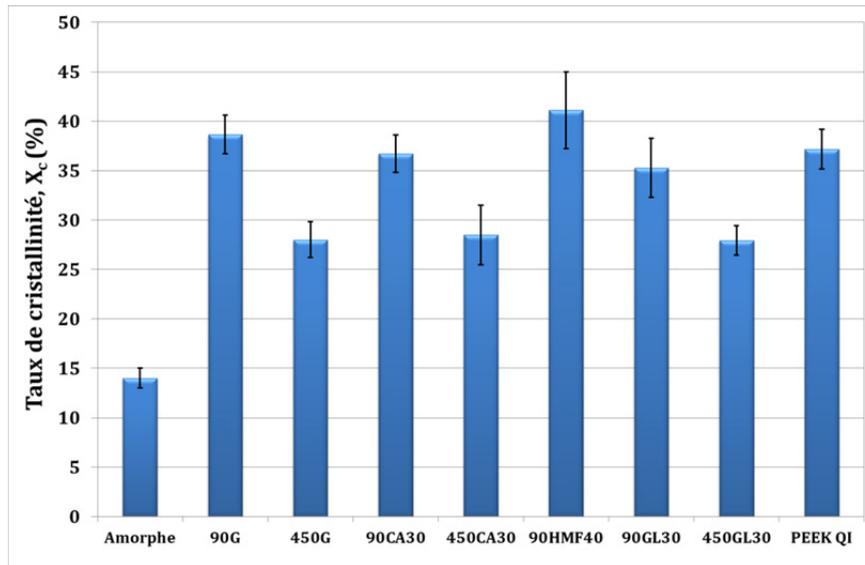


Figure I. 36. Comparaison du taux de la phase cristalline pour tous les matériaux étudiés.

Les matériaux à base de 90G se caractérisent par un taux de cristal plus élevé que les matériaux à base de PEEK 450G. Ce résultat peut être associé à la différence de masse molaire entre les deux polymères. Pour des résines à poids moléculaire faible, le mouvement des chaînes pour former des parties ordonnées est plus facile que dans le cas des résines à haut poids moléculaire (Lu 2009 ; Day 1991) favorisant ainsi la formation des parties cristallines. Ce phénomène est classiquement rencontré dans les PEEK (Wang 1992).

La présence de fibres semble peu affecter le taux de cristal, sauf pour le composite à fibres à haut module et le plus fort taux massique, ce qui est peut-être associé à un plus grand taux de phase transcristalline. L'effet de la masse molaire est plus délicat concernant les températures de fusion, car dans ce cas la morphologie cristalline rentre en jeu (Tableau I. 6). Enfin, ce tableau montre que le taux de cristal a un effet favorable sur la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> des polymères. Pour les composites, l'effet fibre ne se manifeste sur le T<sub>g</sub> que pour les plus grands taux de fibres.

	Quasi-amorphe	450G	450CA30	450GL30	90G	90CA30	90GL30	90HMF40	QI/AS4
<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	142±1	147 ±1	151 ±3	152 ±2	161 ±1,7	150 ±1	158 ±3	167 ±2	168 ±1
<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	340	340	339	340	345	345	346	346	333

Tableau I. 6. Evaluation de la transition vitreuse pour tous les matériaux.

## II.4. Analyse thermomécanique (Dynamic Mechanical Analysis)

La technique d'analyse DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) est largement utilisée pour l'étude des structures et du comportement viscoélastique des matériaux. Elle consiste à appliquer à un matériau des sollicitations sinusoïdales (hors résonance) de faible amplitude et mesurer la réponse. Cette technique permet d'étudier le phénomène de relaxation primaire, associé à la transition vitreuse, ainsi que les relaxations secondaires associées aux mouvements locaux. L'analyse peut être effectuée en continu sur des gammes de températures et de fréquences variables et donne les modules de stockage ( $E'$ ) et de perte ( $E''$ ). La tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) est déterminée par le rapport entre le module de perte et celui de stockage.

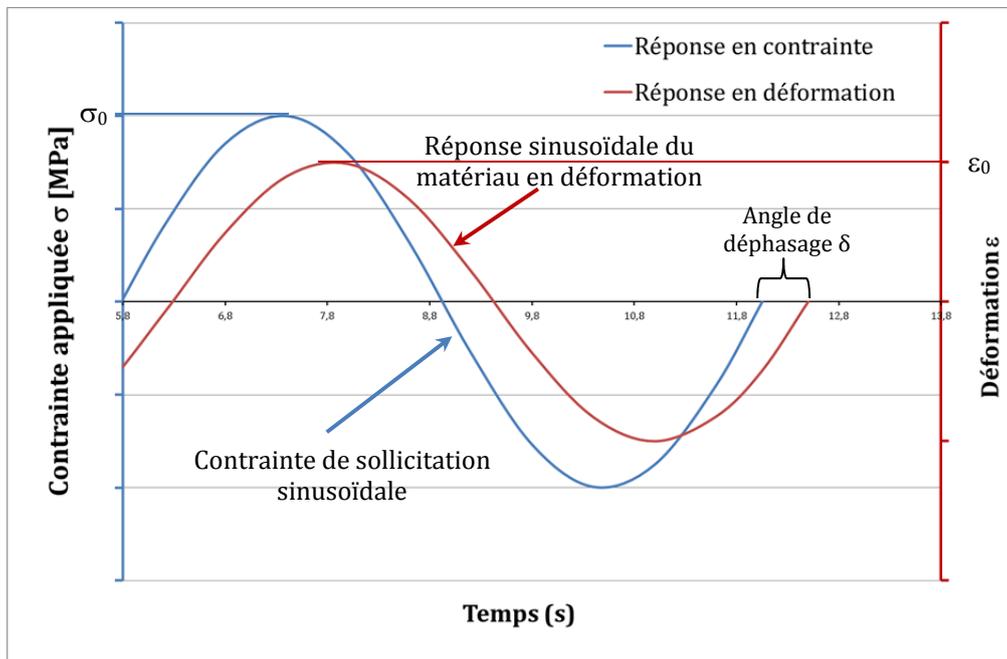


Figure I. 37. Profils d'excitation et de réponse pour un test de DMA.

Lorsqu'une contrainte sinusoïdale est appliquée à un matériau  $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ , la réponse d'un matériau viscoélastique présente par rapport à l'excitation un déphasage d'un angle  $\delta$  (Figure I. 37). La déformation du matériau peut donc s'écrire comme suit :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) = \varepsilon_0 \sin \omega t \cdot \cos \delta + \varepsilon_0 \sin \omega t \cdot \sin \delta \quad \text{Eq.I. 5}$$

En considérant une sollicitation en traction et la loi de Hooke ( $\sigma = E \varepsilon$ ),  $E^* = E' + iE''$  on peut déterminer, le module étant donc complexe, les expressions du module de perte et de stockage, ainsi que la tangente de l'angle de perte :

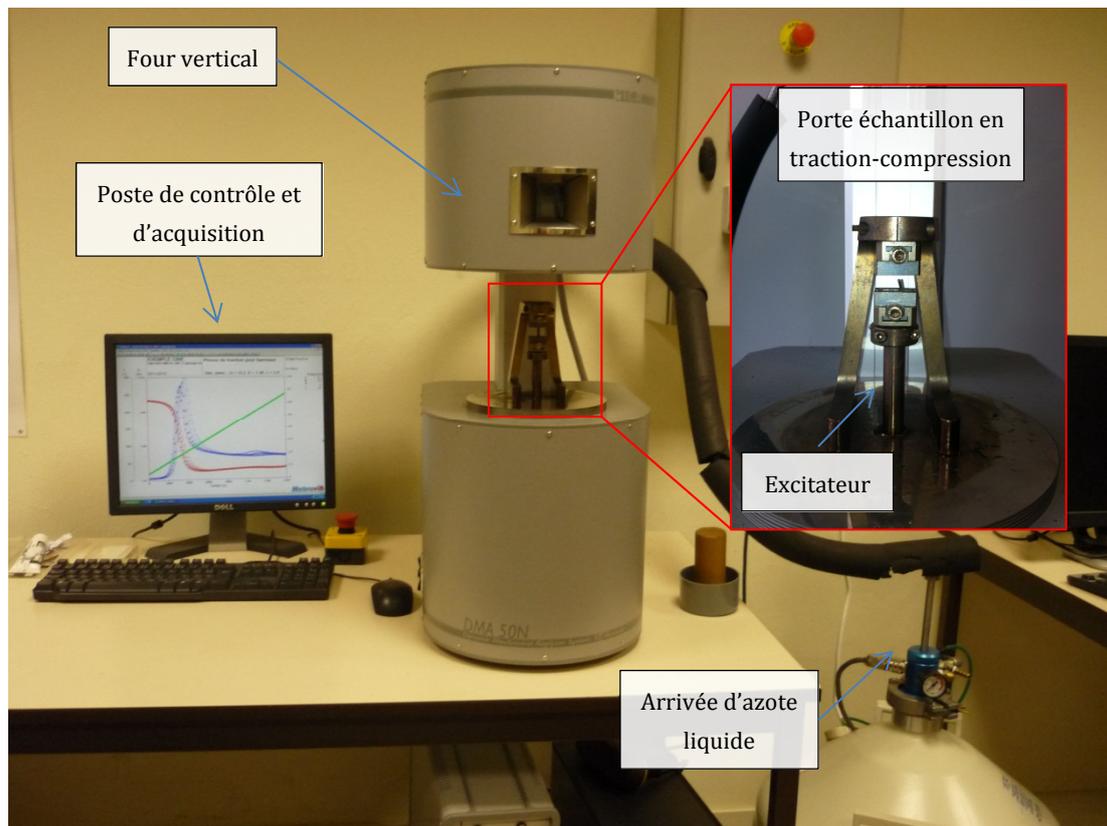
$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad \text{Eq.I. 6}$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Eq.I. 7}$$

### II.4.1. Méthodologie expérimentale des tests DMA

L'analyse thermomécanique des matériaux a été effectuée en utilisant un viscoanalyseur (DMA db50N cf. *Figure I. 38*) commercialisé par la société METRAVIB. Cette machine permet différentes configurations de tests monotones et dynamiques (traction, flexion trois points, flexion trois points bi-encastree, cisaillement...etc.). Les plages de températures possibles varient de -150 à 600°C, et les plages de fréquences entre 10<sup>-5</sup> à 200Hz. Les tests en traction-compression en déplacement imposé ont été adoptés dans notre cas pour caractériser le rhéologique du matériau dans un domaine de faibles déformations (comportement linéaire).

La caractérisation du comportement viscoélastique des matériaux à base de PEEK renforcés ou non est réalisée sous les mêmes conditions expérimentales pour tous les matériaux.



*Figure I. 38. DMA 50N METRAVIB.*

Ces essais donnent l'accès à l'évolution des modules réels ( $E'$ ) et imaginaires ( $E''$ ), à la tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ ) représentative de l'énergie dissipée par frottement (donc la mobilité moléculaire) en fonction de la température. Ils permettent la détermination des températures de relaxation mécanique (associées à la transition vitreuse et aux mouvements locaux). Les essais sont conduits sous les conditions suivantes :

- Sollicitation dynamique en traction-compression;
- Déplacement imposé entre  $5 \cdot 10^{-5}$  et  $5 \cdot 10^{-6}$  mm, en fonction de la raideur du matériau;
- Fréquences entre 0.1 à 10 Hz;
- Dimension des échantillons  $25 \times 1.5 \times 1$  mm<sup>3</sup> découpés suivant le sens des fibres;
- Plage de température entre 25°C à 280°C avec une rampe de 1°C/min.

#### II.4.2. Analyse du comportement thermomécanique

Les résultats des essais de DMA sont montrés pour chaque matériau séparément. Le comportement viscoélastique en fonction de la température est donné en termes de deux paramètres : le module réel ( $E'$ ) et la tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ).

##### II.4.2.1. PEEK et ses composites à base résine 90G

Les évolutions du module réel ( $E'$ ) et de la tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) ont été tracées en fonction de la température et des fréquences de sollicitation. La *Figure I. 39* montre les résultats obtenus pour le PEEK 90G.

Le tracé du module réel ( $E'$ ) en fonction de la température permet de distinguer trois zones ;

- Une *zone vitreuse* (températures comprises entre 25°C et 130°C) où le module reste pratiquement constant.
- Une *zone de transition principale* dans laquelle le module chute fortement (températures comprises entre 130°C et 220 °C). La chute de module est associée à un pic de la tangente du facteur d'amortissement ( $\tan(\delta)$ ). C'est la relaxation principale de la matrice PEEK qui correspond à des mouvements généralisés des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres et est associée à la transition vitreuse. Cette relaxation est dans certains cas appelée relaxation ( $\beta$ ) (Candia et. al. (1994) pour des raisons historiques), comme dans le cas du polypropylène. Dans ce travail nous la nommerons ( $\alpha$ ), pour éviter toute ambiguïté avec ce qui est classique de faire pour de nombreux polymères. La température déterminée est en accord avec les résultats de Candia et al qui mesurent une température de la relaxation principale de 150°C sur PEEK quasi-amorphe (1 Hz) et de 162°C sur PEEK semi-cristallin. Dans ce dernier cas, la transition principale apparaît à plus haute température de par la limitation des mouvements moléculaires de la phase quasi-amorphe au voisinage des entités cristallines. Les valeurs déterminées sur les composites sont légèrement supérieures en raison de la présence des fibres de carbone, du fait d'un effet de réduction des mouvements moléculaires.

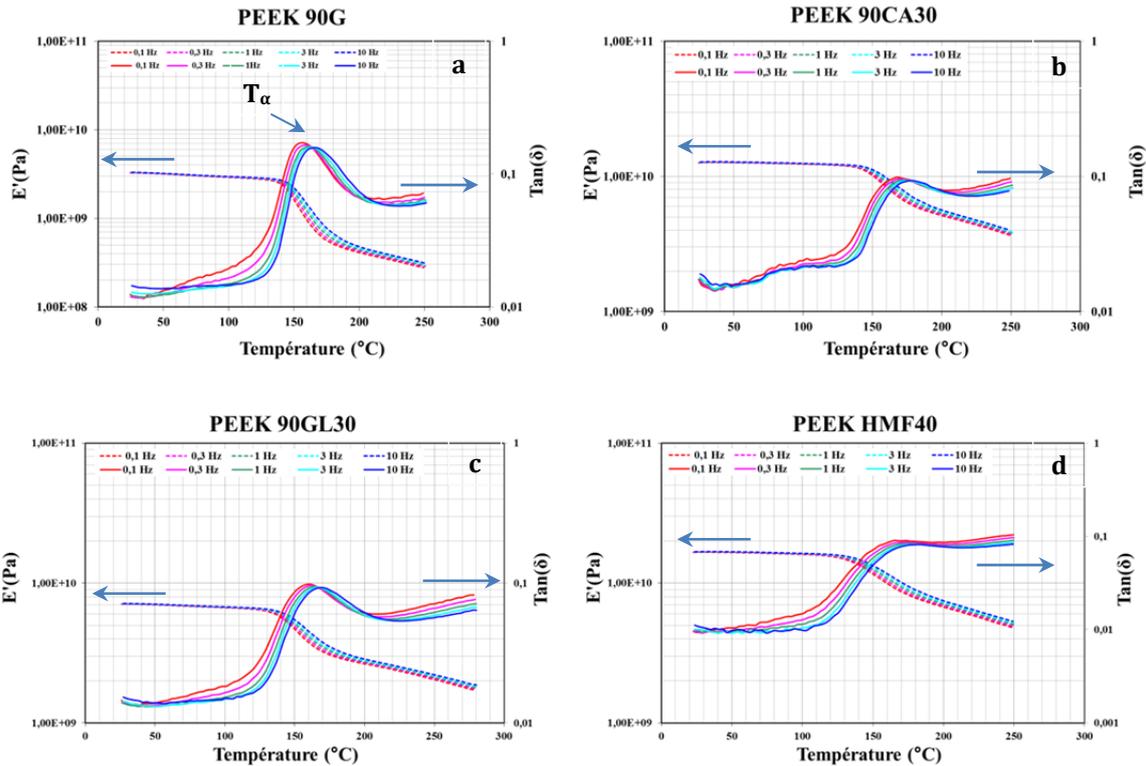


Figure I. 39. Evolution du module de Young ( $E'$ ) et de la tangente de l'angle perte ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température à différentes fréquences pour : a) PEEK 90G b) PEEK 90ca30 et c) PEEK 90GL30. et d) PEEK 90HMF40.

- Une zone caoutchoutique (températures comprises entre 220°C et jusqu'à 350°C ramollissement et fusion de la partie cristalline), où les mouvements des chaînes peuvent s'effectuer très rapidement, correspondant au niveau le plus bas du module réel jusqu'à la fusion du matériau. Le PEEK étant un matériau thermoplastique semi-cristallin dans la zone caoutchoutique, l'évolution du module en fonction de la température ne se présente pas sous forme de plateau stable comme dans le cas des matériaux thermodurcissables ; le module continue à diminuer quand la température augmente.

La température de la relaxation ( $\alpha$ ) est fortement dépendante de la vitesse de sollicitation, en d'autres termes de la fréquence de sollicitation. Plus la fréquence est élevée plus le temps d'observation est court, ce qui fait diminuer la probabilité d'observer distinctement les relaxations moléculaires. Par conséquent, l'augmentation de la fréquence de sollicitation conduit à une augmentation de la température de la relaxation observée. Tous les matériaux étudiés montrent un comportement viscoélastique similaire. Les résultats de la variation de la température de la relation principale en fonction de la fréquence permettent de déterminer l'énergie apparente d'activation ( $E_a$ ), en considérant en première approximation la loi modèle Arrhenius définie comme suit (en réalité dans le domaine de la relaxation  $\alpha$ , les phénomènes suivent une loi de type WLF ou Vogel-Fulcher-Tamman):

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{Eq.I. 8}$$

où  $f$  (Hz) est la fréquence de sollicitation,  $f_0$  est un coefficient définissant la fréquence quand la température tend vers l'infini,  $T$  (°K) est la température de la relaxation et  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>). La pente du tracé de  $\ln(f)$  en fonction de  $1/T$  conduit au calcul de l'énergie apparente d'activation ( $E_a$ ), comme le montre la *Figure I. 40*. Les différentes énergies apparentes pour chaque matériau à base de résine PEEK 90G sont résumées dans le *Tableau I. 7*.

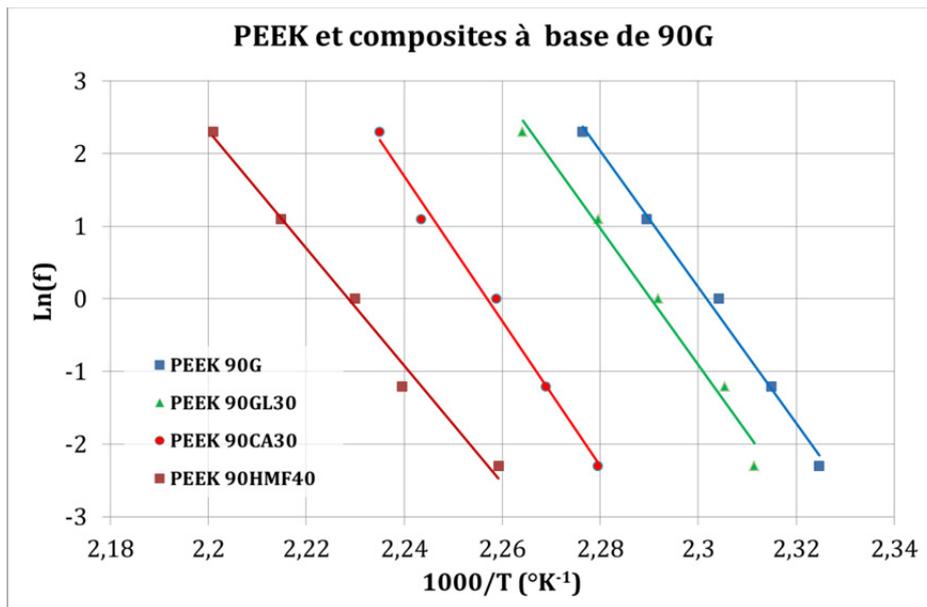


Figure I. 40. Evolution du logarithme de la fréquence de sollicitation en fonction de l'inverse de la température de la relaxation ( $\alpha$ ), pour les matériaux PEEK à base de résine 90G.

Matériaux	PEEK 90G	PEEK 90CA30	PEEK 90GL30	PEEK 90HMF40
$E_a$ (kJ/mol)	780	830	782	671

Tableau I. 7. Energie d'activation apparente de la relaxation( $\alpha$ ) des matériaux PEEK à base de résine 90G.

Ces valeurs d'énergie d'activation associées au processus de la transition  $\alpha$  sont du même ordre de grandeur que celles observées par d'autres auteurs (Nandan 2003, Goodwin 1998) sur des PEEK non renforcés.

#### II.4.2.2. PEEK et ses composites à base résine 450G

La Figure I. 41 montre les évolutions du module réel ( $E'$ ) et l'angle de la tangente de perte ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température, illustrant ainsi le comportement viscoélastique et rhéologique des matériaux à base de PEEK 450G. Ces courbes mettent en évidence la relaxation

$\alpha$  associée à la transition vitreuse par une chute du module réel ( $E'$ ) et un pic du facteur d'amortissement  $\tan(\delta)$  en augmentant la température. La variation de la fréquence de sollicitation induit un effet visible sur la température de la transition ( $\alpha$ ) comme le montre la *Figure I. 42*. Comme dans le cas précédent, les énergies d'activation apparentes ont été déterminées à l'aide de la loi d'Arrhénius.

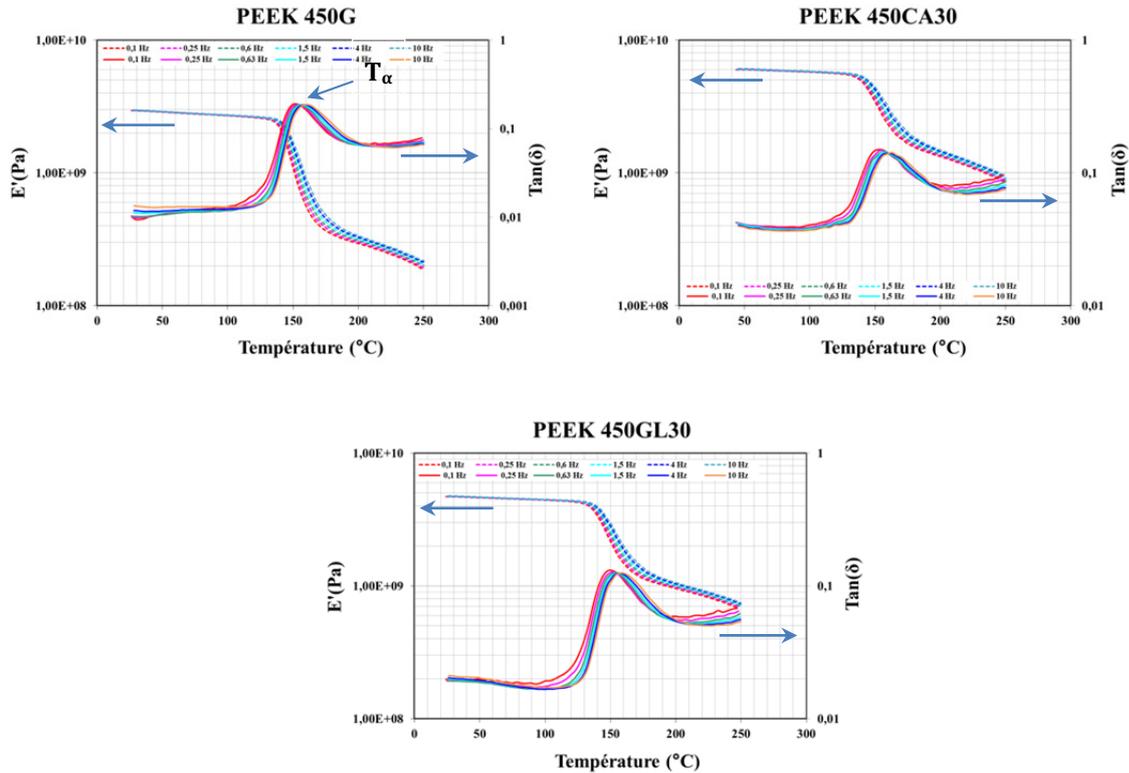


Figure I. 41. Evolution du module de Young ( $E'$ ) et la tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température à différentes fréquences pour : a) PEEK 450G b) PEEK 450ca30 et c) PEEK 450GL30.

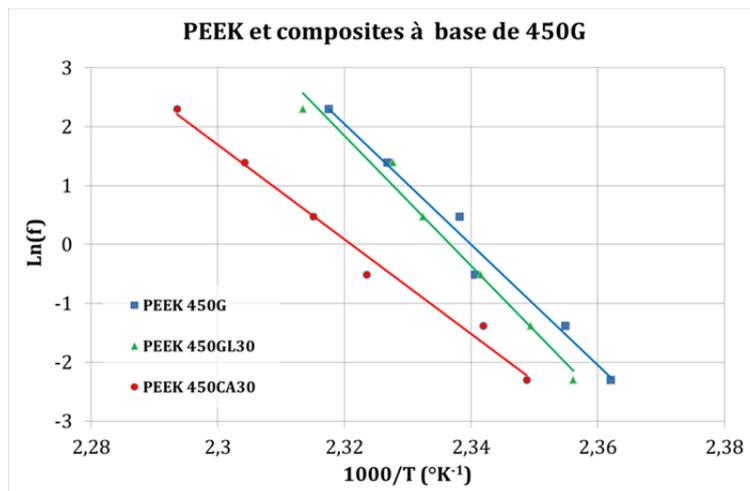


Figure I. 42. Evolution du logarithme de la fréquence de sollicitation en fonction de l'inverse de la température de la relaxation ( $\alpha$ ), pour les matériaux PEEK à base de résine 450G.

Matériaux	PEEK 450GL30	PEEK 450CA30	PEEK 450G
$E_a$ (kJ/mol)	920	670	850

Tableau I. 8. Energie d'activation apparente de la relaxation( $\alpha$ ) des matériaux PEEK à base de résine 450G.

Les différentes énergies apparentes pour chaque matériau à base de résine PEEK 450G sont résumées dans le *Tableau I. 8*.

### II.4.2.3. Composite à base de PEEK APC2/AS4

Dans le cas du PEEK APC 2/AS4, la *Figure I. 43* met en évidence une chute plus faible du module réel ( $E'$ ) en fonction de la température du fait de la nature de l'empilement et du taux de renforts. Ces courbes montrent que l'intervalle de la température de transition ( $\alpha$ )  $T_\alpha$  est large ce qui rend difficile la détermination exacte de cette dernière avec cette méthode d'analyse. Les différentes températures de transition ( $\alpha$ )  $T_\alpha$  en fonction de la fréquence sont représentées dans la *Figure I. 44*. L'application de la loi d'Arrhenius (cf. Eq. 10) a permis la détermination de l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) de la relaxation principale ( $\alpha$ ) du composite APC 2, qui est de l'ordre de 901 kJ/mol.

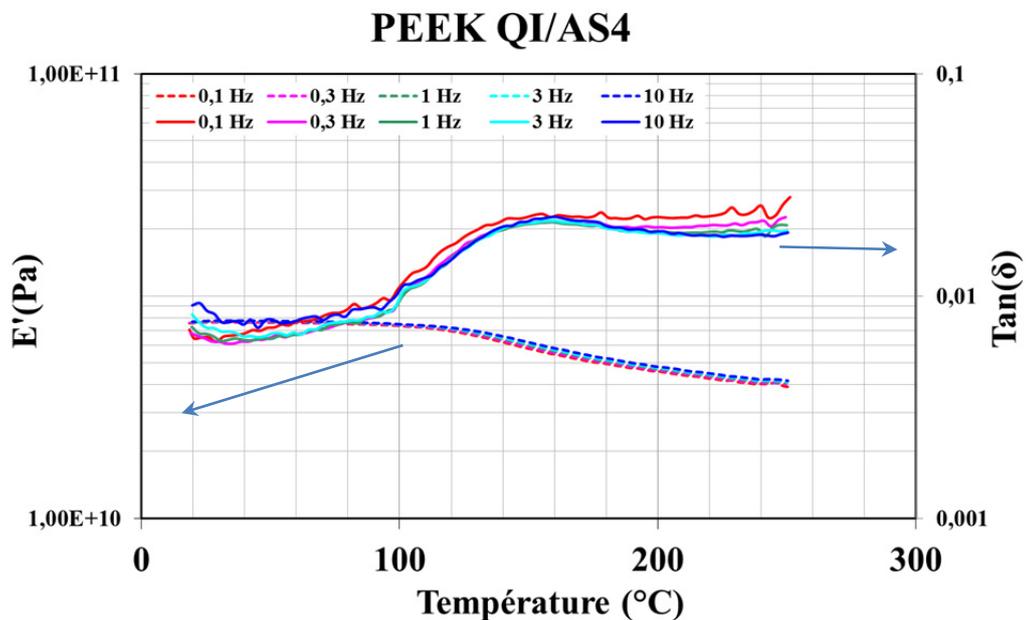


Figure I. 43. Evolution du module réel ( $E'$ ) et la tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température pour le PEEK quasi isotrope.

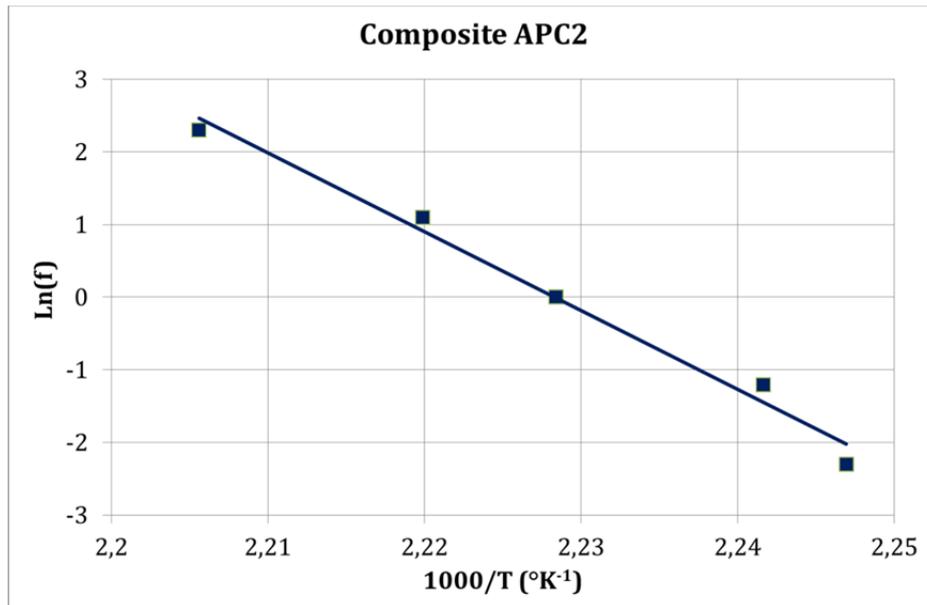


Figure I. 44. Evolution du logarithme de la fréquence de sollicitation en fonction de l'inverse de la température de la relaxation ( $\alpha$ ), pour le PEEK APC2.

#### II.4.2.4. Comportement thermomécanique PEEK quasi-amorphe

L'évolution du module réel et le facteur d'amortissement en fonction de la température pour le PEEK quasi-amorphe est montrée dans la *Figure I. 45*. Les résultats montrent une chute du module correspondant à la relaxation  $\alpha$  associée à la transition vitreuse à une température de l'ordre de  $150^{\circ}\text{C}$  comme observé par Candia et al. (1994). Puis, avant d'atteindre la phase caoutchoutique l'évolution du module réel en fonction de la température montre une élévation brusque du module. Cette transition correspond au phénomène de cristallisation froide qui se caractérise par la formation de nouveaux cristaux augmentant ainsi le module réel au plateau caoutchoutique. Dans ce cas, la détermination de la température de transition  $\alpha$  est difficile, mais le diagramme DMA fait apparaître une augmentation du pic de relaxation avec la cristallisation supplémentaire, les cristaux gênant la mobilité moléculaire.

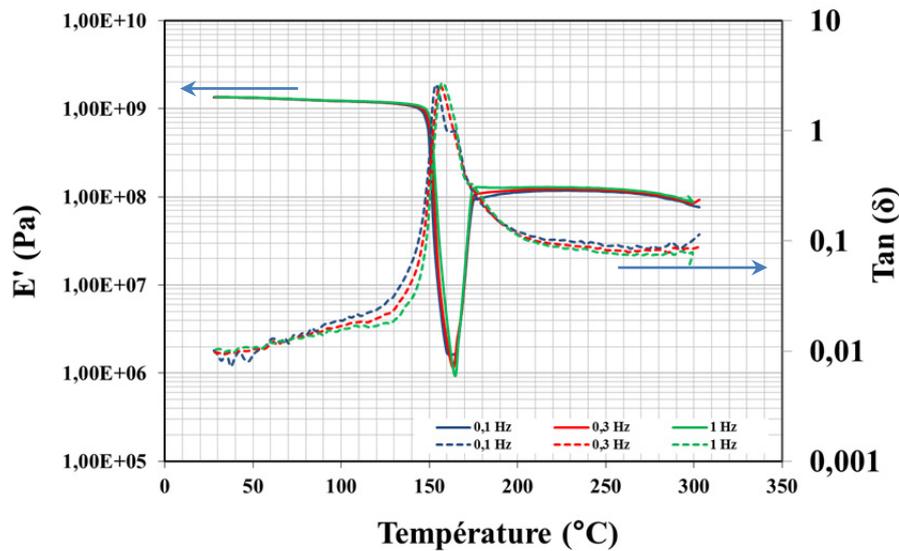


Figure I. 45. Evolution du module réel ( $E'$ ) et la tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température pour le PEEK quasi-amorphe.

#### II.4.2.5. Comparaison entre les différents matériaux

Les essais dynamiques (DMA) ont permis de mettre en évidence le comportement rhéologique et thermomécanique des différents matériaux étudiés. Dans le but d'établir une comparaison entre ces derniers, la fréquence (1 Hz) a été choisie comme fréquence de référence.

##### Modules de stockage (réels)

Les différents modules réels ( $E'$ ) enregistrés à 25°C (dans la zone vitreuse) et à 200°C (après la transition  $\alpha$ ) des différents matériaux sont représentés dans la Figure I. 46. Ce graphique met en évidence :

- que les matrices pures (sans renfort) 450G et 90G présentent des modules quasiment similaires à 25°C comme à 200°C avec une chute de module de l'ordre d'une décade au niveau de la transition ( $\alpha$ ). Il est possible de noter que la chute est très légèrement plus forte pour le 450G, l'augmentation du taux de cristal ayant pour conséquence une augmentation du module au plateau caoutchoutique (cf. résultats sur le quasi-amorphe).
- que la nature et l'architecture du renfort ont une influence notablement sur le comportement thermomécanique des composites à base de PEEK. Les composites renforcés par des fibres de carbone ont un meilleur comportement mécanique par rapport au composites renforcés en fibres de verre, le module des fibres de carbone quel que soit le type de fibres (HM ou HR) ayant un module supérieur à celui des fibres de carbone. L'effet est plus marqué pour les composites à base de PEEK 90G car les fibres sont orientées dans le sens de l'injection et que les tests ont été réalisés dans cette

direction. Cet effet est particulièrement marqué pour le 90HMF40 qui a dans le cas des composites injectés, le taux de fibres le plus grand. Par exemple, le composite PEEK 90HMF40 se caractérise par un module réel plus grand de l'ordre de 17 GPa, et le PEEK 90CA30 a un module de l'ordre de 11 GPa à 25°C. Enfin le composites QI à fibres longues (PEEK APC 2/AS4) a le module le plus haut de l'ordre de 28 GPa à 25°C et la chute la plus faible.

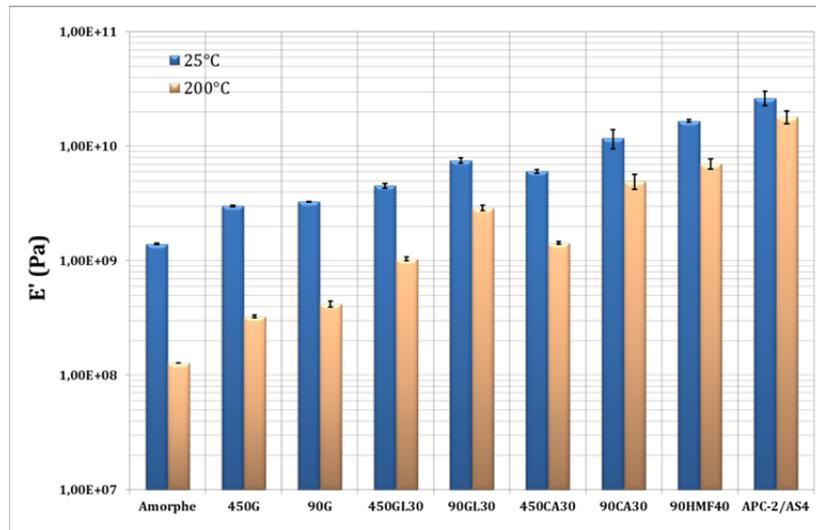


Figure I. 46. Comparaison du comportement mécanique des différents matériaux étudiés. Fréquence de sollicitation 1Hz.

#### Relaxation $\alpha$ ( $T_\alpha$ )

La Figure I. 47 montre les températures de la relaxation  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ) des différents matériaux à base de PEEK étudiés à fréquence de sollicitation 1Hz, sauf le PEEK quasi-amorphe, pour lequel cette température est difficilement mesurable.

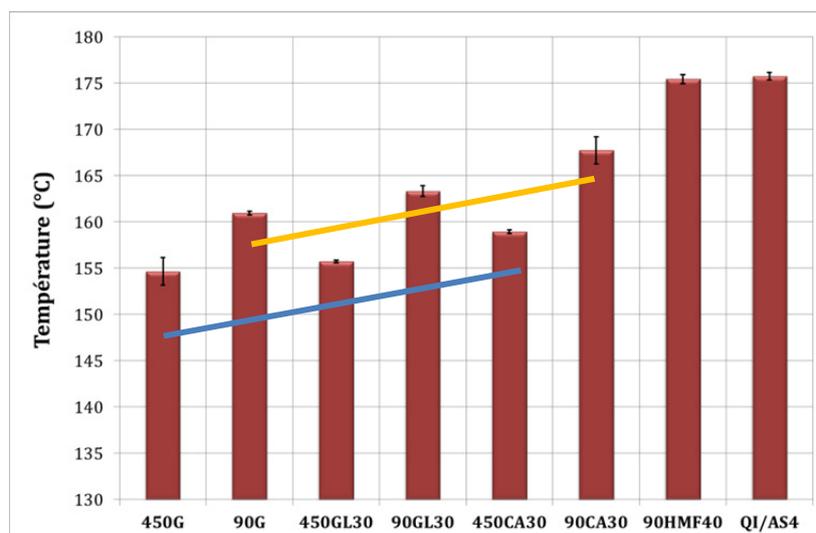


Figure I. 47. Comparaison de la température de la relaxation  $\alpha$   $T_\alpha$  pour les différents matériaux à base de PEEK. Fréquence de sollicitation 1Hz.

Les différents points à dégager de cet histogramme sont les suivants :

- Les matériaux à base de PEEK 90G, que ce soit la matrice pure ou les composites toutes choses étant égales par ailleurs (même nature et taux de fibres) observent une température de transition  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ) plus élevée que celle des matériaux à base de PEEK 450G. Ces résultats à associer aux résultats de cristallinité obtenus en DSC et au fait que dans les PEEK, l'augmentation du taux de cristal augmente la température de relaxation  $\alpha$ .
- Dans le cas des composites à base de PEEK, la température de la transition  $\alpha$  est plus élevée pour les composites et l'effet est bien évidemment plus marqué pour les deux systèmes les plus renforcés le PEEK APC 2 et le PEEK 90HMF40. Cet effet est dû à une réduction de la mobilité moléculaire de la matrice liée à la présence des fibres, mais aussi est associé à un effet mécanique (loi des mélanges). En revanche, l'évolution des énergies d'activation associées au processus  $\alpha$  suivant le type de composite est à priori difficilement corrélable aux taux de fibres ou de cristal. En effet, les résultats montrent que la présence de fibres engendre une forte augmentation de l'énergie d'activation pour le composite 90CA30 alors qu'une diminution notable est observée pour le composite le plus chargé à base de cette matrice. Des effets identiques sont observés dans le cas du PEEK 450G. La raison de ce comportement peut être associée à un comportement de l'interface qui présenterait une plus grande mobilité moléculaire que le reste de la matrice.

## II.5. Caractérisation des surfaces

### II.5.1. Détermination du taux de cristal en surface par analyse spectroscopie par infrarouge FTIR

De nombreux auteurs ont montré que le taux de cristallinité des pièces évolue en fonction de leur profondeur. En effet, ce paramètre augmenterait depuis la surface des pièces jusqu'à leur cœur avec un taux minimum au niveau de la peau. En particulier, Ballara et al. (1986) ont révélé l'existence pour les PEEK injectés d'une structure cœur/ peau (de l'ordre de 200 à 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) avec pour cette dernière un plus faible taux de cristal. Comme les traitements pour le collage ayant lieu au niveau de la surface des substrats, une analyse du taux de cristal à la surface a été menée sur les polymères non renforcés.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy*) donne des informations liées aux structures et à la mobilité des dipôles moléculaires. Cette technique souvent utilisée pour la caractérisation des polymères est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la

détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La région du spectre IR s'étend de 0,75 à 300 mm, mais la majorité des applications se situe entre 2,5 et 15 mm soit en nombre d'onde de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $670\text{ cm}^{-1}$ . Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique, donnent lieu à des bandes d'absorption IR.

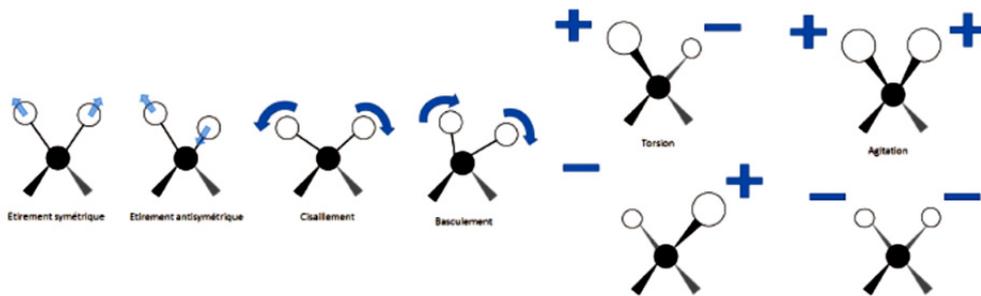


Figure I. 48. Modes de vibration possibles dans un groupement d'atomes.

Plusieurs travaux ont montré que l'analyse Infrarouge (IR) la spectroscopie vibrationnelle infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR peut être utilisée pour caractériser la cristallinité des polymères (Chalmers 1998 ; Nguyen 1986 ; Cebe 1987 ; Ballara 1986). Cette méthode est sensible à une profondeur dans la gamme (1 – 5  $\mu\text{m}$ ). Dans le cas du PEEK le rapport des bandes d'absorptions  $1305\text{ cm}^{-1}$  et  $1280\text{ cm}^{-1}$  sont sensibles au taux de cristallinité (Chalmers 1998 (Figure I. 49)). Ces bandes sont associées aux groupes carbonyles des liaisons cétone et la résonance du groupe diphenyle éther respectivement (Nguyen 1986).

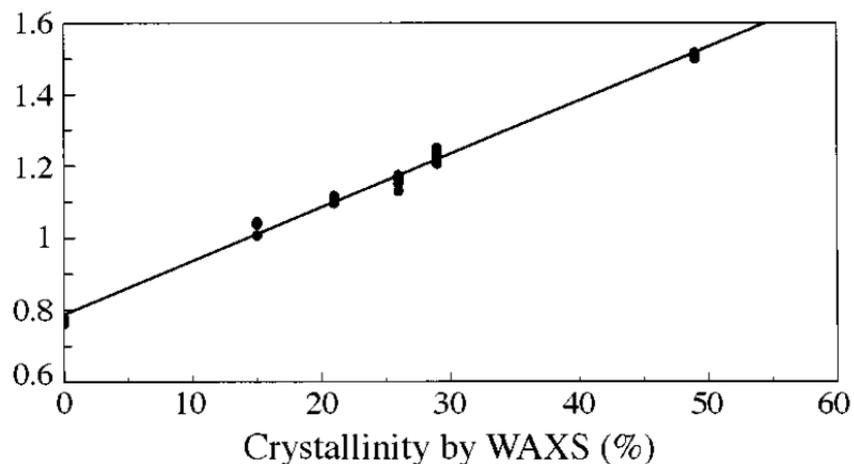


Figure I. 49. Rapport des bandes d'absorptions  $1305\text{ cm}^{-1}$  et  $1280\text{ cm}^{-1}$  en fonction du taux de cristal (Chalmers 1998)

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer travaillant en mode ATR (Attenuated Total Reflectance mode) avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et un balayage entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  to  $650\text{ cm}^{-1}$  (8 scans) sur les trois matériaux non renforcés (Figure I. 50).

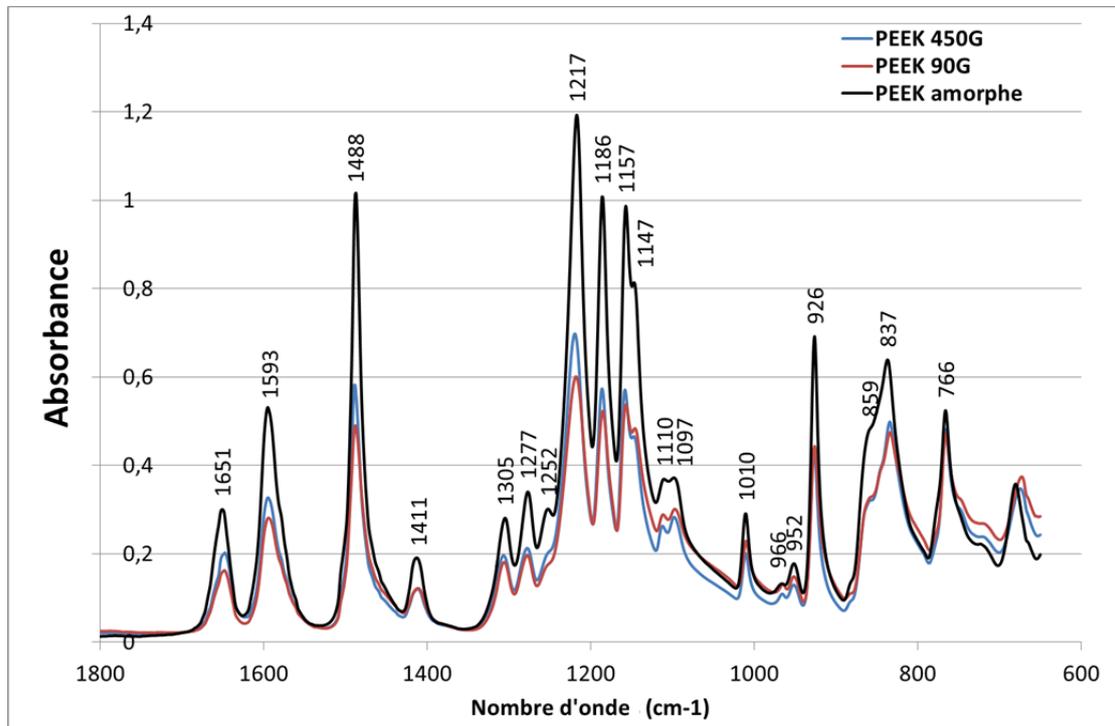


Figure I. 50. Spectre infrarouge pour les trois polymères non renforcés

L'analyse des pics bandes d'absorptions  $1305\text{ cm}^{-1}$  et  $1280\text{ cm}^{-1}$  ont été réalisés à l'aide d'un logiciel spécifique permettant leur déconvolution. Les résultats de la déconvolution pour les trois polymères sont présentés sur la Figure I. 51. L'analyse du rapport des bandes d'absorption donne : 30 %, 29% et 13% respectivement pour le PEEK 90G, 450G et le quasi-amorphe. La comparaison avec les résultats de DSC montre que le taux de cristal moyen du quasi-amorphe et du PEEK 450G sont similaires à celui déterminé par DSC, alors que dans le cas du 90G, le taux en surface est beaucoup plus faible. Le polymère quasi-amorphe a le même taux de cristal que celui déterminé par DSC, du fait de sa faible épaisseur. Le résultat est plus étonnant sur le 450G et 90G. En effet, du fait de la plus faible masse moléculaire de ce dernier, une cristallisation rapide avec un faible gradient était plus attendue que pour le 450G.

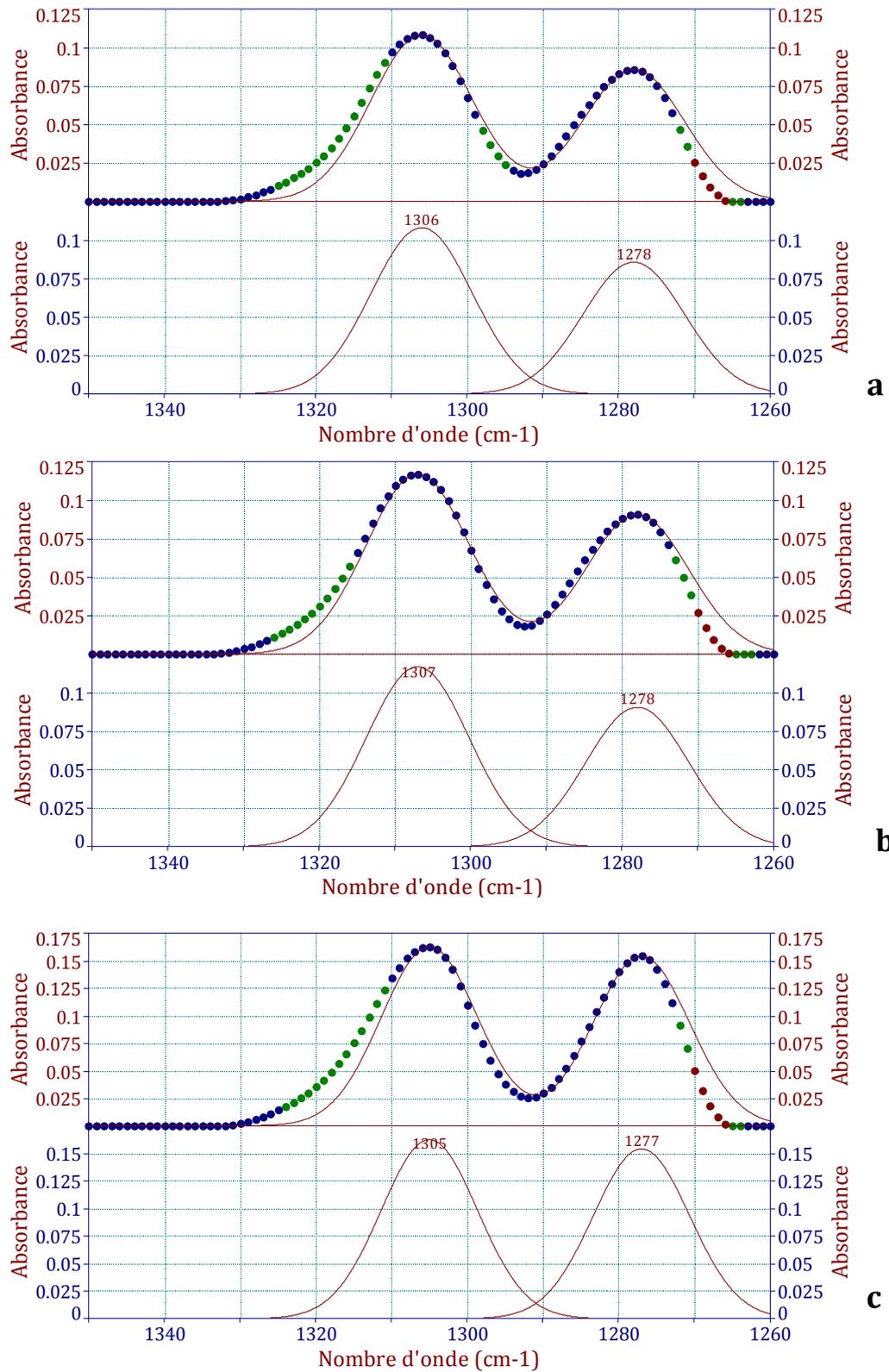


Figure I. 51. Déconvolution des pics de bandes d'absorptions  $1305\text{ cm}^{-1}$  et  $1280\text{ cm}^{-1}$  (a) PEEK 450G, (b) PEEK 90Get (c) PEEK quasi-amorphe

### II.5.2. Micro dureté

La dureté permet d'identifier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion (matériaux homogènes), la difficulté d'usinage, etc... Cette propriété de surface est généralement caractérisée par des essais d'indentations qui consistent à mesurer la résistance à la pénétration d'un indenteur dans le matériau. Plusieurs types d'essais sont normalisés pour la caractérisation de la dureté, tels que la dureté Brinell, Meyer, Rockwell, Vickers ...etc. La différence entre ces essais est la géométrie du pénétrateur.

La microdureté Vickers a été choisie pour la caractérisation des matériaux à base de PEEK, en utilisant un microduromètre de marque BUEHLER®. Cette technique consiste à indenter au niveau de la surface un pénétrateur en diamant de forme pyramidal à base carrée, l'angle au sommet entre deux faces opposées est de 136°, sous l'action d'une charge bien définie.

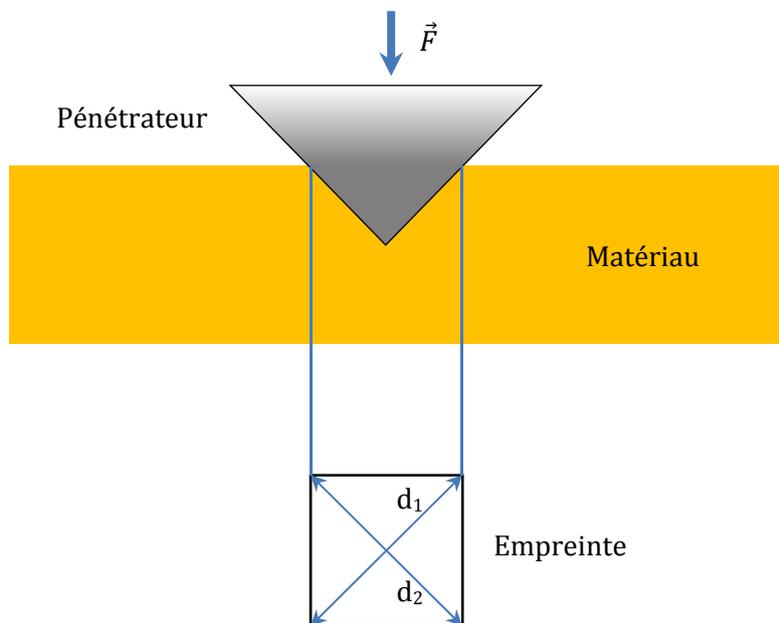


Figure I. 52. Représentation schématique du principe de l'indentation Vickers.

La micro dureté Vickers est obtenue par la mesure des diagonales de l'empreinte laissée sur la surface du matériau en utilisant la formule suivante :

$$H_v = 0.189 \frac{F}{D^2} \quad \text{Eq.I. 9}$$

où  $H_v$  est la dureté Vickers,  $F$  est la force appliquée (KgF), et  $D$  est la moyenne des deux diagonales de l'empreinte ( $D = (d_1 + d_2) / 2$ ). La Figure I. 53 montre un exemple de trace après indentation du PEEK 90CA30.

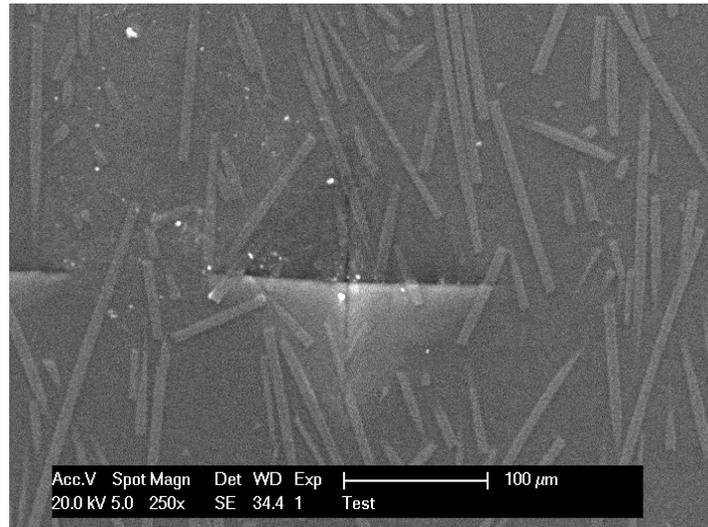


Figure I. 53. Exemple de trace d'indentation Vickers, PEEK 90CA30.

La charge appliquée est de 300 grammes, pendant 10 secondes pour tous les matériaux étudiés et la valeur de microdureté est la moyenne de dix empreintes. Les barres de dispersions correspondent aux écarts types. La Figure I. 54 présente un histogramme comparatif des microduretés obtenues. Les matrices pures PEEK se caractérisent, comme attendu, par une microdureté plus faible que les matériaux composites. Le taux de cristallinité a un effet sur la microdureté des polymères non renforcés. En effet, le matériau quasi-amorphe possède une microdureté environ 50% plus faible que celle des matériaux semi-cristallins, 450G et 90G. En revanche, ces deux nuances ont une micro-dureté similaire, ce qui semble cohérent avec les résultats de cristallinité en surface.

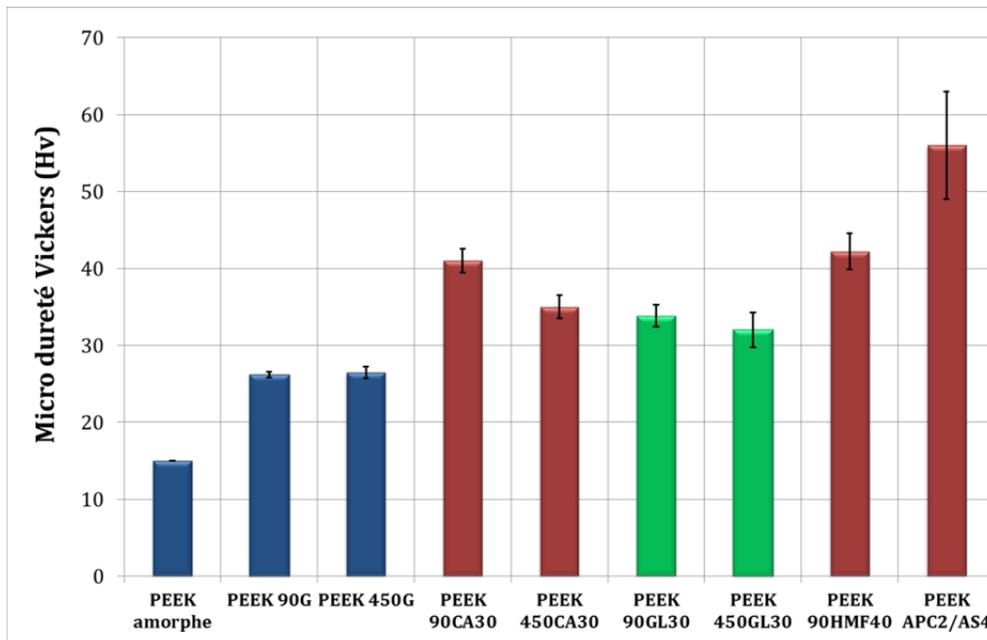


Figure I. 54. Histogramme montrant les microduretés Vickers des matériaux étudiés.

Par ailleurs, les composites renforcés en fibre de carbone se caractérisent par une dureté plus élevée que celle des composites renforcés par des fibres de verre. Cela est dû probablement à la fraction volumique des fibres plus haute dans le cas des composites renforcés par des fibres de carbone.

### II.5.3. Essai de rayage (Sclérométrie)

L'essai de rayage ou sclérométrie est l'une des techniques métrologiques permettant de caractériser les propriétés rhéologiques dynamiques superficielles des solides, en termes de déformation élastiques, plastiques et fragiles (Mathia 1981; Ouadou 1988; Jardret 1996), que ce soit pour les matériaux purs ou revêtus (Djamai 2000; Zaidi 2006).

Cette technique, consiste à rayer la surface d'un solide à l'aide d'une pointe de géométrie spécifique (pyramidale, conique, sphérique, ...) en appliquant une force normale (soit constante ou en augmentation progressive) avec des vitesses contrôlées. La trace de la rayure peut donner des informations sur le comportement rhéologique dynamique de la surface.

Les essais de rayage sont effectués dans le but d'évaluer le comportement mécanique en surface des différentes matrices et leurs composites.

Un scléromètre de type micro scratch de la marque CSM instrument Tester a été utilisé. Le pénétrateur est sous forme conique avec une pointe hémisphérique en diamant de type Rockwell, de rayon de 100  $\mu\text{m}$ . Pendant l'essai, les échantillons des matériaux préalablement polis miroir sont déplacés horizontalement avec une vitesse contrôlée (3mm/min) pendant que la pointe de diamant stationnaire applique une force normale constante ( $F_n$ ) (cf. *Figure I. 55*). La force normale ( $F_n$ ) a été modifiée de 0,5 à 5 N afin de déterminer l'effet de la pression sur le comportement des surfaces des matériaux à base de PEEK. La longueur des rayures est de 3 mm.

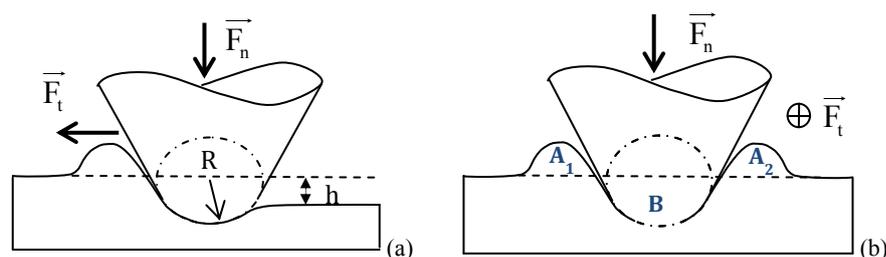


Figure I. 55. Vue Schématique du principe de rayage; (a) vue parallèle à la direction du déplacement de l'échantillon montrant la déformation plastique à la fin de la rayure, (b) coupe orthogonale à la direction de la rayure montrant les bourrelets latéraux dus à la déformation plastique (Eymard 2012).

Pendant le déplacement de l'échantillon, la force normale et la force tangentielle ( $F_t$ ) sont mesurées et enregistrées. La distance entre les rayures est respectée de telle sorte de ne pas avoir des interactions mutuelles entre les rayures voisines. Les matériaux PEEK 90G, 450G et leurs composites (renfort fibres de carbone et verre) ont été testés. Dans le cas des matériaux

composites la direction du rayage est orientée perpendiculairement à la direction d'orientation des fibres dans le but de mettre en évidence l'influence de la présence des fibres.

La Figure I. 56 montre un exemple de traces des rayures pour la matrice pure 450G(a) et composite renforcé en fibres de carbone 90CA30 (b) pour les différentes forces appliquées.

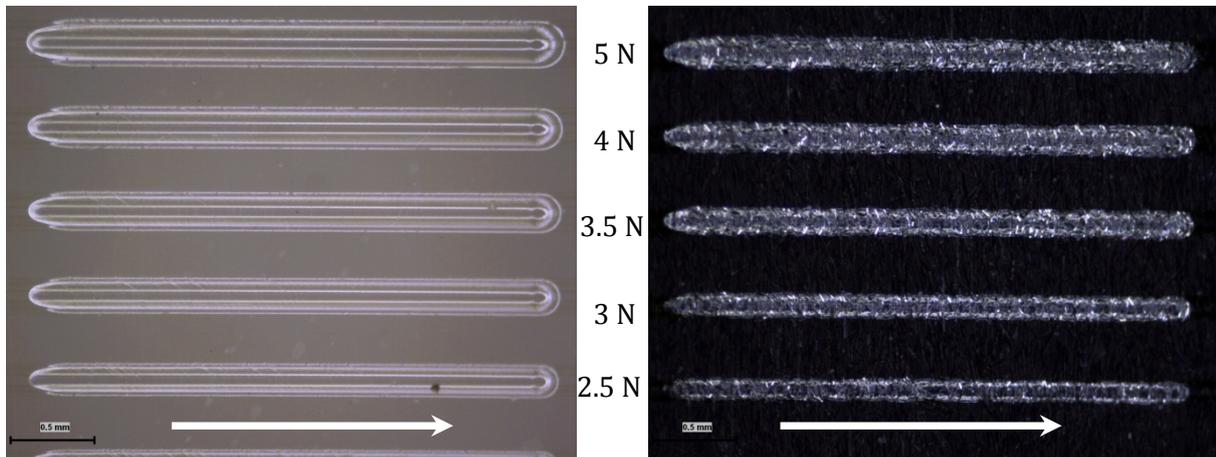


Figure I. 56. Micrographies optiques montrant un exemple des traces de rayures : (a) PEEK 450G et (b) PEEK 90CA30. Les flèches indiquent la direction du scratch.

L'analyse MEB des traces de rayure ne présente pas de dommages importants pour les matrices pures de PEEK dans la gamme de force étudiée (Figure I. 57). En fait, seulement la présence des bourrelets frontaux et latéraux associés à la déformation plastique indique la zone de rayure. Ce type de résultats a déjà été mis en évidence récemment par d'autres auteurs sur des PEEK (Iqbal 2011 ; Friedrich 2011).

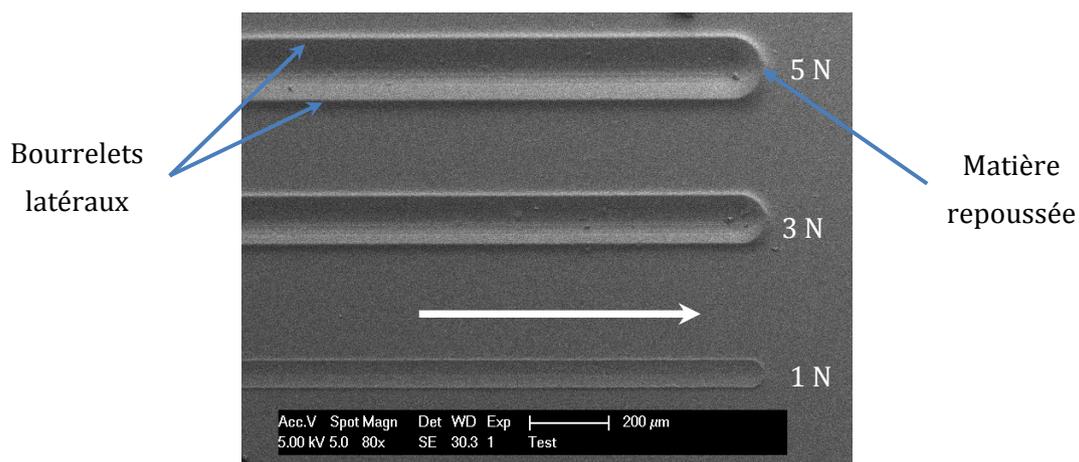


Figure I. 57. Micrographie obtenue par MEB, montrant des rayures à différentes forces normales (1, 3 et 5N) pour le PEEK 90G.

En revanche, dans le cas des matériaux composites à base de PEEK, la présence des fibres modifie le comportement au rayage. Au-delà de 2N, l'observation des surfaces rayées montre

que les composites se déforment en forme de paraboles périodiques avec une concavité dans la direction de la sollicitation (Figure I. 58). Ce dommage de type "écaille de poisson" est associé à des ruptures interfaciales et des ruptures de fibres en particulier dans le cas des composites renforcés par des fibres de carbone pour lesquels le taux volumique de fibres est plus élevé. Ce mécanisme de dommage du type « stick-slip » qui est dû à la différence de dureté entre la matrice et la fibre portante (Beaumont 1996).

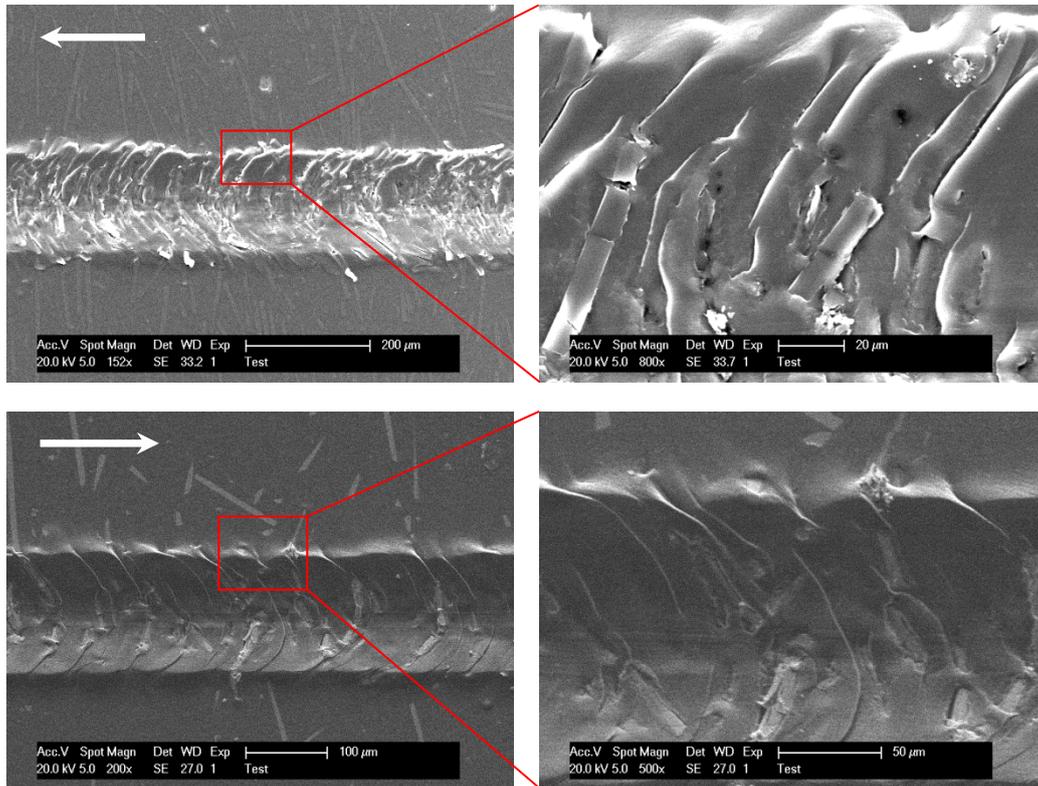


Figure I. 58. Micrographies obtenue par MEB montrant les rayures à force normale 5 N : a) PEEK 90CA30 et b) PEEK 90GL30.

Ce phénomène est par ailleurs mis en évidence Figure I. 59 par la fluctuation de la force tangentielle ( $F_t$ ) dans le cas des composites.

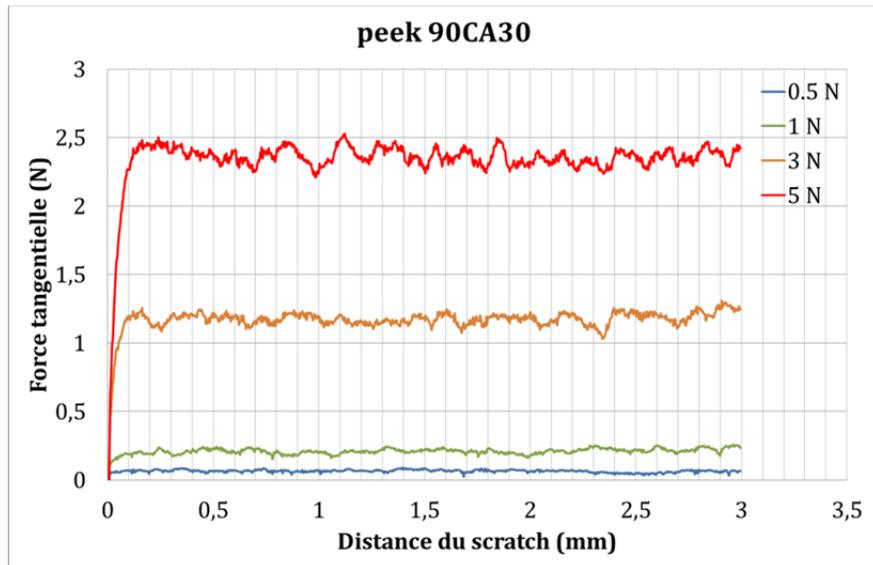


Figure I. 59. Variation de la force tangentielle ( $F_t$ ) en fonction de la force normale ( $F_n$ ) appliquée et la distance du rayage.

Afin de mettre en évidence les différences des propriétés mécaniques de surface entre les différents matériaux étudiés (résines pures et composites), la topographie 3D des rayures a été effectuée. Cette dernière a été mesurée à l'aide d'un interféromètre optique à lumière blanche (sans contact). Le principe de fonctionnement de cet appareil métrologique est détaillé dans le chapitre II. Cette technique permet de quantifier les hauteurs et profondeurs de la surface à l'aide de paramètres morphologiques standards utilisés généralement dans la quantification de la rugosité de surface.

Les profils 2D moyens ont été extraits à partir des topographies 3D afin de mesurer les profondeurs maximales des creux et les hauteurs maximales de soulèvement de matière dans les bourrelets. La Figure I. 60 montre un exemple de topographie 3D et de profil 2D des rayures de la surface PEEK 450G (a) à 0.5N et (b) à 5 N.

L'une des propriétés physiques caractérisant le comportement viscoélastique des surfaces est le taux de recouvrance après retour viscoélastique. ( $E_r$ ) est défini par la relation suivante :

$$E_r = \frac{P_t - h_r}{P_t} 100 \quad \text{Eq.I. 10}$$

où  $P_t$  est la profondeur totale mesurée pendant l'essai de rayage (pénétration de la pointe par rapport à la surface du matériau) et ( $h_r$ ) est la profondeur résiduelle après la phase de recouvrance mesurée à partir des topographies des rayures. Après analyse topographique des rayures à l'interféromètre optique, la profondeur moyenne a été calculée à partir des profils 2D (cf. Figure I. 60).

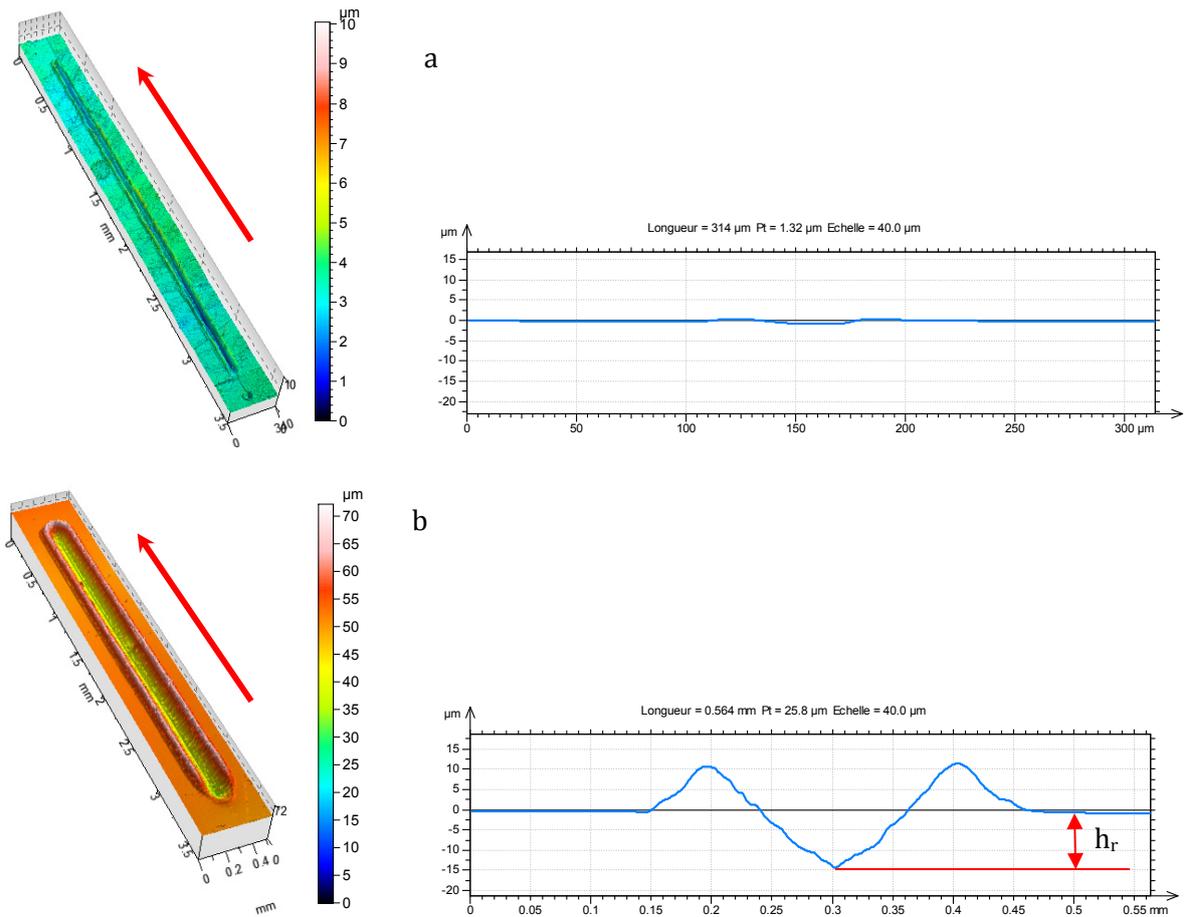


Figure I. 60. Exemple de topographies 3D et extraction de profils des rayures pour la matrice PEEK 450G à différentes forces normales : a)  $F_n=0.5\text{N}$  et b)  $F_n=5\text{N}$ . Les flèches représentent la direction du scratch.

La Figure I. 61 montre l'évolution de la profondeur résiduelle en fonction de la force normale appliquée pour les matériaux testés. Les résultats mettent en évidence que la profondeur résiduelle augmente avec la force normale, ce qui indique un accroissement de la déformation viscoplastique. La profondeur résiduelle est en moyenne quasi-identique quelle que soit la matrice. D'autre part, la profondeur résiduelle, observée sur les plaques composites est très inférieure (de l'ordre de 40-50 %) à celle des matrices. Les résultats sont à associer comme la micro-dureté à la présence des fibres.

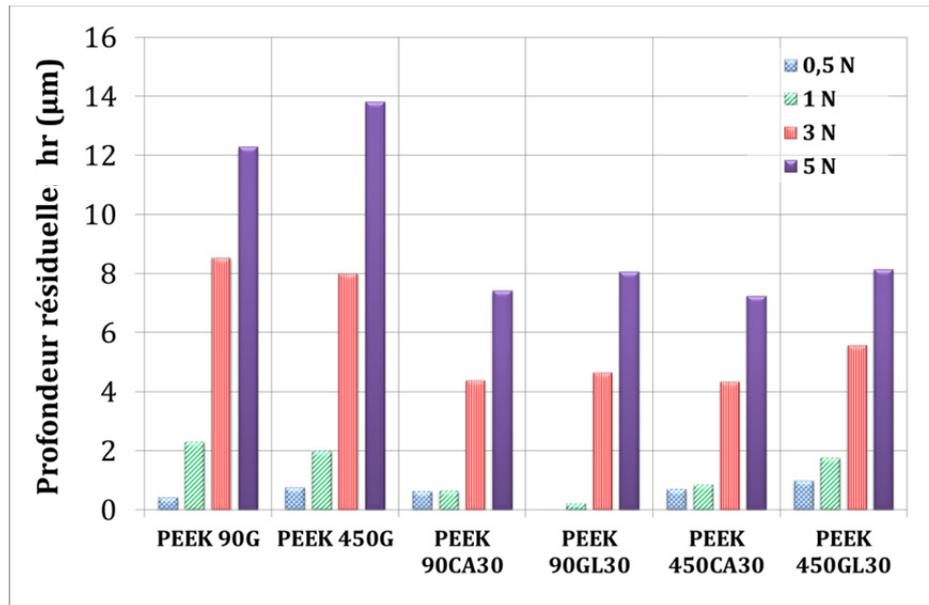


Figure I. 61. Evolution de la profondeur résiduelle en fonction de la force normale pour les matériaux à base de PEEK, les résines PEEK 90 et 450G et leurs composites.

L'évolution du taux de recouvrance ( $E_r$ ) est présentée dans la Figure I. 62 : résine PEEK 90G et ses composites (a) et résine PEEK 450G et ses composites (b). Les résultats montrent que le taux de recouvrance est plus élevé dans le cas des composites à matrice 90G que pour la matrice pure. Un comportement comparable est observé entre la matrice 450 G et son composite à renfort carbone alors que le composite à renfort verre présente un comportement à la recouvrance proche de celui de la matrice. La meilleure recouvrance pour la plus part des composites est due au comportement élastique des fibres. La Figure I. 63 compare l'évolution du taux de recouvrance entre les matrices et leurs composites respectifs pour un même grade de matrice et une même nature de fibre. Les résines sans renforts PEEK 90 et 450G observent quasiment le même taux de recouvrance alors que dans le cas des matériaux composites, les composites à base de PEEK 90G observe un taux de recouvrance plus élevé que celui des composites à base de PEEK 450G quelle que soit la nature des fibres. Le phénomène est plus marqué dans le cas des composites renforcés à fibres de verre, car comme précisé ci-dessus la recouvrance dans ce cas est proche de celle du polymère. Ce résultat est à mettre en relation avec les analyses micrographiques qui montrent un endommagement plus important avec des débris dans le cas des composites 450G, ce qui implique un plus faible retour.

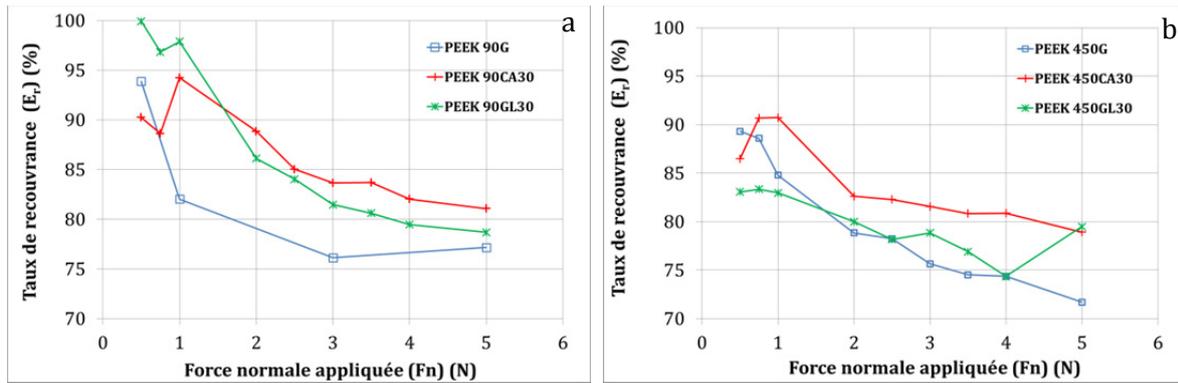


Figure I. 62. Evolution du taux de recouvrance ( $E_r$ ) en fonction de la force normale appliquée : a) résine PEEK 90G et ses composites et b) résine PEEK 450G et ses composites

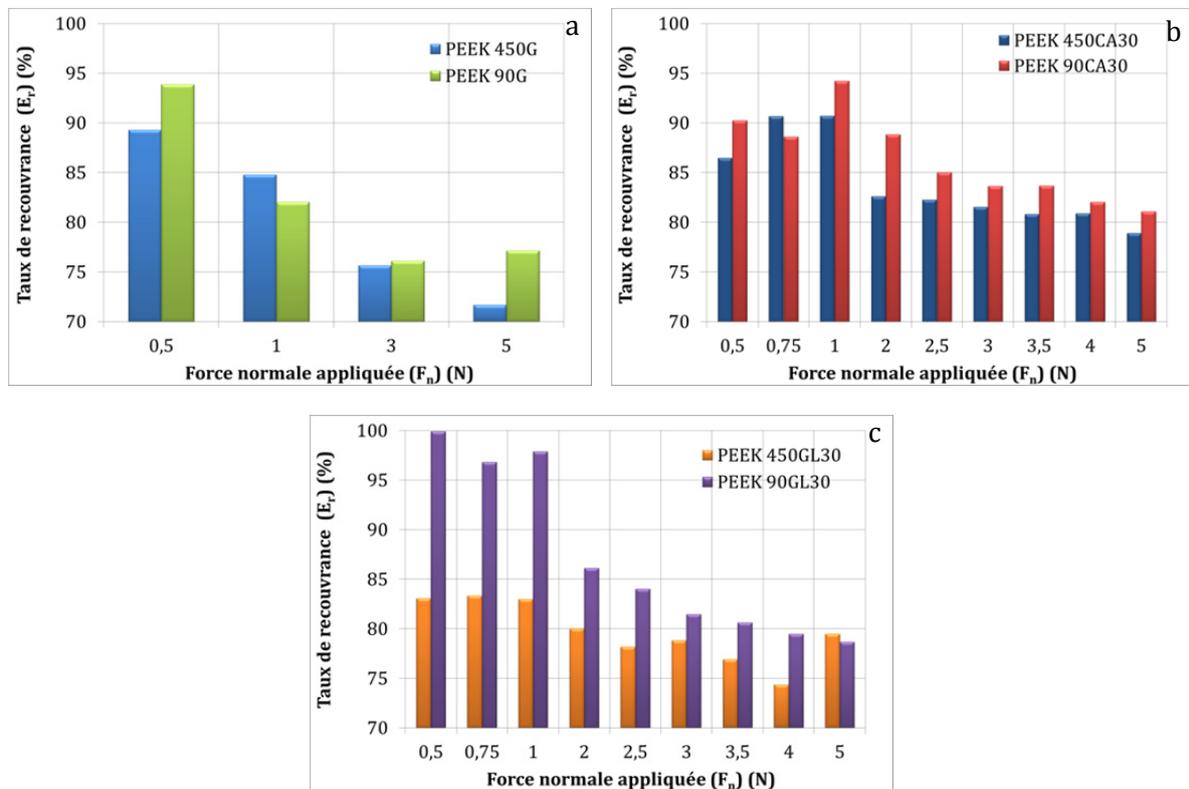


Figure I. 63. Comparaison du taux de recouvrance entre les matrices et leurs composites respectifs, mêmes grades de matrice et même nature de fibre.

## II.6. Conclusion partielle

Les propriétés structurales thermiques, thermomécaniques et physico-chimiques de huit matériaux à base de PEEK ont été présentées.

L'analyse microstructurale montre que les composites injectés à base de PEEK 90G se caractérisent par une configuration cœur/peau. Les fibres proches de la surface sont alignées

suivant la direction du flux d'injection. Ce phénomène est plus marqué dans le composite à haut taux de charge. En revanche, la structure cœur/peau n'a pas été constatée dans les matériaux à base de PEEK 450G, ce qui est dû à la masse moléculaire plus élevée.

Les analyses DSC ont révélé que les matériaux à base de PEEK 90G présentent un taux de cristallinité plus élevé que les matériaux à base de PEEK 450G. Ce résultat a été associé aux différences de poids moléculaire. Par ailleurs, l'addition de fibres n'a pas un effet sur le taux de la phase cristalline, sauf pour les matériaux à fort taux de charge en l'occurrence le PEEK 90HMF40 et le quasi-isotrope. Cette variation est peut être associée à une plus importante phase transcristalline.

L'influence de la présence, la nature et le taux des fibres sur le comportement thermomécanique des matériaux à base de PEEK a été mise en évidence par des analyses DMA.

La technique infrarouge a été utilisée afin de caractériser la physico-chimie des surfaces des matrices de PEEK en termes de taux de cristallinité en surface. Cette analyse a révélé un gradient de cristallinité pour le polymère 90G et que les deux polymères ont en surface une cristallinité équivalente.

Enfin, la caractérisation mécanique des surfaces a été effectuée à l'aide de la microdureté et la sclérométrie. Ces derniers essais ont montré que les composites présentent majoritairement un meilleur comportement à la recouvrance. Cependant, le matériau 450GL30 a un taux de recouvrance similaire à celui de sa matrice (quelle que soit la charge appliquée). Ce phénomène est attribué à un endommagement important (présence de débris de fibres et de matrice).

## Chapitre II :

# Traitement et caractérisation de

## surface : Sablage

Ce chapitre se focalise sur le traitement de surface choisi pour la fonctionnalisation des surfaces, en l'occurrence le sablage. Une première partie expose dans un premier temps un rapide état de l'art dans le domaine du traitement de surface des matériaux polymères et composites dans le but d'amélioration de la tenue mécanique des assemblages par collage. Dans un second temps, l'influence des traitements par projection de particules interaction particules matière pour les matériaux polymères et les composites à matrice organique est abordée.

La deuxième partie (partie expérimentale) expose le procédé de traitement utilisé, les différentes technologies de la métrologie de surface et la caractérisation topographique des surfaces. L'influence des conditions de traitement sur les paramètres morphologiques est montrée et une corrélation entre les paramètres morphologiques et les modes d'endommagement de surface a été identifiée.

*Mots clés : Traitement de surface, sablage, morphologie de surface, érosion, métrologie de surface.*



## Sommaire

### Partie I Analyse bibliographique

I.1.	Introduction .....	81
I.2.	Types de traitement de surface avant collage.....	81
I.3.	Traitements par procédés mécaniques .....	88

### Partie II Procédures expérimentales

II.1.	Traitement de surface par sablage .....	97
II.2.	Analyse de la morphologie de surface .....	101
II.3.	Applications des paramètres morphologiques à l'analyse des surfaces vis-à-vis des conditions de traitement.....	114
II.4.	Conclusion partielle.....	135



# Partie I

## Analyse bibliographique

### I.1. Introduction

Une surface quelle que soit sa nature chimique correspond à une discontinuité de la matière. Les liaisons atomiques sont coupées. Une telle surface ne peut rester intacte que si l'on est dans le vide, mais dans l'air elle est polluée par des effluents de toutes sortes, poussières avec éventuellement des corps gras. Ainsi, un traitement de surface est nécessaire dans le but d'améliorer le comportement des surfaces vis-à-vis de l'application collage. Ce traitement consiste à enlever ces différentes couches intermédiaires pour avoir accès à la matière à cœur et à fonctionnaliser les surfaces.

La préparation de surface est l'une des étapes la plus importante lors de la conception d'un assemblage par collage (Molitor 2001). Elle a pour objectif en premier lieu, d'éliminer les contaminants et les couches superficielles de faible cohésion (agents de démoulage des matières plastiques, composés de faible masse moléculaire, oxydes fragiles, résidus de corrosion, ...) qui perturbent les mécanismes d'adhésion. En deuxième lieu, elle permet la fonctionnalisation de la surface en créant des sites promoteurs d'adhésion mécanique, chimique ou physique selon le type du traitement de surface.

Les traitements les plus classiques sont chimiques (solvants, attaque chimique), physico-chimiques (flamme, corona, plasma, irradiation UV), ou mécaniques (abrasion, sablage) ou faisant appel à des primaires d'adhérence (Hegemann 2003 ; Sancaktar 1993).

D'une manière générale, le traitement de surface doit être choisi en fonction des substrats à encoller et de l'adhésif à mettre en œuvre et doit être pratiqué juste avant l'application de l'adhésif afin d'éviter la recontamination de la surface. Le choix du type de traitement a une incidence capitale sur la qualité des collages et sur leur durabilité.

### I.2. Types de traitement de surface avant collage

#### I.2.1. Traitements chimiques

Ce sont les traitements les plus utilisés à l'heure actuelle pour la préparation de surface. Les traitements chimiques ont trois fonctions principales : le dégraissage, le décapage et la modification de la topographie de surface par abrasion chimique (cf. Figure II. 1).

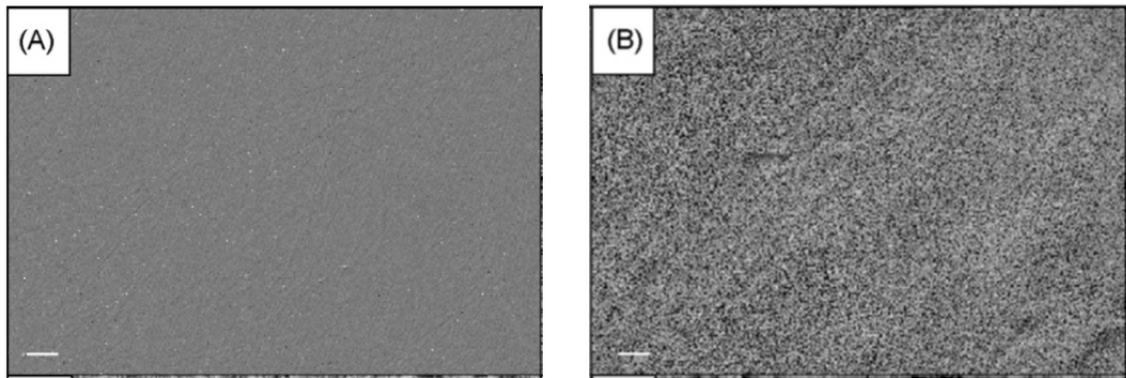


Figure II. 1. Etat de surface après un traitement chimique à base d'acide sulfurique (Schmidlin 2010).

Le dégraissage est à la base de tous les traitements de surface. Son objectif est d'éliminer les matières grasses, les poussières et autres agents formant une couche intermédiaire de faible cohésion en surface. Il existe deux grands types de dégraissage chimique : le dégraissage alcalin et le dégraissage solvant. Le principe du dégraissage réside dans la capacité du solvant à solubiliser les corps gras sans altération du corps dissout ou du solvant lui-même. Le dégraissage alcalin est réalisé à partir de solutions alcalines contenant des agents tensioactifs et des hydroxydes de carbonates ou de phosphates de sodium capables de solubiliser les corps gras. Toutes les traces de ces solutions doivent être éliminées par rinçage par exemple. Dans le cas du dégraissage solvant, les grandes catégories de solvants qui sont utilisées sont : les solvants oxygénés (peu toxiques, mais très inflammables (alcools, MéthylEthylCétone (MEC))), les solvants hydrocarbonés (très inflammables pour certains (acétone par exemple), inflammables pour d'autres mais très toxiques (solvant aromatique comme le benzène) et les solvants chlorés (efficace, ininflammable mais avec un impact sur l'environnement (trichloréthylène par exemple)). En règle générale, le choix du solvant doit tenir compte des critères suivants : le pouvoir solvant, le point d'ébullition, la concentration seuil pour la sécurité des individus et l'inertie vis à vis des matériaux à nettoyer. Le dégraissage peut se faire en application, en phase vapeur ou encore en immersion. Les solvants organiques les plus utilisés notamment pour les substrats polymères ou composites, sont la (MEC) (Kodokian 1988), les alcools qui solubilisent les huiles (Shahid 2000; Dorval 2001) ou l'acétone qui est cependant réservé aux matériaux thermodurcissables.

Il existe une grande variété de solutions acides utilisées pour le décapage. Par exemple les acides sulfurique, chlorhydrique, sulfochromique, phosphorique (Shanahan 1987). De nombreuses études ont montré qu'une attaque chimique des substrats en matériaux polymères permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des assemblages collés. Davies (1993), par exemple, a montré une bonne amélioration de la résistance de cisaillement du joint de colle avec substrat PEEK avec un adhésif à base d'époxy après un traitement chimique avec un acide chromique sulfurique. Plus récemment, Schmidlin (2010) a mis en évidence une augmentation

de près de 100% de la valeur résistance en cisaillement d'un joint de colle entre substrats PEEK après traitement par l'acide sulfurique à 98% pendant 1 min et rinçage à l'eau dé-ionisée pendant une minute (18,2 MPa) par rapport à la valeur obtenue après sablage (8,7 MPa).

En outre, la combinaison d'un traitement chimique avec une autre technique a été étudiée par certains chercheurs (Tomaiulo 1986 ; Mandich 1994 ; Thorm 1991 ; Sheng 1995 ; 1998). Toutes ces études ont montré une augmentation significative dans l'adhésion après traitement chimique.

### **I.2.2. Traitement par fluoration**

La fluoration est utilisée sur les matières plastiques afin d'augmenter leur énergie superficielle et les rendre aptes au collage. Le procédé de fluoration consiste à exposer un matériau polymère, pendant un temps assez court (~ 3 min), à un gaz de fluor dilué dans un gaz inerte, dans un réacteur sous vide à température ambiante. Cette opération permet de remplacer des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor sans attaquer la chaîne polymérique. La fluoration de la structure conduit à une polarisation très forte des molécules du polymère et donc à une amélioration de la mouillabilité.

### **I.2.3. Traitement par plasma**

Un plasma est un gaz électriquement neutre dont les espèces sont excitées et/ou ionisées, ce qui lui confère une réactivité élevée. Dans un plasma froid, contenant des espèces ionisées, seuls les électrons sont portés à haute température, les autres particules (ions, radicaux, molécules) restant à température ambiante. Ce procédé est particulièrement adapté au traitement de matériaux thermosensibles tels que les polymères. Les principales actions du plasma froid sont : la désorption des produits en surface, le nettoyage de la surface, l'érosion du matériau, le greffage de fonctions chimiques et le dépôt d'un matériau en couches minces.

Un exemple de plasma froid couramment utilisé dans l'industrie est le traitement corona. Le plasma est obtenu par l'application d'une décharge contrôlée dans l'air à pression atmosphérique. Ce procédé, permet de traiter le matériau directement sur la ligne de production. Cette technologie est utilisée depuis plus d'une trentaine d'années pour augmenter la mouillabilité et l'adhésion des polymères. Néanmoins, elle ne permet de traiter que des pièces en deux dimensions. Le traitement en enceinte fermée et avec une atmosphère contrôlée permet de traiter des pièces de forme plus complexe et d'apporter un plus grand nombre de fonctionnalités à la surface.

De nombreuses méthodes et techniques de traitement Plasma ont été étudiées pour l'amélioration de l'adhérence des surfaces polymériques, en ajustant les paramètres tels que la nature du gaz, la puissance, la pression et le temps de traitement. Ceci permet d'améliorer l'état

de surface vis-à-vis de ces propriétés d'adhésion sans changer les propriétés en volume (Hegemann 2003 ; Wei 2004). De nombreuses recherches ont été effectuées dans ce domaine sur les matériaux à base polymères. Comyn et al. (1996), ont étudié l'influence du traitement de surface par plasma du PEEK en utilisant différents types de gaz : oxygène, air, argon et de l'ammoniaque (Comyn 1996) sur la résistance au cisaillement d'un assemblage collé à simple recouvrement complexe acier/colle/PEEK/colle/acier. Leur étude montre une nette amélioration de la résistance du joint de colle en utilisant l'oxygène comme gaz (Tableau II. 1).

Plasma	Contrainte de cisaillement à rupture (MPa)	Mécanismes de rupture
Non traité	16.9 ±1.3	I + C
Oxygène	34.0 ±1.4	C + M
Air	29.1 ±1.2	C + M
Argon	33.4 ±1.0	C + M
Ammoniaque	32.2 ±2.1	C + M

Tableau II. 1. Contrainte de cisaillement pour différents gaz utilisés (Comyn 1996). (Essai de cisaillement à simple recouvrement complexe acier/colle/PEEK/colle/acier). Colle époxy 120°C 90min.

D'après Sanchis et al. (2008), le traitement par plasma à basse pression augmente remarquablement l'adhésion de Film de Polyéthylène basse densité, en modifiant la topographie de la surface favorisant ainsi l'accrochage mécanique.

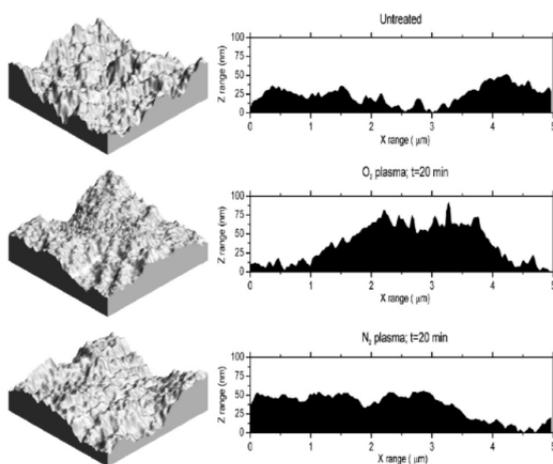


Figure II. 2. Topographie de la surface d'un film LDPE traité avec différents gaz d'un plasma basses fréquences, obtenues par l'analyse AFM (Sanchis 2008).

Jin Kook Kim et al. (2002), ont étudié l'effet du traitement par plasma sur le collage des composites époxy/carbone ainsi que le mode de rupture du joint de colle composite en fonction

des différents paramètres et conditions du traitement de surface. Les conditions optimales du plasma pour un bon traitement de surface ont été obtenues à la pression du vide de 400-800 mTorr, avec une puissance de 10-30 W, et un temps de traitement de 10 s à 2 min. Pour ces conditions une modification de la topographie de surface et une amélioration du comportement au mouillage ont été mises en évidence (cf. Figure II. 3). Dans ce cas, les auteurs ont obtenu une contrainte maximale de cisaillement de 33 MPa après le traitement par plasma contre 14 MPa pour les composites non traités

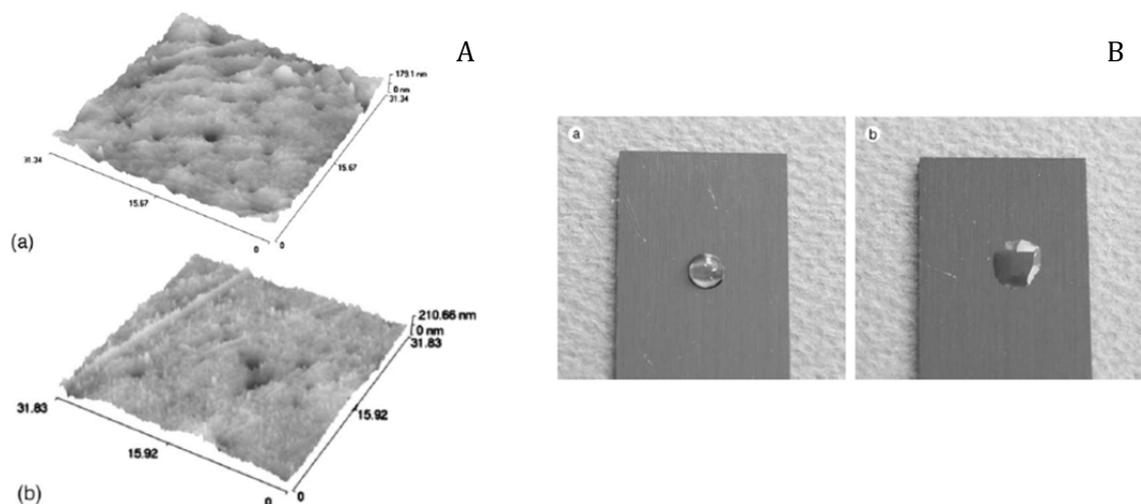


Figure II. 3. A) Etat de surface des composites carbone / époxy à partir de l'AFM en fonction du temps de traitement de surface par plasma: a) sans traitement de surface; b) après 30 s de traitement de surface par plasma. B) Etalement de la goutte d'eau: a) avant traitement, b) après traitement de surface par plasma pour un composite époxy/carbone. (Jin Kook Kim 2002).

#### I.2.4. Traitement par Flammage

Ce traitement consiste à exposer la surface d'un matériau polymère à une flamme oxydante générée par la combustion d'un hydrocarbure. L'oxydation thermique qui en résulte permet l'introduction de fonctions polaires au niveau de la surface du matériau. Cela a pour effet d'une part d'augmenter l'énergie de surface et donc la mouillabilité. En outre, ce traitement permet également de brûler les contaminations organiques résiduelles telles que les huiles et les graisses pour lesquelles le dégraissage serait resté inefficace. Le flammage est un procédé simple à mettre en œuvre. Il est appliqué industriellement à des matériaux suffisamment épais et avec des géométries relativement simples. Ce procédé est classiquement employé pour le collage ou la peinture de matériaux apolaires comme les polyoléfines (bouclier automobile).

Brewis et. al. (1996), ont étudié le traitement de surface des matériaux polymères à basse énergie de surface, parmi lesquels le PEEK. Ils ont constaté que le traitement par flammage

durant un temps optimisé (0.012 seconde dans ce cas) augmente la force d'adhésion du PEEK (4,9 kN), par rapport au PEEK non traité (2,8 kN) et du PEEK traité chimiquement (3,1 à 4 kN).

### I.2.5. Traitement par laser

Les traitements laser peuvent être utilisés pour le nettoyage et la préparation de surface en vue d'améliorer l'adhésion. Le décapage laser permet d'éliminer totalement ou de manière sélective une couche superficielle recouvrant différents matériaux sans altérer le substrat. Selon la densité d'énergie et le taux de répétition appliqués sur la surface, l'irradiation laser peut également permettre d'obtenir, aussi bien sur les matériaux métalliques que sur les polymères, une rugosité très fine qui favorisera l'ancrage mécanique de l'adhésif. Dans le cas des polymères, lorsqu'on travaille à des densités d'énergie inférieures au seuil d'ablation du matériau, il y a formation de fonctions polaires sur la surface qui conduisent à une amélioration des propriétés d'adhésion du matériau.

Le traitement laser modifie considérablement l'état de surface des substrats métalliques (Sancaktar 1993), thermoplastiques (Heitz 1992), et céramiques (Watanabe 1994, Hourdakis 1991). Rotel (2000), en particulier, a montré l'influence d'un traitement par laser de différents types de substrat sur la résistance au collage d'un joint de colle époxyde dans la configuration simple recouvrement (exemple sur le PEEK : *Tableau II. 2*). L'augmentation observée par rapport à une abrasion préalable au papier SiC, même après différents vieillissements, a été associée par les auteurs à une modification morphologique de surface entraînant une meilleure accroche (*Figure II. 4*).

Time (days) at 60°C, 95% RH	Lap shear strength (MPa) <sup>a</sup> failure mode <sup>b</sup>		
	No treatment	Abrasive (SiC)	Laser treatment 0.18 J/pulse cm <sup>2</sup> 100 pulse
0	6.1 ± 0.8(A)	14.7 ± 1.9(A)	27.2 ± 0.8(M)
10	2.6 ± 0.1(A)	16.6 ± 1.5(M)	38.6 ± 2.2(M)
30	3.9 ± 0.4(A)	13.2 ± 0.6(A)	32.9 ± 6.0(M)
60	4.5 ± 0.2(A)	12.8 ± 1.5(A)	29.2 ± 4.3(M)

<sup>a</sup> ± 5% standard deviation  
<sup>b</sup>A — interfacial, M — mixed.

*Tableau II. 2. Contrainte de cisaillement du joint de colle (époxyde) d'un PEEK APC2/AS-4 en fonction de différents traitements de surface*

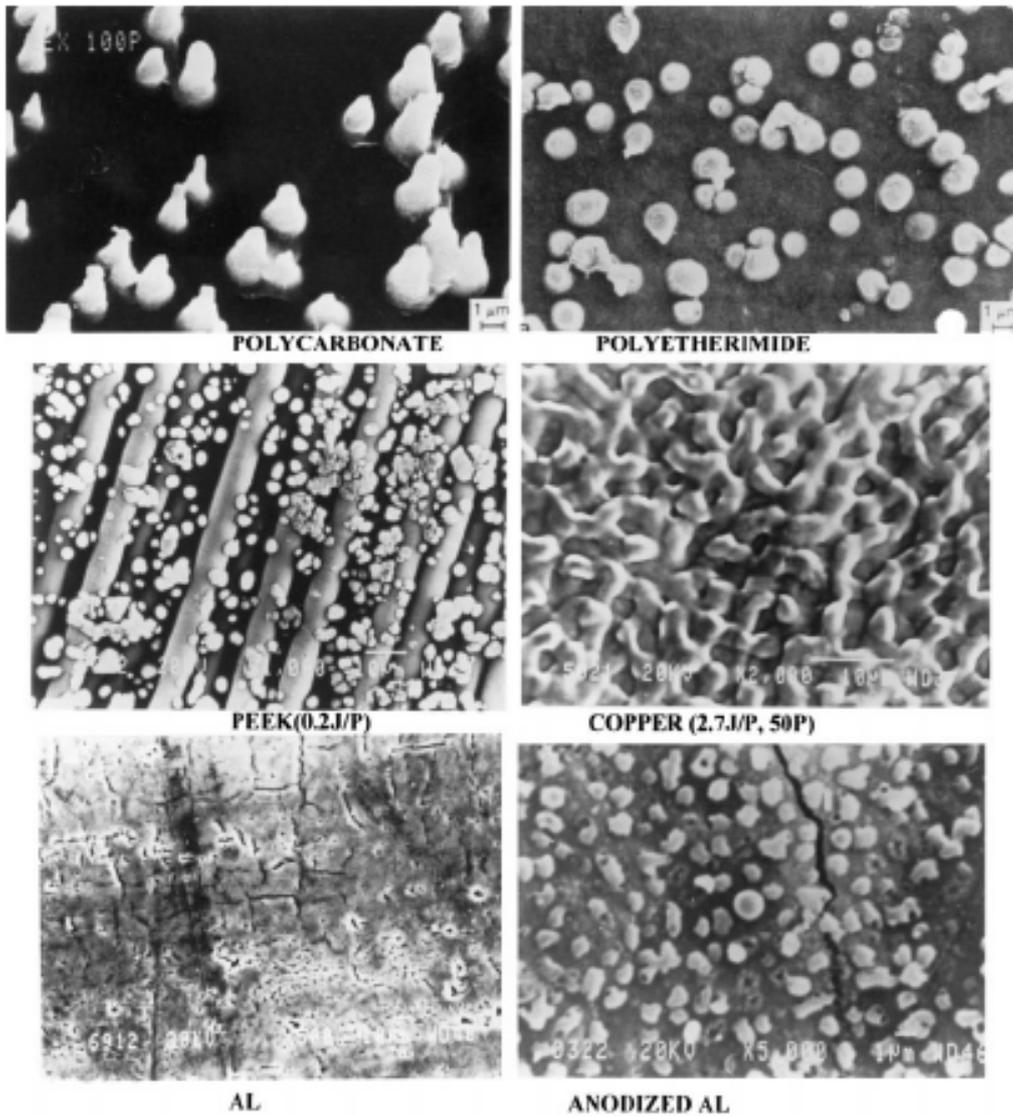


Figure II. 4. Etat de surface de différents matériaux après traitement par laser (Rotel 2000).

Laurens et al. (1999), ont aussi montré l'effet bénéfique de traitements laser (ArF excimer) sur du PEEK sur la qualité du joint en mesurant l'énergie de rupture en mode 1 essai DCB (Double Canteliver Beam) dans le cas de deux types de colle époxyde (colle bi-composant Ciba 2016 et film AF.163 de 3M) (Tableau II. 3).

Treatment conditions	Ciba 2016		AF 163	
	Failure energy	Locus of failure	Failure energy	Locus of failure
Untreated	$4 \pm 1 \text{ J/m}^2$	PEEK-Adhesive Interface	$200 \pm 150 \text{ J/m}^2$	PEEK-Adhesive Interface
20 mJ/cm <sup>2</sup> air 100 pulses	$700 \pm 250 \text{ J/m}^2$	In the adhesive (and in the PEEK)		
20 mJ/cm <sup>2</sup> air 200 pulses	$710 \pm 210 \text{ J/m}^2$	In the adhesive (and in the PEEK)	$1500 \pm 250 \text{ J/m}^2$	PEEK-Adhesive Interface (and in the PEEK)
20 mJ/cm <sup>2</sup> argon 200 pulses	$720 \pm 230 \text{ J/m}^2$	In the adhesive (and in the PEEK)	$2000 \pm 200 \text{ J/m}^2$	In the adhesive (and PEEK)
20 mJ/cm <sup>2</sup> oxygen 200 pulses	$300 \pm 105 \text{ J/m}^2$	In the adhesive but close to the PEEK-adhesive interface		
80 mJ/cm <sup>2</sup> air 200 pulses (ablation regime)	$850 \pm 210 \text{ J/m}^2$	In the adhesive (and in the PEEK)	$2100 \pm 250 \text{ J/m}^2$	In the adhesive (and PEEK)

Tableau II. 3. Influence du traitement par laser sur le comportement de l'assemblage par collage du PEEK (Laurens 1999).

### I.3. Traitements par procédés mécaniques

Ces modes de traitements consistent le plus souvent à faire subir une abrasion (traitement mécanique « léger » papier abrasif à différents grades) ou une projection de particules (traitement mécanique « dur » sablage particules à différentes granulométries) à la surface du substrat.

Ces traitements permettent la modification de la topographie de surface des substrats en augmentant la surface réelle de contact. Aussi, ce traitement permet de supprimer les couches de faible cohésion faisant barrière entre le matériau à coller et l'adhésif.

#### I.3.1. Abrasion à l'aide d'un papier abrasif

Ce traitement consiste à frotter manuellement ou par un système automatisé un papier abrasif à granulométrie bien définie sur la surface du substrat à coller (Shanahan 1987, Johnsen 2003). Le contact et le frottement des particules abrasives du papier contre le substrat permet de modifier la topographie de surface (Figure II. 5), en enlevant les couches indésirables et de la matière du substrat.

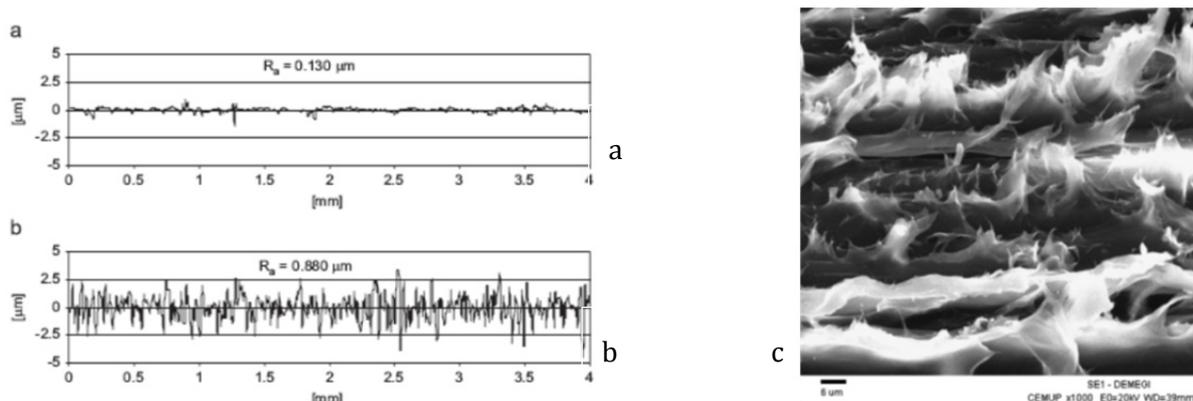


Figure II. 5. Rugosité d'un Polyéthylène, a) Sans traitement, b) Traitement avec un papier abrasif 320, c) Etat de surface après abrasion (Pinto 2008).

Cependant, le traitement par papier abrasif seul ne permet pas d'avoir un joint de colle résistant, la résistance du joint de colle sans traitement étant souvent plus grande que dans le cas des joints traités par papier abrasif comme le montre la Figure II. 6. En effet, les cavités et les vallées créées sur la surface du substrat sont de formes très exiguës et peuvent ne pas être entièrement comblées par l'adhésif avant sa solidification en raison d'un manque de mouillage et de l'air qui reste emprisonné entre le substrat et l'adhésif (Pinto 2008). Ce phénomène réduit la zone d'adhésion efficace et la création de contraintes inter-faciales (Petrie 2000).

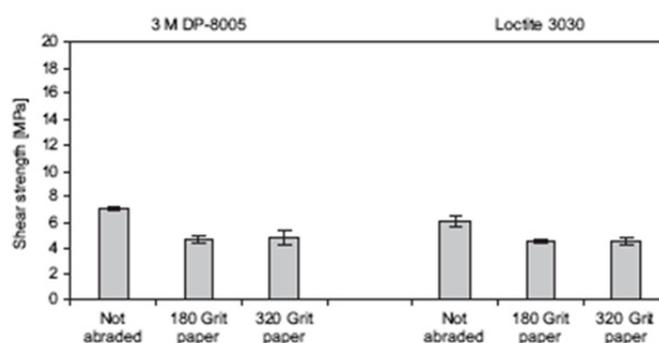
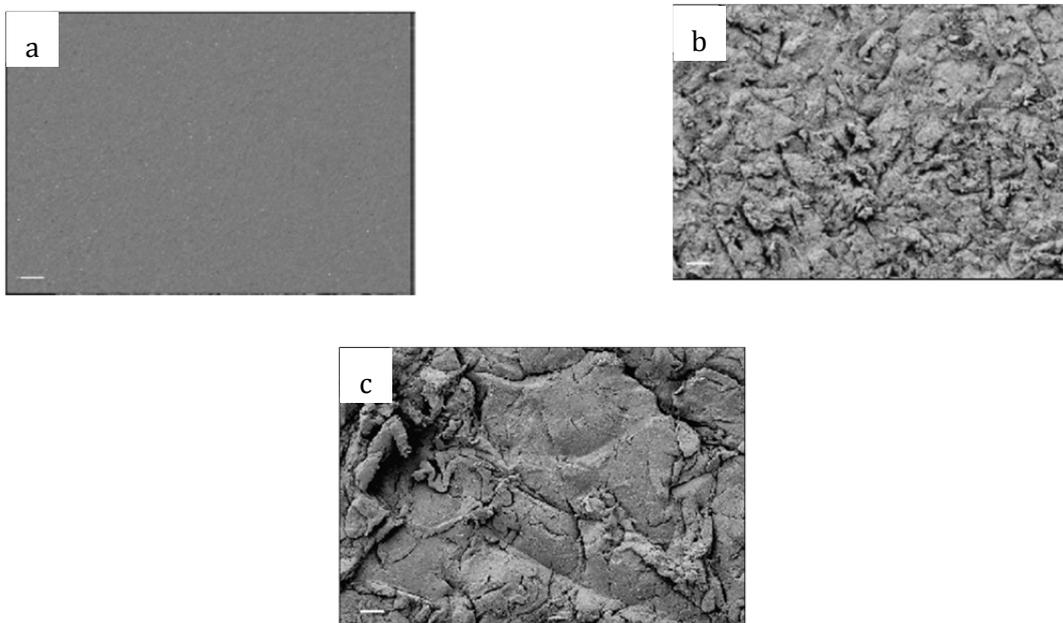


Figure II. 6. Contrainte de cisaillement en fonction de différents grades de papier abrasif pour deux colles différentes. Essai de cisaillement à simple recouvrement substrat PE. (Pinto 2008).

### I.3.2. Abrasion par projection de particules (Sablage)

Le sablage consiste à projeter sur une surface des fines particules abrasives de granulométrie définie dans le but de modifier l'état de surface et de créer des creux et des vallées de forme la moins exiguë possible, afin d'augmenter l'accrochage mécanique adhésif/substrat. De nombreuses recherches ont été effectuées sur l'effet du traitement par sablage sur la contrainte de cisaillement du joint de colle et la durabilité pour différents matériaux et colles (Critchlow 1995 ; Gilibert 1982; Jennings 1971 ; Sargent 1994 ; Katona 1983 ; Matsui 1990 ; Harris 1998). Cependant, dans le cas des matériaux PEEK la littérature est peu fournie en ce qui concerne les

corrélations entre le traitement par sablage et le comportement au collage. Schmidlin et. al, (2010) ont étudié récemment une comparaison de l'effet de différents traitements de surface incluant le sablage sur le comportement des assemblages par collage du PEEK sans renfort. La Figure II. 7 illustre l'état de surface du PEEK après un traitement par sablage en utilisant différentes granulométries de particules. Cette figure montre que le sablage modifie considérablement la morphologie de surface et que celle-ci est dépendante des conditions du traitement. Leurs résultats mettent en évidence une amélioration après un traitement par sablage de la résistance du joint de colle en cisaillement, d'une valeur quasi-nulle pour les substrats non traités jusqu'à une contrainte de cisaillement de l'ordre de 13 MPa après traitement par sablage en utilisant des particules d'oxyde d'aluminium de 50 $\mu$ m de taille moyenne.



*Figure II. 7. Micrographies MEB montrant l'état de surface avant et après traitement par sablage du PEEK ; a) Surface PEEK après polissage, b) Après traitement par sablage avec des particules d'oxyde d'aluminium (50 $\mu$ m) et c) Après traitement par sablage avec des particules d'oxyde d'aluminium (110 $\mu$ m). La barre d'échelle correspond à 100 $\mu$ m (Schmidlin 2010).*

Plus récemment, Hallmann et. al. ont montré aussi que la combinaison d'un traitement par sablage (particules à taille moyenne de 50 $\mu$ m) et un traitement chimique conduisait à une nette amélioration du comportement au collage des matériaux à base de PEEK (Hallmann 2012).

### I.3.2.1. Paramètres du traitement par sablage

La modification de l'état de surface par sablage est dépendante de la nature du substrat (fragile, ductile, amortissant à caractère viscoélastique, présence ou pas de renfort, nature du renfort,

...etc.) et des conditions du traitement (procédé). Les paramètres les plus importants dans ce type de traitement sont :

- La nature, la taille et la forme des particules ;
- Le temps de projection des particules ;
- La vitesse du flux des particules ;
- L'orientation de l'angle de projection des particules vis-à-vis du substrat ;
- La distance de projection des particules ;
- Le diamètre de la buse de projection ;
- ...etc.

#### I.3.2.2. Particules abrasives

Les particules constituent un élément à prendre en considération avec intérêt dans un traitement de surface par sablage. Leur nature, forme et dimension déterminent les mécanismes d'abrasion d'un matériau. Il est évident que, pour avoir une modification d'état de surface les particules doivent être plus dures que les substrats et chimiquement inertes afin d'éviter une contamination supplémentaire des substrats ainsi que le matériels du traitement. Généralement, et d'après la littérature les particules les plus utilisées sont des particules d'alumine, de silice et de carbure de silicium. En effet, ces matériaux présentent des duretés supérieures à celles de la majorité des substrats à traiter (Hutchings 1992 ; Slikkerveer 1999 ; Belloy 2001 ; Pawlowski 2003 ; Belloy 2000).

La forme et la dimension des particules peuvent être caractérisées par de nombreuses méthodes. Une approche quantitative, nécessite l'utilisation de méthodes à base de diffraction par laser ou d'analyses d'images des micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) (Xu, 2003 ; Pons, 1999). Cependant, pour un traitement par sablage, une approche qualitative de la forme des particules suffit en considérant qu'elles sont soit sphériques, soit anguleuses (Feng 1999). La Figure II. 8 illustre la diversité des formes des particules utilisées dans le traitement par sablage : des particules sphériques comme des billes de verre (a), des particules anguleuses d'alumine (b) et de carbure de tungstène (c). On remarque aussi, que des particules anguleuses ont des formes variées : certaines sont plutôt oblongues, d'autres plus « carrées » et d'autres enfin « pointues ».

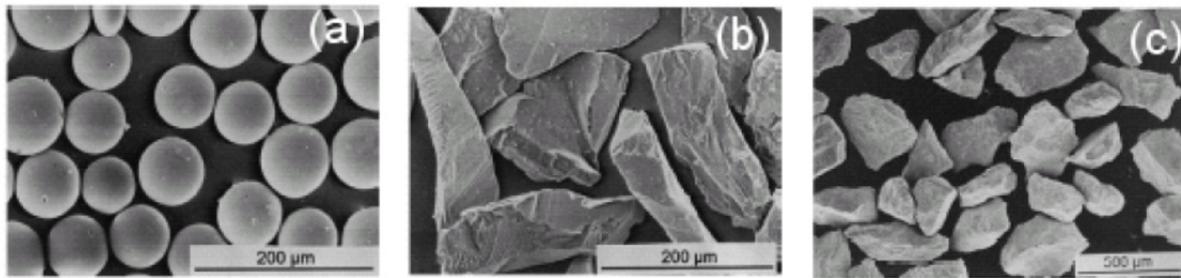


Figure II. 8. Micrographies obtenues par MEB de particules de différentes formes et natures ; a) bille de verre (63-106  $\mu\text{m}$ ), b) alumine anguleuse (106-125 $\mu\text{m}$ ) et c) carbure de tungstène (212  $\mu\text{m}$ ).  
(Feng 1999)

De nombreux travaux ont montré l'influence de la forme des particules sur le taux d'érosion, les particules anguleuses donnant lieu à un taux d'érosion plus élevé que des particules sphériques que ce soit pour les matériaux fragiles ou ductiles (Hutchings 1992 ; Slikkerveer 1998). En effet, il a été montré que des particules sphériques créent des impacts générant des fissures de type Hertzien (Lawn 1993) alors que les particules anguleuses génèrent des impacts de type Vickers (Lawn 1993 ; Phalippou 2001 ; Glaesemann 1987).

### I.3.2.3. Angle d'impact et vitesse du flux des particules

L'angle d'impact a une influence importante sur le comportement d'érosion. Quand les particules abrasives sont projetées sur le substrat avec un angle oblique, la force d'impact peut être divisée en deux composantes : une force tangentielle ( $F_t$ ) à la surface de substrat et une force normale ( $F_n$ ). La force d'impact tangentielle contrôle l'abrasion et la force normale est responsable des effets d'impact (Suresh 2009).

En général, le comportement à l'abrasion (érosion) des matériaux est classifié comme ductile ou fragile suivant l'évolution du taux d'érosion par rapport à une loi donnant le taux d'érosion en fonction de l'angle d'attaque des particules (Figure II. 9). Le comportement ductile est caractérisé par un taux d'érosion maximum à un angle de projection de l'ordre de 15 à 30°. Si le taux d'érosion est maximum pour une incidence normale du faisceau de particules le comportement à l'érosion est dit fragile. Enfin, si le maximum du taux d'érosion se situe à une valeur intermédiaire (entre 45 et 60°), le comportement est dit semi-ductile.

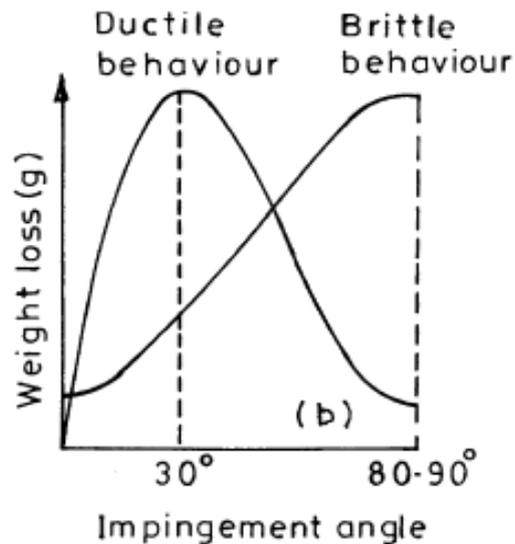


Figure II. 9. Caractérisation du comportement ductile fragile par rapport à l'érosion.

La vitesse des particules lors de l'impact a aussi un effet notable sur le comportement à l'érosion, une augmentation de la vitesse des particules conduisant à un accroissement de l'énergie cinétique de ces dernières et par conséquent au taux d'érosion (Suresh 2009 ; Harsha 2003).

### I.3.3. Comportement à l'érosion des matériaux à base polymère

Suivant que le matériau est ductile, semi-ductile ou fragile, les mécanismes ayant lieu lors des impacts répétés associés au processus de sablage sont différents. Dans le cas des matériaux ductiles, les mécanismes d'érosion possibles souvent simultanés sont dus aux déformations élastiques et plastiques subies par le matériau. Il s'agit principalement de micro-usinage, de déformation plastique (formation de bourrelets qui peuvent fissurer et sont éjectés sous l'influence des impacts répétés) et la micro-fusion. Les principaux modes d'érosion dans le cas des matériaux fragiles sont la fissuration, la fragmentation et l'écaillage (fatigue) de la surface éventuellement accompagnés par une faible portion de déformation plastique (Levy 1983.).

Stachowiak et al. (1993), ont résumé schématiquement, dans le cas des matériaux non renforcés les différents mécanismes possibles selon la nature du matériau (fragile ou ductile), la vitesse d'impact, ou l'angle d'impact (Figure II. 10).

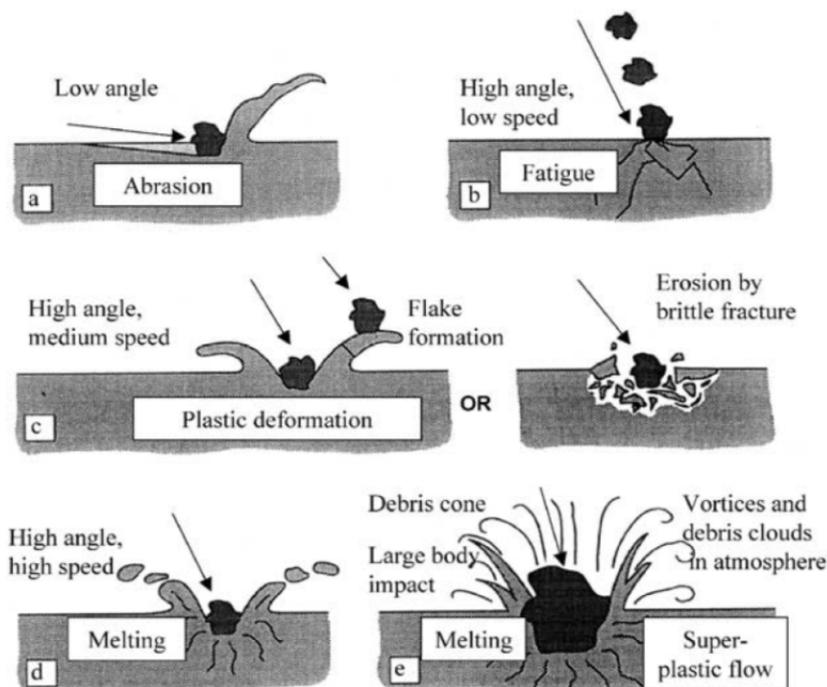


Figure II. 10. Illustration schématique des différents mécanismes d'érosion possibles dans des matériaux non renforcés ; (a) micro-usinage à faible angle d'attaque, (b) écaillage par fatigue à faible vitesse et grand angle d'attaque (c) déformation plastique ou rupture fragile à grand angle d'attaque (d) micro-fusion surface à grand angle d'attaque et (e) macroscopique érosion (Stachowiak 1993)

La résistance à l'érosion par projection de particules des matériaux polymères (à part les élastomères) est de l'ordre de deux à trois fois plus faible que celle des métaux (Barkoula2002 a). La nature et certaines propriétés du polymère jouent un rôle important dans le comportement à l'érosion. Les thermoplastiques présentent, en général, un comportement ductile avec un maximum d'érosion dans la gamme d'angle d'attaque entre 15 et 30°C. Les polymères thermodurcissables comme les résines époxydes (Barkoula2001c.) ou bismaléimide (Brandstädter 1991) présentent un caractère plus fragile avec un maximum d'érosion entre 60 et 90°

De nombreux auteurs (Hutchings 1987, Walley 1987, Brandstädter 1991) ont montré qu'il n'existait pas de corrélation claire entre le comportement à l'érosion et les propriétés mécaniques tels que le module, la limite d'élasticité, la résistance ou l'allongement à rupture, la résistance au frottement ou la dureté. Certains travaux ont cependant mis en évidence qu'une faible dureté pouvait diminuer l'érosion contrairement aux métaux (Friedrich 1986). Néanmoins, la plupart des travaux s'accordent sur le fait qu'il existe plutôt une corrélation entre la vitesse d'érosion et l'indice de fragilité ( $H/K_{IC}^2$ ) (Rajesh2001, Friedrich, 1986). En particulier, dans le cas des polymères thermoplastiques (TP) il a été montré que les conditions d'essai ( $T, v$ )

par rapport à la transition vitreuse avaient une importance non négligeable. Par exemple, les polymères TP amorphes à très haut  $T_g$  (température de transition vitreuse) comme les PEI, PES, et PSU présentent un comportement à l'érosion plus important que les polymères thermoplastiques à plus faible  $T_g$  comme le PE, mais aussi le PEEK, sollicités à température ambiante (Suresh 2008). L'influence de la cristallinité pour un polymère donné est un paramètre controversé Friedrich (1986) a montré que, pour le polypropylène (atactique et isotactique), la cristallinité a un caractère favorable alors que d'autres auteurs ont mis en évidence sur du Polyéthylène (à poids moléculaire moyen) une influence inverse (Barkoula, 2002a). En outre, ces mêmes auteurs ont constaté que la cristallinité avait un effet relativement faible dans le cas d'une projection normale à la surface.

Les composites à matrice organique qu'ils soient à matrice thermodurcissable ou à matrice thermoplastique ont tendance à présenter un caractère semi-ductile avec un taux d'érosion maximum aux alentours de 45-60° (Tsiang, 1986 ; Pool 1986 ; Hager 1995, Tewari 2002a et 2003). En outre, ils se caractérisent par un taux d'érosion plus élevé que les matrices polymères seules dans les mêmes conditions opératoires. (Tilly 1970; Miyazaki 1993 ; Suresh 2009).

L'endommagement associé à la projection de particules peut avoir lieu dans trois différentes phases du matériau: la matrice, l'interface fibre/matrice et les fibres (Soboyejo 2003) et les principaux mécanismes sont: la rupture et fragmentation des fibres, la décohésion fibre/matrice, la déformation plastique (TP) ou les fissurations de la matrice (TD) et le délaminage entre les couches (stratifiés).

Dans le cas des composites ayant un caractère anisotrope marqué en surface (stratifiés réalisés à partir de nappe UD ou composites injectés avec une orientation préférentielle en surface), le comportement à l'abrasion est très dépendant de l'orientation des fibres par rapport à la sollicitation (Pool 1986 ; Tewari 2003 ; Tewari 2002) comme dans le cas du fretting wear (Turki 2004 ; Kechaou 2011). La rupture et la fragmentation des fibres sont favorisées lorsque l'impact du jet de particules a lieu perpendiculairement à la direction principale des fibres (fléchissement des fibres), c'est-à-dire soit pour une incidence normale du faisceau de particules soit si l'angle d'attaque est différent de 90° et que la projection a lieu perpendiculairement aux fibres. Par exemple, différents auteurs ont montré que pour des composites unidirectionnels à matrice PEEK (Tewari 2002 ; Suresh, 2009) ou époxyde (Tewari 2003) et à renfort verre ou carbone, le taux d'érosion est maximum dans le cas où les fibres sont impactées perpendiculairement. En revanche, dans le cas du composite UD à matrice PP, Barkoula et al. (2002) observent un comportement inverse, qu'ils expliquent par le fait que dans le cas des composites PP/verre étudiés le taux de matrice est important par rapport aux cas précédents (62% vol). Ainsi, la matrice étant plus facilement éliminée dans la direction parallèle, les fibres ne sont rapidement plus protégées et donc plus facilement fracturées et éjectées, que dans le cas perpendiculaire.

Les composites renforcés par des fibres discontinues montrent une résistance plus élevée à l'érosion que les composites renforcés en fibres continues. En effet, dans un composite à fibres courtes orientées de façon aléatoire, la probabilité qu'une proportion des fibres soit orientée dans la même direction du flux des particules est grande ce qui augmente la difficulté d'enlèvement des fibres (Barkoula 2002b).

Enfin, Les matériaux qui se caractérisent par des interfaces fibre/matrice résistantes montrent, toutes choses étant égales par ailleurs, un meilleur comportement à l'érosion (Tsiang 1989; Barkoula 2002c).

En conclusion, la complexité des mécanismes d'endommagement des matériaux composites à matrice organique, rend la prédiction du comportement des composites difficile.

## Partie II

### Procédures expérimentales

L'amélioration du comportement mécanique du joint de colle des matériaux à base de PEEK peut être réalisée à l'aide d'un traitement de surface. Plusieurs traitements de surface ont été discutés en illustrant leurs avantages et faiblesses. Le point commun entre tous ces traitements est le changement de morphologie de surface avant et après traitement. Ce constat indique que la morphologie de surface joue un rôle plus ou moins important dans l'amélioration de la résistance mécanique des joints de colle.

Le traitement chimique est couramment utilisé du fait de la simplicité de mise en œuvre en optimisant la bonne méthodologie. En revanche, l'utilisation de produits chimiques est généralement nocive du point de vue environnemental. Les traitements énergétiques donnent de bons résultats en matière de résistance mécanique du joint de colle des composites à base de PEEK. Cependant, ces traitements demandent des moyens opératoires conséquents en termes de consommation d'énergie et de moyens financiers, et en outre nécessitent une grande maîtrise des conditions du traitement. Le traitement mécanique par projection de particules est l'un des moyens le plus simple à mettre en œuvre. D'après ce qui a été rapporté dans la littérature, ce traitement améliore la résistance mécanique des joints de colle dans les cas des substrats à base de PEEK mais, il semble que le rendement en terme d'amélioration de ce paramètre reste faible vis-à-vis des autres traitements. Il existe cependant peu d'études dans ce domaine en particulier, en ce qui concerne l'optimisation de la morphologie de surface vis-à-vis de l'application collage.

#### **II.1. Traitement de surface par sablage**

##### **II.1.1. Descriptif du montage expérimental**

Le montage expérimental, permettant la mise en œuvre du traitement de surface par sablage comporte une machine de sablage appelée -sableuse- constituée d'une chambre de sablage hermétique, munie à l'intérieur d'un pistolet de projection de particules relié à un compresseur d'air, la chambre étant couplée à un aspirateur qui permet la récupération des poussières et des particules fines projetées.



Figure II. 11. La sableuse.

Le pistolet est composé d'un réservoir à sable, d'une buse de projection le tout raccordé à un compresseur à air comprimé (cf. Figure II. 12).

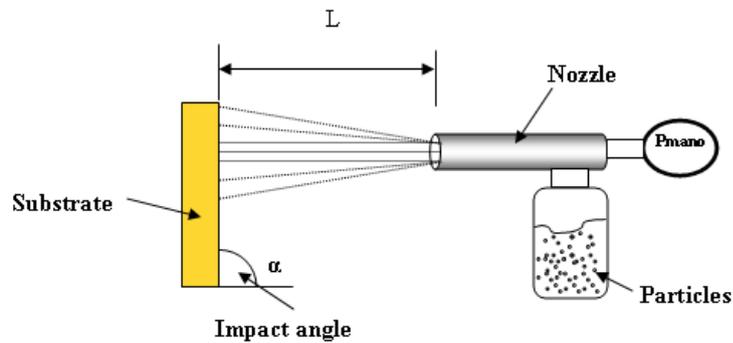


Figure II. 12. Représentation schématique du procédé de traitement par projection de particules.

Plusieurs paramètres peuvent être contrôlés lors de l'opération de sablage, et sont énumérés comme suit :

- Taille moyenne des particules ;
- Temps de projection ;
- Direction de projection ;
- Distance de projection ;
- Pression de projection ;
- Diamètre de la buse ;
- ...etc.

### **II.1.2. Description de l'opération de sablage**

Tous les matériaux décrits dans le chapitre I ont été traités. Les matériaux ont été découpés en échantillons de dimension (10 x 20 mm  $\pm$  2mm). Après nettoyage des échantillons à l'eau déminéralisée et un séchage à l'air comprimé (dans le but d'enlever toutes les particules de débris après découpe) les échantillons sont introduits un par un pour l'opération de sablage.

Des gabarits spécifiques ont été réalisés afin de maintenir les échantillons selon l'angle de projection des particules. Le sable est introduit dans le réservoir du pistolet qui est directement raccordé à la source d'air comprimé (compresseur), et la pression d'air est réglable à la sortie du compresseur à l'aide d'un manomètre de pression (de 0 à 10 Bars).

Il est connu que le flux d'un jet de particules lancé à l'aide d'une buse a une forme divergente (conique). Le diamètre final augmente en s'éloignant de la buse et le jet de particules est par conséquent non homogène. Pour s'affranchir de cette contrainte, un tube circulaire en acier a été ajouté à la sortie de la buse permettant de guider le flux de particules afin d'avoir une trace d'impact homogène sur toute la surface à traiter. Les échantillons sont ensuite fixés à une distance de 2 mm du tuyau. Cependant, la distance totale de projection est définie comme la distance entre la sortie des particules (l'extrémité de la buse) jusqu'à l'extrémité du tuyau ajouté plus les 2mm.

Après avoir vérifié toutes les conditions fixes du traitement, la projection de particules est lancée à l'aide d'une gâchette située sur le pistolet et le temps de traitement est mesuré à l'aide d'un chronomètre digital avec une pression de  $\pm$  1s.

Après traitement, l'échantillon est retiré de la sableuse et un nettoyage immédiat est effectué à l'aide d'eau déminéralisée pour enlever les particules de l'abrasif présentes en surface sans détérioration la surface. L'échantillon est ensuite séché par l'intermédiaire d'un jet d'air comprimé sec.

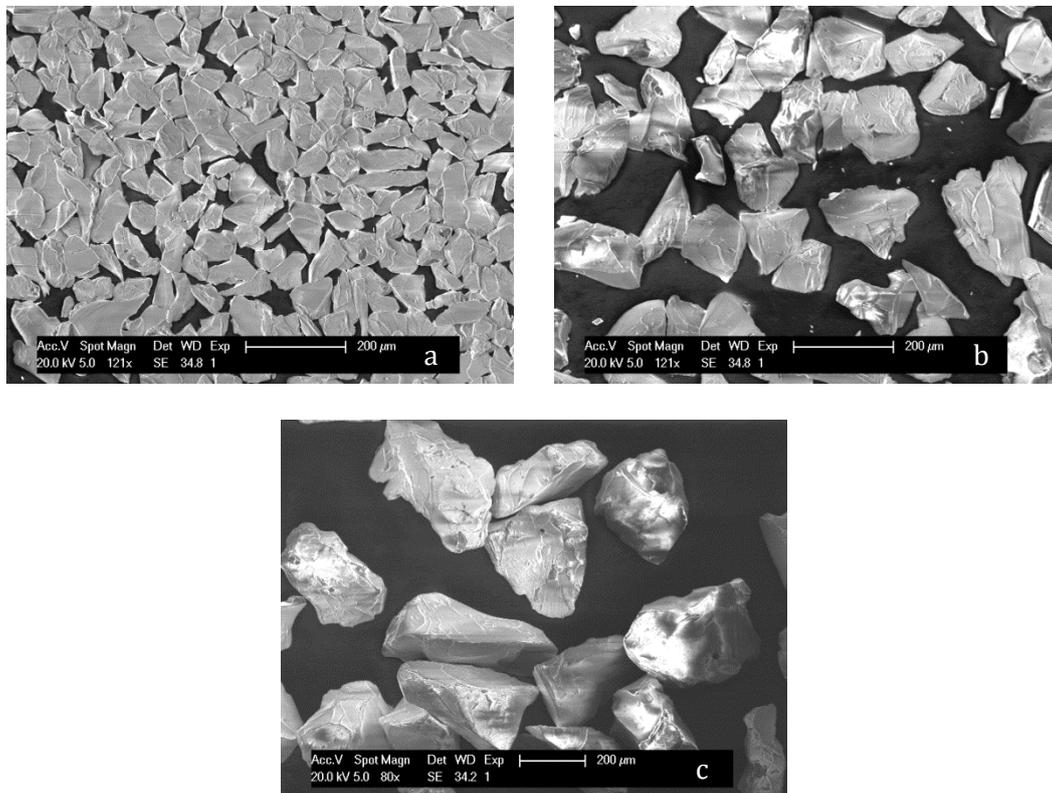
### **II.1.3. Choix des paramètres et conditions du traitement**

L'aspect de surface après un traitement par sablage est dépendant des conditions de traitements. Le choix des paramètres est une étape à prendre en considération avec intérêt. Comme les conditions de traitement sont multiples, certains paramètres ont été fixés. La direction de projection des particules a été choisie constante à 90° par rapport au plan du substrat afin d'éviter l'effet du roulement et du glissement des particules sur les surfaces du substrat et de n'avoir que l'effet d'impact sur les mécanismes de changement de topographie de surface. La distance de projection est maintenue constante (L=80mm), ainsi que la pression de projection (5 bars) dans le but d'avoir une distribution homogène d'impact des particules sur le substrat. Seuls deux paramètres de traitement ont été modifiés : la taille moyenne des particules et le temps de projection.

### II.1.3.1. Particules abrasives

La taille et la forme des particules définissent l'interaction particule matière comme il a été mentionné. Les particules à angles vifs ont été privilégiées. Trois différentes tailles moyennes des particules ont été choisies, 50 $\mu\text{m}$ , 110 $\mu\text{m}$  et 250 $\mu\text{m}$ , dans le but d'étudier l'évolution morphologique en fonction de la taille des particules.

Les particules sont en oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), commercialement appelées Corindon blanc. L'oxyde d'aluminium est un matériau quasi-stable chimiquement qui n'interagit pas avec la surface des matériaux à base de PEEK et possédant une dureté assez élevée pour ne modifier que la surface du substrat et non celle des particules. La *Figure II. 13* donne des exemples de micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les différentes tailles de particules (a) 50 $\mu\text{m}$  (b) 110 $\mu\text{m}$  et (c) 250 $\mu\text{m}$ , illustrant ainsi la distribution de taille. La taille des particules est donnée selon le calibrage du fabricant.



*Figure II. 13. Micrographies MEB montrant les différentes taille des particules : a) 50 $\mu\text{m}$ , b) 110 $\mu\text{m}$  et c) 250 $\mu\text{m}$ .*

### II.1.3.2. Temps de projection

Lors du procédé de sablage, le temps de projection est l'un des paramètres important. La variation de ce dernier permet l'étude de la cinétique de la modification de surface ainsi que la

compréhension des mécanismes physiques de modification de surface des différents matériaux à base de PEEK (matrice pure et composites).

Le temps de projection a été modifié de 0 à 45 secondes, 0 seconde pour les matériaux à état initial puis 5, 10, 20, 30 et 45 secondes. Des temps relativement courts ont été choisis dans le but de ne pas trop endommager les fibres en surface et ainsi fragiliser au minimum les composites destinés aux essais de collage.

Après traitement, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol dans un bain ultra-sonique pendant 15 minutes avant les analyses morphologiques et physico-chimiques (mouillabilité).

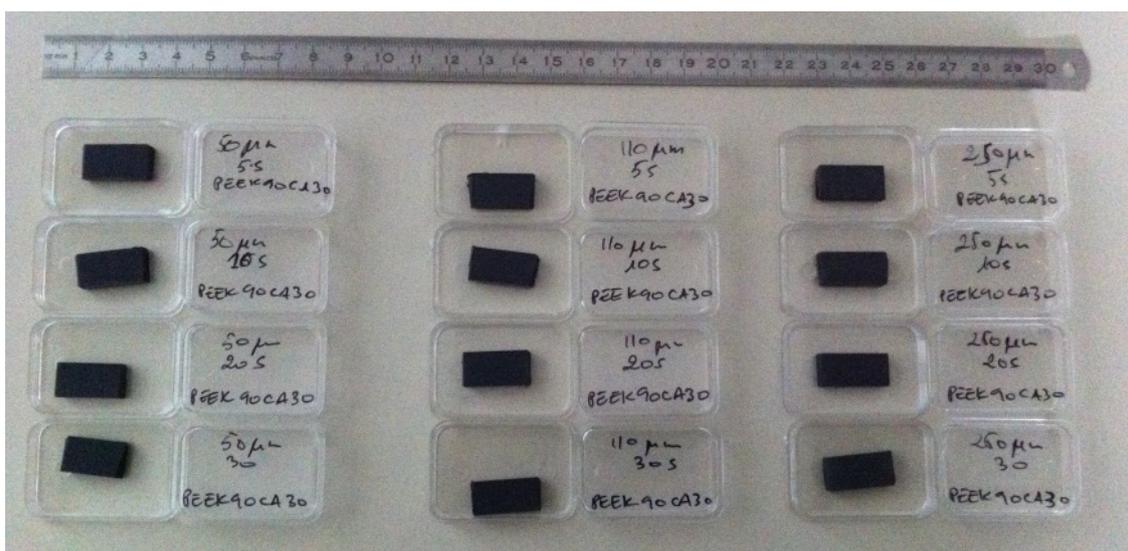


Figure II. 14. Exemple d'échantillons après traitement (PEEK 90CA30).

## II.2. Analyse de la morphologie de surface

Après avoir traité les surfaces des matériaux étudiés, et dans l'objectif d'évaluer les changements morphologiques associés au traitement de surface par sablage deux approches pour l'analyse de morphologie de surface ont été effectuées. La première approche est une analyse visuelle des surfaces traitées en utilisant la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) qui est considérée comme une analyse qualitative, et la deuxième approche est une analyse quantitative à l'aide de l'interférométrie optique sans contact permettant la quantification de la rugosité (morphologie) de surface.

### II.2.1. Analyse de surface qualitative

Les surfaces traitées et non traitées ont été analysées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) dans le but de mettre en évidence les changements structuraux en surface en fonction des conditions de traitement.

Les micrographies MEB effectuées sur les matériaux à base de PEEK90G soumis à une projection de particules pendant 45 secondes en utilisant une taille moyenne de particule de 250  $\mu\text{m}$  sont présentées sur la Figure II. 15. Cette Figure montre que le traitement modifie considérablement la morphologie de surface, cette modification se traduit par la création de pics et de creux en surface due à l'impact des particules. Cependant, cette méthode de caractérisation ne nous donne qu'un point de vue qualitatif du changement morphologique et topographique de l'état de surface. Cependant, ce type d'analyse permet de mettre en évidence les différents mécanismes intervenant dans la modification de la morphologie de surface après traitement, qui seront discutés dans la suite de ce chapitre.

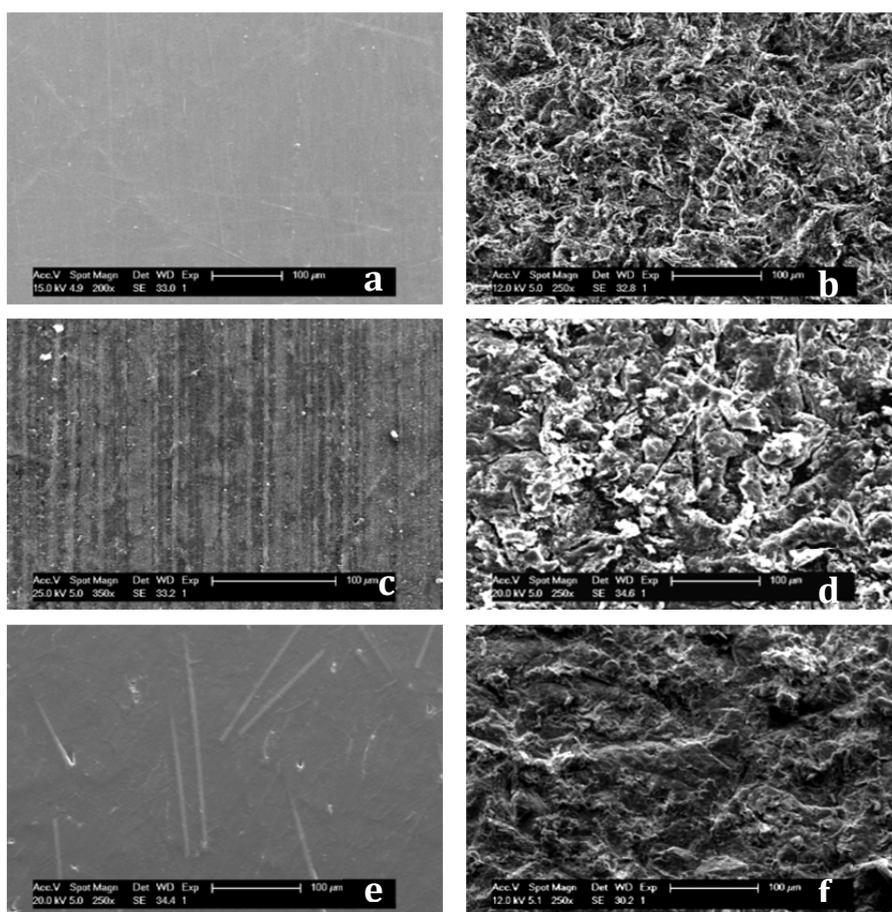


Figure II. 15. Micrographie MEB montrant l'état de surface avant et après traitement par sablage : a, b) PEEK 90G, c, d) PEEK 90CA30 et e, f) PEEK 90GL30. (Projection de particules pendant 45 secondes en utilisant une taille moyenne de particule de 250  $\mu\text{m}$ ).

## II.2.2. Analyse de surface quantitative

### II.2.2.1. Techniques d'analyses morphologiques des surfaces

Plusieurs techniques d'analyses morphologiques de surface existent de nos jours, qui peuvent être classées en deux catégories avec ou sans contact.

Les deux principaux outils pour l'analyse morphologique de surface en utilisant les systèmes tactiles (avec contact) sont :

- le rugosimètre tactile
- l'AFM (Microscopie à Force Atomique)

Le rugosimètre tactile est généralement utilisé dans l'industrie de production en série, dans le but d'effectuer des contrôles plus ou moins rapides de l'état de surface. Ce système utilise une pointe en diamant, avec un rayon de courbure généralement entre 2  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ , se déplaçant grâce à des moteurs pas à pas sur une surface suivant les axes X et Y. Les déplacements suivant l'axe Z du palpeur sont mesurés par un capteur inductif. Du fait de la taille du palpeur, l'utilisation de ce système est limitée pour des rugosités de surface inférieures au micromètre. En outre, la pointe en contact avec la surface peut engendrer des rayures dans le cas des matériaux ductiles tels que les thermoplastiques.

L'AFM, en revanche, permet une analyse très précise de la morphologie de surface, et elle est souvent utilisée dans la caractérisation topographique à l'échelle nanométrique des surfaces. Ce procédé utilise une pointe en silicium ayant un rayon de courbure de 5 nm. Cette pointe est placée au-dessous d'un levier qui balaie la surface. Les interactions atomiques entre la surface et la pointe font fléchir le levier et la déflexion du levier est mesurée par un laser se réfléchissant au dos de la pointe. Le faisceau réfléchi atteint deux photodiodes qui se déplacent au cours de la mesure. La topographie de surface est reconstruite à partir de la déflexion du levier avec une résolution verticale de l'ordre du nanomètre. Cependant, cette technique présente quelques inconvénients, tels qu'une surface de mesure relativement réduite (10 $\mu\text{m}$  x 10 $\mu\text{m}$ ), un temps de mesure relativement long, et la présence d'artefacts dans l'image (dus à la forme de la pointe, l'usure de la pointe,.....)

Les systèmes de caractérisation de surface sans contact sont basés sur des principes optiques. Les deux principales techniques basées sur une analyse de surface sans contact sont :

- La microscopie confocale
- La microscopie interférométrique

Le microscope confocal à balayage est un dispositif optique utilisé pour l'analyse de la rugosité, qui est considéré comme un microscope hybride. Ce type de dispositif peut à la fois prendre des photos optiques et balayer la surface, et par conséquent générer les données comme un profilomètre.

Dans un microscope confocal, la lumière émise par la source après passage à travers le chemin optique est focalisée sur la surface à analyser. Le faisceau réfléchi atteint un diaphragme qui transmet la lumière focalisée vers un photo-détecteur. Un système de balayage vertical est assuré par le déplacement de la lentille, ce qui permet d'analyser les différentes hauteurs de la

surface et d'améliorer sensiblement le contraste et la résolution latérale par rapport à la microscopie optique classique. Le microscope confocal à balayage prend son avantage à la différenciation des profondeurs et à la génération d'images de surface et aussi la réception du faisceau réfléchi qui est effectuée par le même système optique.

Comme beaucoup d'autres techniques optiques le système confocal a néanmoins des inconvénients. Une certaine rugosité provoque une interruption de courte durée dans le signal de collecte par le photo-détecteur, qui à son tour produit des pics et des creux pointus qui ne sont pas réels (outliers). Il en résulte que la limitation du faisceau d'illumination ne peut résoudre une pente avec un angle maximum de  $90^\circ$  environ, de sorte que pour ces points la pénétration n'est pas possible. La partie corrompue de cette image peut être corrigée à l'aide de filtration et d'interpolation qui utilise un algorithme pour déterminer la position d'un signal ambigu (Mathia 2011).

La microscopie confocale chromatique offre une flexibilité de mesure importante. Elle peut être adaptée à tout type d'analyse nécessitant une forte résolution verticale (0,1 nm à 10 nm) et une étendue latérale de quelques dizaines de millimètres.

Le principe d'interférométrie repose sur l'interprétation des franges d'interférences générées par deux ondes cohérentes entre elles. Les techniques interférométriques les plus connues sont : le (PSI) (*Phase Shifting Interferometry*) mesure interférométrique par déphasage et le (VSI) (*Vertical Scanning Interferometry*) interférométrie à balayage vertical. La méthode (PSI) utilise une source de lumière monochromatique et est généralement appliquée à l'analyse d'une surface très lisse. Le mode de travail (VSI) est basé sur un balayage vertical interférométrique en lumière blanche permettant de mesurer des surfaces rugueuses et des mesures de profils pouvant aller jusqu'à plusieurs millimètres de hauteur.

De manière générale, dans le cas du microscope interférométrique à lumière blanche, la division en deux parties du faisceau lumineux incident permet d'obtenir des franges d'interférences ou interférogramme, enregistrées par une caméra CCD. Le déplacement vertical de l'objectif est assuré par un translateur piézo-électrique. L'intensité lumineuse en chaque point du plan (x, y) varie pour chaque position de l'objectif en z. Ainsi, il est possible de traduire les variations d'intensité en variations de relief avec une résolution allant jusqu'à 2 nm. La surface est construite à partir des données obtenues (matrice de point (x, y, z)) à l'aide d'un ordinateur.

Les différents objectifs disponibles peuvent balayer une aire de mesure qui peut varier de quelques centaines de micromètres carrés à quelques millimètres carrés. Généralement, trois types d'objectifs sont utilisés : Michelson, pour les faibles grossissements, Mirau pour les grossissements au-dessus de 50 et enfin des objectifs de type Linnik pour des grossissements supérieurs à 100. Pour caractériser des surfaces plus grandes, il existe un mode appelé « stitching », qui superpose plusieurs mesures et rassemble ces éléments pour former l'image finale de la surface mesurée.

Une connaissance préalable de la surface à mesurer est une étape essentielle pour le choix de la méthode de mesure. Ceci permet de mieux cibler les potentialités de chaque technologie de mesure vis-à-vis de la caractérisation topographique recherchée. Cependant, les informations collectées lors d'une mesure topographique est étroitement dépendante de l'appareil de mesure ; par conséquent l'identification de la fonction transfert permet de déterminer les paramètres pertinents pour l'optimisation du procédé ainsi que la fonctionnalisation de la surface.

## II.2.2.2. Quantification des surfaces

### II.2.2.2.1. Dispositif métrologique

Dans le but de quantifier les changements morphologiques des surfaces traitées en fonction des conditions de traitement par sablage, l'outil choisi est un interféromètre optique à lumière blanche (interféromètre 3D) qui offre un bon compromis temps/qualité de mesure. En effet, la technique d'interférométrie optique permet de mesurer des surfaces de (2mm x 2mm) en quelques minutes tout en ayant une résolution verticale de l'ordre du nanomètre.

L'appareil utilisé est un topomètre 3D à lumière blanche sans contact (cf. Figure II. 16) de marque Wyko NT9300 commercialisé chez VEECO®. La mesure est basée sur le mode interférométrie à balayage vertical (*Vertical Scanning Interferometry (VSI)*). L'objectif utilisé est de type Michelson se caractérisant par un grossissement (x5) travaillant sur une distance focale de 6.7 mm de la surface de l'échantillon. Les résultats obtenus sont en termes de hauteur Z selon les axes X et Y, donc d'une fonction spatiale  $Z(X, Y)$ .



Figure II. 16. Topomètre 3D (Interféromètre optique).

Les surfaces de tous les matériaux ont été scannées, avant et après traitement par sablage, sur trois régions (deux sur les côtés (gauche et droite) et au milieu (cf. Figure II. 17)), de dimension (2 mm x 2mm) et donc (660 x 565 points), avec un pas de mesure selon x et y de 3,75 $\mu$ m et selon Z de 7.18nm.

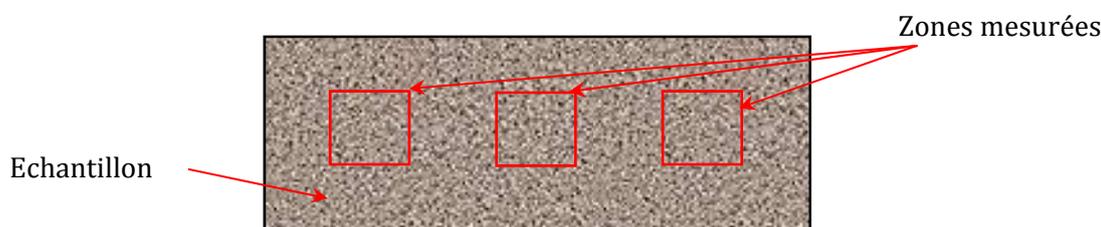


Figure II. 17. Représentation schématique des zones mesurées en utilisant l'interférométrie optique.  
L'échelle n'est pas respectée.

#### II.2.2.2. Traitement des données

La technique de mesure interférométrique à balayage vertical permet d'avoir des topographies de surface en 3 dimensions, et ainsi calculer les paramètres de rugosité 3D selon les normes définies par les Geometrical Product Specifications (GPS): ISO 12085, ISO 4287, ISO 25178, ISO 13565 and ISO 12181. Les paramètres de profil à 2 dimensions sont calculés à partir des extractions des profils des topographies de surface 3D où un profil de rugosité est défini comme étant l'intersection d'un plan vertical perpendiculaire à la surface horizontale mesurée.

Les données brutes décrivant les topographies de surface se présentent sous forme de matrice à trois colonnes (X, Y, Z). La courbe en 3D du Z en fonction de X et de Y donne lieu à la topographie de surface. Ces données brutes ont été analysées à l'aide d'un logiciel spécifique destiné à la métrologie de surface, le logiciel MountainMap® développé par Digital surf® France. L'ergonomie et la simplicité du logiciel permet une analyse pointue de la morphologie de surface, que ce soit en paramètres 2D ou bien 3D.

La limitation majeure de la technique interférométrie optique réside dans l'incapacité de détecter les grandes pentes de la rugosité de surface qui sont considérées comme étant des points non mesurés (aberrants). Un algorithme de rebouchage des points non mesurés par la méthode des proches voisins est appliqué. Cette méthode effectue une reconstruction des points invalides par une fonction d'extrapolation entre les points valides les plus proches et ainsi d'approximer au maximum la surface réelle. Cet algorithme est appliqué pour toutes les surfaces présentant des points non mesurés.

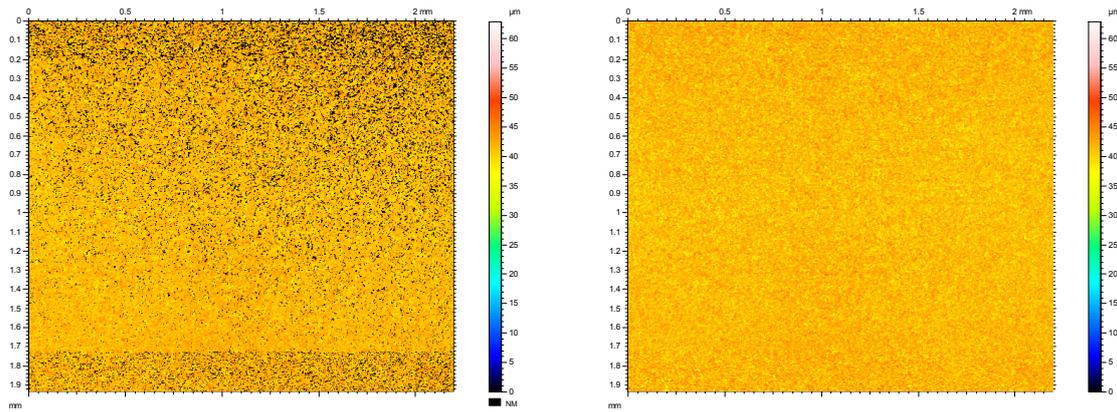


Figure II. 18. Exemple de rebouchage des points aberrants. A) surface présentant des points non mesurés de couleur noire, et b) la même surface rebouchée.

Comme il a été mentionné précédemment trois zones de mesure ont été effectuées (2mm x 2mm) sur chaque surface. Le calcul des paramètres 3D a été opéré sur chaque zone, et les paramètres finaux représentant une surface sont déterminés par la moyenne géométrique des trois zones. Par ailleurs, dans le cas de l'analyse en 2D sur chaque zone mesurée, 6 profils ont été extraits et les paramètres finaux (2D) sont déterminés à partir de la moyenne géométrique des (3x6) 18 profils. Les barres d'incertitudes représentées sur les graphiques correspondent aux dispersions (valeur maximum et minimum) par rapport à la moyenne.

### II.2.2.2.3. Paramètres de rugosité de surface

La Figure II. 19 montre un exemple de topographies 3D mesurées et d'extraction de profils pour le PEEK 90CA30, avant (a) et après (b) traitement de sablage pendant 45 secondes en utilisant la taille moyenne de particule de 250 $\mu$ m. Comme attendu, les résultats montrent que le traitement par sablage modifie considérablement l'état de surface. Dans le but de comprendre la cinétique du changement morphologique des états de surface en fonction des conditions de traitement par sablage, les paramètres de rugosité ont été étudiés. Deux approches méthodologiques ont été menées, la première approche se base sur les paramètres calculés à partir des topographies 3D (paramètres 3D), et la deuxième méthodologie se base sur les paramètres calculés à partir de plusieurs profils extraits des topographies 3D, en l'occurrence paramètres 2D.

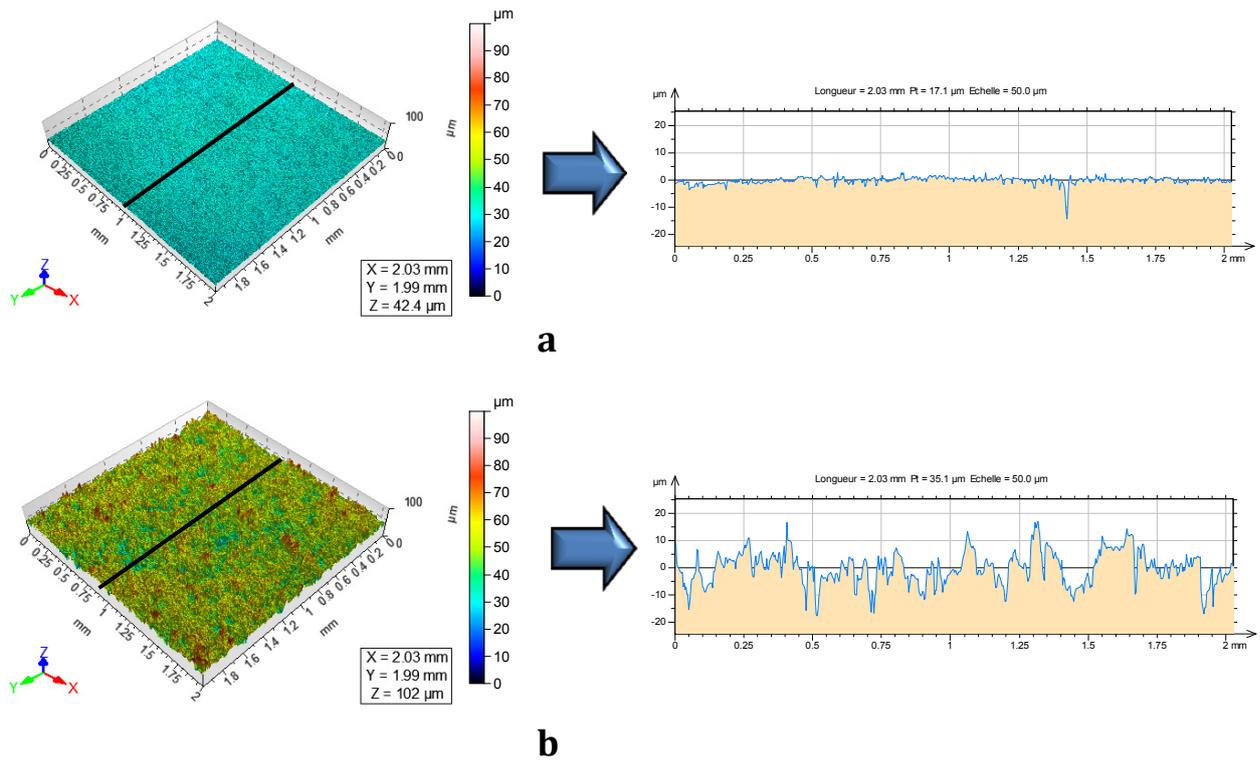


Figure II. 19. Exemple de topographies 3D et extraction de profils anamorphosés 2D du PEEK 90CA30 : a) surface non traitée et b) surface traitée par sablage pendant 45 secondes en utilisant des particules de granulométries moyenne (250 $\mu$ m), les lignes noires correspondent à l'endroit de l'extraction du profil.

A partir d'une topographie ou un profil de surface, un grand nombre de paramètres que ce soit en 3 dimensions ou en 2 dimensions peuvent être déduits. Les paramètres les plus pertinents permettant de relier les processus physiques et mécaniques en lien avec la surface et le comportement du joint collé ont été sélectionnés.

#### Isotropie de surface

Le premier paramètre étudié est le degré d'anisotropie et d'isotropie morphologique de surface. Cette évaluation s'applique dans le cas d'une analyse tridimensionnelle. Ce paramètre nous permet d'établir une stratégie de dépouillement des résultats de morphologie de surface. Dans le cas où les surfaces étudiées présentent une grande anisotropie de surface, le choix des directions d'extraction des profils est très important, car les paramètres de rugosité sont différents si les profils sont extraits selon deux directions orthogonales (X ou Y). En revanche, si les surfaces étudiées observent une grande isotropie, les paramètres de rugosité en 2D sont quasiment équivalents quelle que soit la direction choisie.

Cette étude est dédiée à l'analyse de surfaces présentant des directions principales. La texture est analysée à l'aide de la transformée de Fourier et un spectre de puissance angulaire est construit à partir du spectre de la surface. L'étude de la directionnalité de texture calcule le

module de la transformée de Fourier (étude du spectre de fréquences), et utilise un fenêtrage. Elle calcule la somme de l'énergie contenue dans les points d'une portion du spectre, selon son angle.

*Cas des matrices PEEK 90G et 450G et leurs composites*

La Figure II. 20 montre un exemple de calcul d'isotropie de surface pour le PEEK 90CA30 surface avant (a) et après (b) traitement de sablage pendant 45 secondes en utilisant des particules de taille moyenne de 250 $\mu\text{m}$ . Cette figure met en évidence que le degré d'isotropie augmente après traitement. Un résultat similaire est observé pour tous les matériaux injectés réalisés par la société VICTREX® : les matrices pures PEEK 90G et PEEK 450G, ainsi que leurs composites renforcés en fibres de carbone ou de verre. Ce phénomène est cependant d'autant plus marqué dans le cas des composites renforcés par des fibres de carbone PEEK 90CA30 et PEEK 90HMF40, que le degré d'anisotropie des surfaces initiales (non traitées) est grand, les fibres dans les couches supérieures étant majoritairement alignées suivant la direction du flux d'injection, comme il a été montré au chapitre I. La Figure II. 21 qui donne l'évolution de l'isotropie du PEEK 90CA30 en fonction des conditions du traitement montre que l'utilisation des plus grandes particules augmente l'isotropie de surface. Ces résultats seront discutés dans la suite de ce chapitre (paragraphe II.3.1).

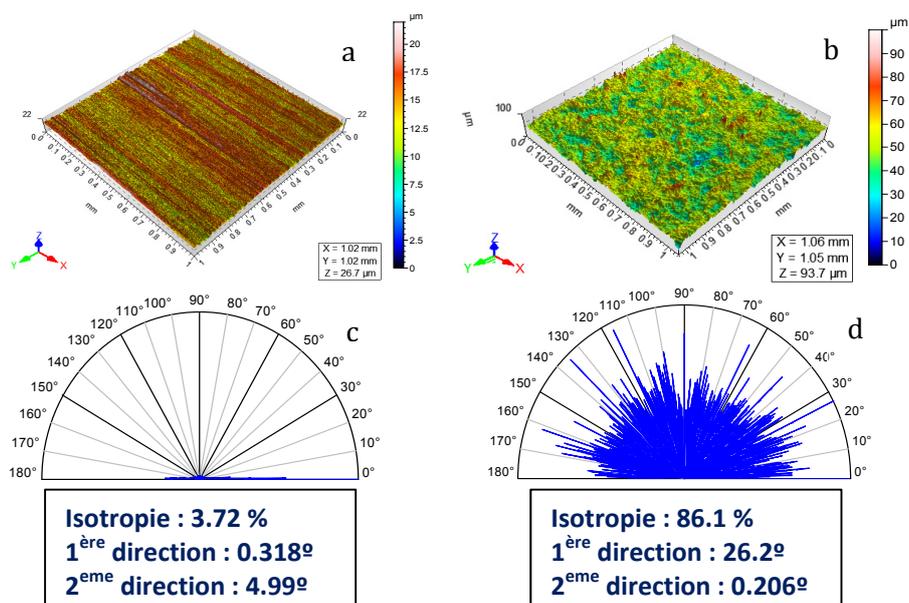


Figure II. 20. Topographies 3D de surface et graphes polaires montrant les directions de texturation de surface du PEEK 90CA30: (a, c) non traitée, (b, d) Traitée pendant 45 secondes, en utilisant des particules de taille moyenne de 250 $\mu\text{m}$ .

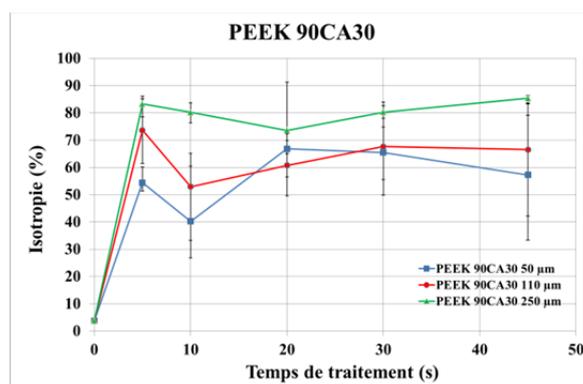


Figure II. 21. Evolution du degré d'isotropie pour le PEEK 90CA30 en fonction des conditions du traitement.

### Cas du composite PEEK APC-2/AS4

Dans le cas du PEEK quasi-isotrope, l'évolution morphologique est très différente de celle observée sur les composites renforcés en fibres discontinues. Les résultats topographiques montrent que les surfaces non traitées (Figure II. 22.a) sont caractérisées par une très grande anisotropie due à l'alignement des fibres longues du premier pli. En outre, après traitement (5 secondes, particules de taille moyenne de 50μm) on distingue clairement que l'anisotropie de surface augmente contrairement aux cas précédents et que la texturation de surface est plus marquée (Figure II. 22.b). Ce point sera discuté dans la suite du chapitre (paragraphe 2.6.1).

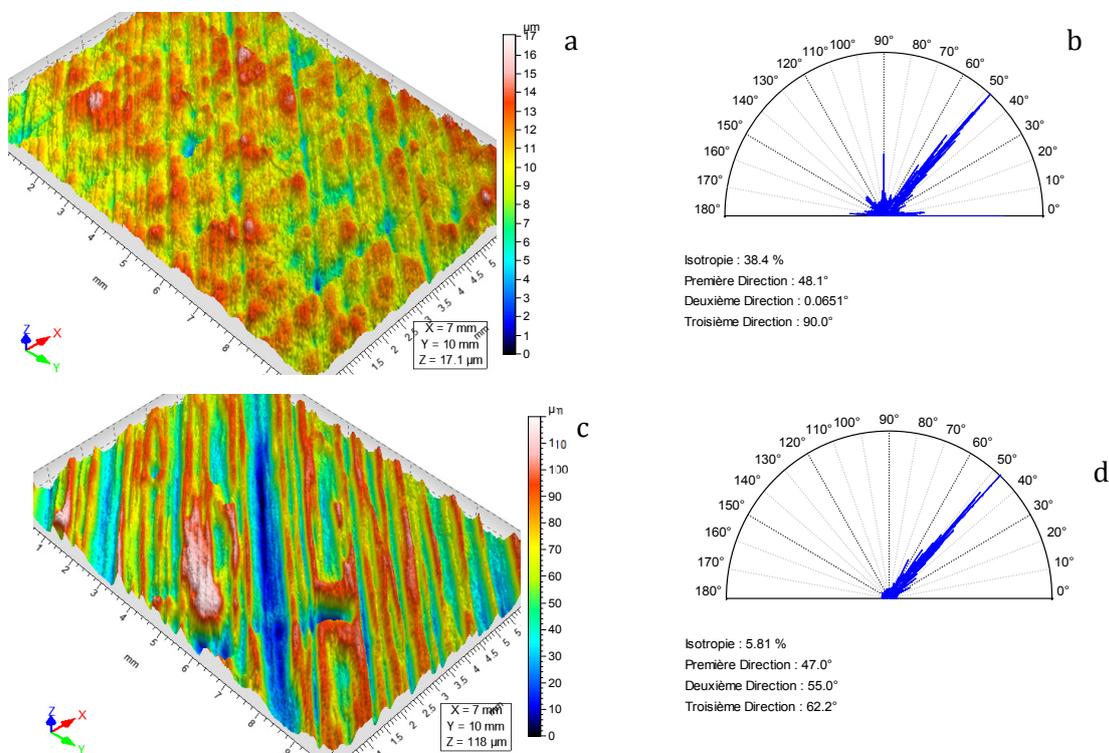


Figure II. 22. Topographies 3D de surface et graphes polaires montrant les directions de texturation de surface du PEEK APC-2: (a, c) non traitée, (b, d) traitée pendant 5 secondes, en utilisant des particules de taille moyenne de 50μm.

**Remarque importante :** Dans le cas du PEEK quasi-isotrope, la taille des zones mesurées par l'interféromètre optique a été augmentée par rapport à celle utilisée dans le cas des matériaux injectés, afin d'avoir une vision topographique globale de la surface après modification de surface par traitement (cf. Figure II. 22).

#### II.2.2.2.4. Définition des paramètres de rugosité usuels

Dans la métrologie morphologique des surfaces, deux types de catégorie de paramètres existent :

- paramètres calculés à partir de topographie 3D tri-directionnelle qui sont symbolisés par la lettre ( $S_i$ ) en majuscule suivie d'un indice en minuscule (i) correspondant au paramètre calculé.
- paramètres calculés à partir de profils 2D bidimensionnelle qui sont symbolisés par la lettre ( $R_i$ ) en majuscule suivie d'un indice en minuscule (i) correspondant au paramètre calculé.

Les paramètres morphologiques habituellement utilisés dans la majorité des applications sont appelés des paramètres d'amplitude. Ils sont définis dans la norme ISO-25178 :2010 pour les surfaces et ISO 4287 :1997 pour les profils. Ci-dessous les définitions de quelques-uns de ces paramètres :

- L'écart moyen arithmétique du profil ( $R_a$ ) (cf. Figure II. 22) ou de la surface ( $S_a$ ) de rugosité (moment d'ordre 1) définis par :

$$S_a = \frac{1}{L_1 L_2} \int_0^{L_1} \int_0^{L_2} |Z(x, y) - \bar{Z}| dx dy \quad \text{Eq.II. 1}$$

$$R_a = \frac{1}{l_1} \int_0^{l_1} |Z(x) - \bar{Z}| dx \quad \text{Eq.II. 2}$$

- La moyenne quadratique des écarts à la moyenne, ( $R_q$ , Figure II. 22) du profil et ( $S_q$ ) de la surface ; ces paramètres sont couramment notés (RMS : Root Mean Square (moment d'ordre 2)) et sont définis par :

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{L_1 L_2} \int_0^{L_1} \int_0^{L_2} (Z(x, y) - \bar{Z})^2 dx dy} \quad \text{Eq.II. 3}$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_1} \int_0^{l_1} (Z(x) - \bar{Z})^2 dx} \quad \text{Eq.II. 4}$$

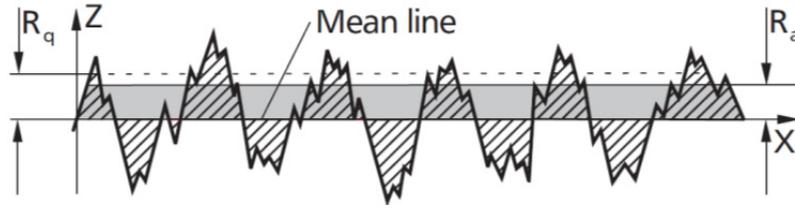


Figure II. 23. Représentation de quelques paramètres usuels sur un profil.

- La hauteur maximale de la surface, du plus haut point à la plus profonde vallée ( $S_z$ ) ou hauteur maximale du profil ( $R_z$ ). Le ( $S_z$ ) défini dans la norme internationale ISO 25178-2 :2010 a remplacé le ( $S_t$ ) qui est enlevé de cette norme. Le ( $R_z$ ) est défini dans la norme ISO 4287 à ne pas confondre avec le ( $R_t$ ) qui existe toujours et est défini par la hauteur totale du profil.

Les paramètres ( $R_a$  et  $R_q$ ) donnent une information sur l'amplitude moyenne des aspérités mais ne sont pas suffisants pour caractériser morphologiquement et aux échelles d'intérêt la topographie de surface. Deux paramètres statistiques déterminés par les moments d'ordres 3 et 4, peuvent donner des informations complémentaires sur l'état de surface :

- Le facteur d'asymétrie du profil ou de la surface (Skewness) (moment d'ordre 3)

$$S_{sk} = \frac{1}{L_1 L_2 S_q^3} \int_0^{L_1} \int_0^{L_2} (Z(x, y) - \bar{Z})^3 dx dy \quad \text{Eq.II. 5}$$

$$R_{sk} = \frac{1}{l_1 S_q^3} \int_0^{l_1} (Z(x, y) - \bar{Z})^3 dx \quad \text{Eq.II. 6}$$

Lorsque le paramètre ( $R_{sk}$ ) est négatif, cela signifie que la distribution est décalée vers le haut. Lorsque le  $R_{sk}$  est positif, la distribution est décalée vers le bas. Si le ( $R_{sk}$ ) est proche de 0, la distribution est symétrique (cf. Figure II. 24).

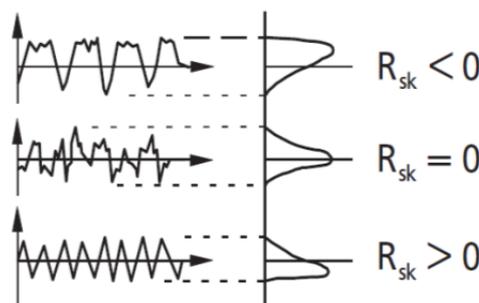


Figure II. 24. Distribution des pics et des vallées selon le paramètre Skewness.

- Le facteur d'aplatissement du profil ou de la surface (dit Kurtosis) (moment d'ordre 4)

$$S_{ku} = \frac{1}{L_1 L_2 S_q^4} \int_0^{L_1} \int_0^{L_2} (Z(x, y) - \bar{Z})^4 dx dy \quad \text{Eq.II. 7}$$

$$R_{ku} = \frac{1}{l_1 S_q^4} \int_0^{l_1} (Z(x, y) - \bar{Z})^4 dx \quad \text{Eq.II. 8}$$

Le paramètre ( $R_{ku}$ ) est un indicateur de la répartition de la matière autour du plan moyen. Une valeur supérieure à 3 traduit un bon étalement de la distribution de hauteur de la surface avec seulement quelques pics et vallées.

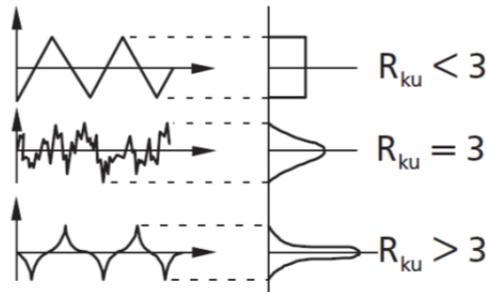


Figure II. 25. Schématisation des profils selon le paramètre Kurtosis.

- $L_1$ ,  $L_2$  et  $l_1$ , sont les nombres de points selon les axes (X, Y) pour la surface (3D) et selon l'axe (X) pour le profil (2D) respectivement,  $Z(X,Y)$  et  $Z(X)$  sont respectivement les hauteurs en (X,Y) pour chaque point de la surface et en (X) pour le profil et ( $\bar{Z}$ ) est la moyenne des hauteurs du profil.

#### II.2.2.5. Autres paramètres

Les paramètres définis ci-dessus donnent des informations importantes concernant la morphologie de surface (amplitude, distribution statistique des hauteurs). Cependant, la métrologie micro-dimensionnelle des surfaces ouvre accès à un très grand nombre de paramètres permettant une description plus approfondie de la morphologie de surface, que ce soit en 2D ou 3D. En particulier, dans le cas de l'évaluation tridimensionnelle, ces paramètres sont répertoriés en quatre catégories (cf. Annexe I).

- Paramètres d'amplitude (quelques-uns sont définis ci-dessus)
- Paramètres spatiaux
- Paramètres hybrides
- Paramètre fonctionnels

Tous ces paramètres ont été calculés en fonction des conditions de traitement, temps de projection de 5 secondes à 45 secondes et les tailles moyennes des particules (50, 110 et 250 $\mu$ m) pour mettre en évidence des corrélations avec le comportement au mouillage et la résistance des assemblages par collage.

Dans la suite de ce chapitre, seuls les paramètres les plus caractéristiques de l'analyse topographique des surfaces seront utilisés. Deux approches ont été considérées : la première est basée sur les paramètres de rugosité 3D et la deuxième sur les paramètres de rugosité 2D.

### **II.3. Applications des paramètres morphologiques à l'analyse des surfaces vis-à-vis des conditions de traitement**

Traditionnellement, dans le cas des études de l'érosion d'un substrat par l'effet de projection de particules, les modifications de surface sont exprimées en taux d'érosion (massique ou volumique). Dans ce travail, ces modifications sont exprimées en termes de paramètres de rugosité de surface, en s'intéressant plus particulièrement aux variations morphologiques de la surface afin d'associer ces paramètres au comportement au mouillage, puis au collage dans l'optique d'optimisation de ce dernier.

#### **II.3.1. Matériaux à base de PEEK 90G et 450G**

##### **II.3.1.1. Analyse des surfaces en 3 dimensions**

###### *II.3.1.1.1. Evolution de l'amplitude de surface*

Parmi tous les paramètres normalisés définissant l'amplitude de surface, n'importe quel paramètre peut être choisi du fait de la corrélation entre eux et leur tendance étant similaires. Les paramètres les plus pertinents et classiquement utilisés, comme nous l'avons rappelé ci-dessus, sont ( $S_a$ ,  $S_q$  et  $S_z$ ) ; ces paramètres donnent une information sur l'état de rugosité des surfaces, de par la hauteur des pics et la profondeur des vallées et donc le « niveau de rugosité » de surface. Le ( $S_z$ ) étant défini comme étant la hauteur maximale de la surface, du plus haut point à la plus profonde vallée, ce paramètre est très sensible aux pics et aux creux singuliers qui ne sont pas représentatifs de la globalité de la surface. Par conséquent, l'évaluation de données en ( $S_z$ ) pour décrire la morphologie et la fonctionnalité de la surface peut être perturbée par la singularité morphologique. Les paramètres ( $S_a$ ) et ( $S_q$ ) sont sensibles à la taille de la surface d'échantillonnage de mesure ( $0.8 \times 0.8 \text{ mm}^2$ ) et aux conditions de filtrage (filtre Gaussien), mais insensibles à l'intervalle d'échantillonnage ( $3.67 \text{ }\mu\text{m}$ ). Le ( $S_q$ ) considéré comme un moment centré d'ordre 2 est donc plus sensible aux valeurs extrêmes que le ( $S_a$ ), moment centré d'ordre 1 (Stout 1993). Par conséquent, le ( $S_a$ ) a été choisi pour décrire les amplitudes de surface.

L'évolution du paramètre ( $S_a \text{ }\mu\text{m}$ ) en fonction du temps de traitement et la taille moyenne des particules est représentée sur la Figure II. 26 pour les matériaux injectés par la société Victrex® : le PEEK amorphe et les matrices pures PEEK 90G et PEEK 450G (a), les composites renforcés à 30% en masse en fibres de carbone PEEK 90CA30 et PEEK 450CA30 (b), les

composites renforcés à 30% en masse en fibres de verre PEEK 90GL30 et PEEK 450GL30 (c) et enfin le composite renforcé à 40% en masse de fibres de carbone à haut module PEEK 90HMF40 (d).

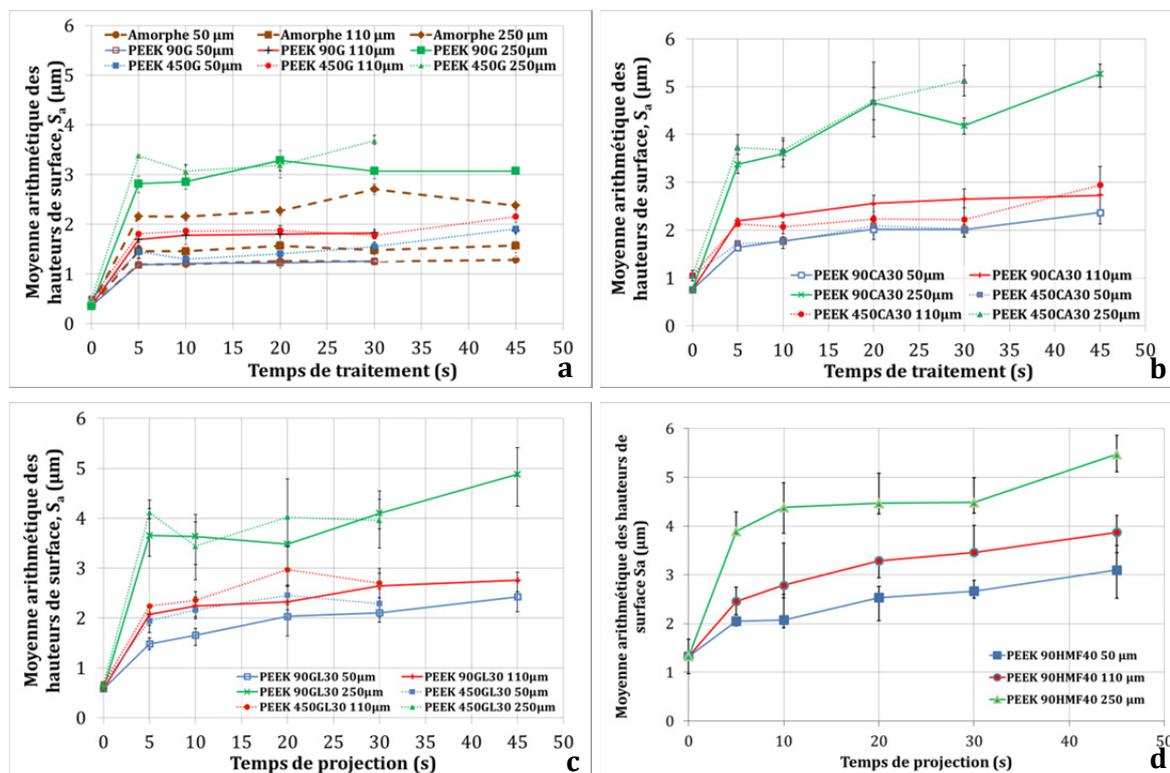


Figure II. 26. Evolution du  $S_a$  ( $\mu\text{m}$ ) en fonction du temps et la taille moyenne des particules pour (a) les matrices pures PEEK 90G et PEEK 450G et le PEEK amorphe, (b) PEEK 90CA30 et PEEK 450CA30, (c) PEEK 90GL30 et PEEK 450GL30 et (d) PEEK 90HMF40.

Les résultats montrent que le paramètre  $S_a$  (niveau de rugosité) augmente considérablement juste après quelques secondes de traitement jusqu'à atteindre une certaine stabilité en fonction du temps de projection de particules. Ce phénomène s'observe pour tous les matériaux ainsi que toutes les tailles moyennes des particules utilisées.

En outre, la Figure II. 27 qui résume l'évolution du ( $S_a$ ), pour tous les matériaux étudiés, en fonction de la granulométrie moyenne des particules ( $t=5\text{ s}$ ) met en évidence un accroissement des amplitudes morphologiques de surface associé à l'augmentation de la taille des particules.

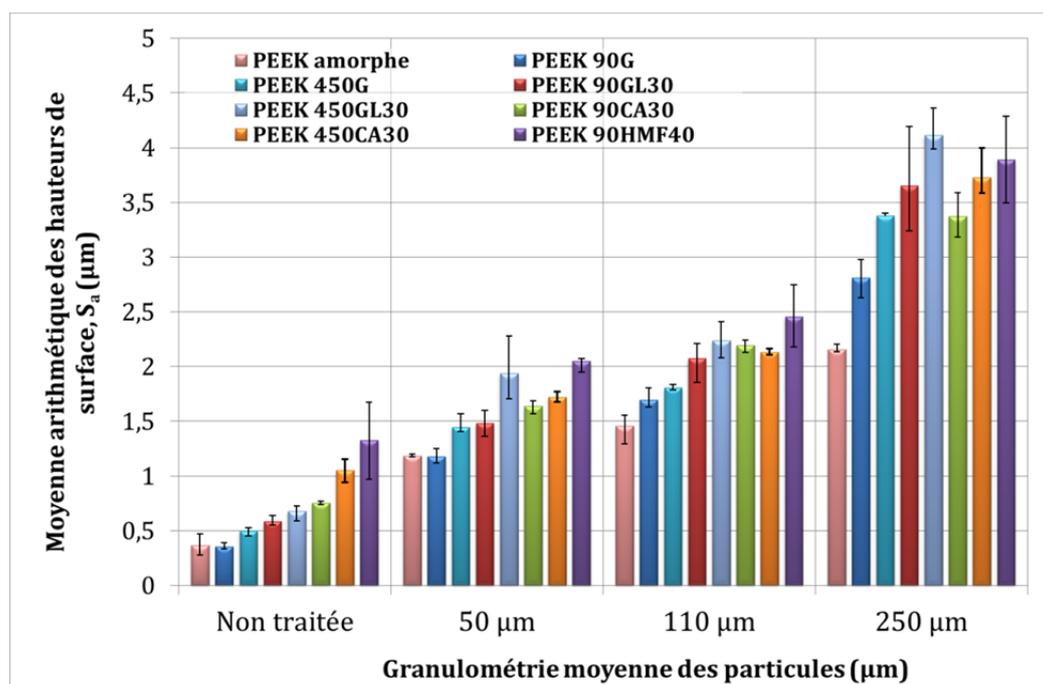


Figure II. 27. Evolution du  $S_a$  ( $\mu\text{m}$ ) en fonction de la taille moyenne des particules. Durée de traitement 5 secondes.

L'évolution du ( $S_a$ ) en fonction du temps de traitement et la granulométrie moyenne des particules donne des informations sur les mécanismes d'endommagements et les changements morphologiques de la surface. Les analyses par MEB des surfaces du PEEK 90G après projection de particules sous incidence normale pour deux temps de projections (5s et 45s) et deux granulométries sont données sur la Figure II. 28. Ces surfaces mettent en évidence que le dommage dû à l'impact répété de particules à grande vitesse est essentiellement dominé par la déformation plastique, dissipant une partie de l'énergie cinétique, associée avec quelques microfissures. Ces deux mécanismes (Figure II. 29), se déroulent quasiment quasi-simultanément et sont interconnectés. Ce résultat est semblable à celui observé par Suresh et al. (2009) sur du PEEK sollicité sous une incidence normale comme dans notre cas. L'utilisation de particules de plus grande taille conduit à un taux de déformation plastique plus important (observation de craquelures) et à des empreintes plus profondes et ainsi à des niveaux de rugosité plus élevés ce qui est cohérent avec l'analyse morphologique des surfaces. En outre, la Figure II. 21, met en évidence l'isotropie de texture générée par le traitement (paragraphe II.3.2). En effet, le flux de particules sous incidence normale étant aléatoire la matrice est sollicitée dans toutes les directions.

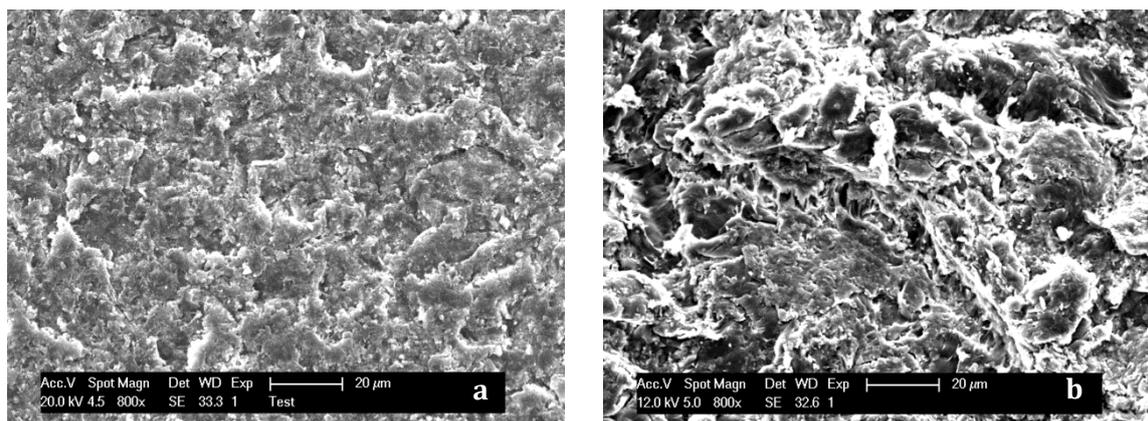


Figure II. 28. Micrographies MEB montrant l'état de surface après traitement par sablage PEEK 90G, temps de projection 5 secondes et granulométrie moyenne des particules de 50µm (a) ; temps de projection 45 secondes et granulométrie moyenne des particules de 250µm (a)

L'état stationnaire observé après quelques secondes de traitement peut s'expliquer en considérant la Figure II. 28b. Les premières particules percutant la surface initiale quasi-lisse créent les premiers ensembles pics-creux et l'action répétée des particules suivantes les déforment à leur tour avec éventuellement arrachement de matière et ainsi de suite d'où une stabilité des hauteurs de surface avec le temps de traitement.

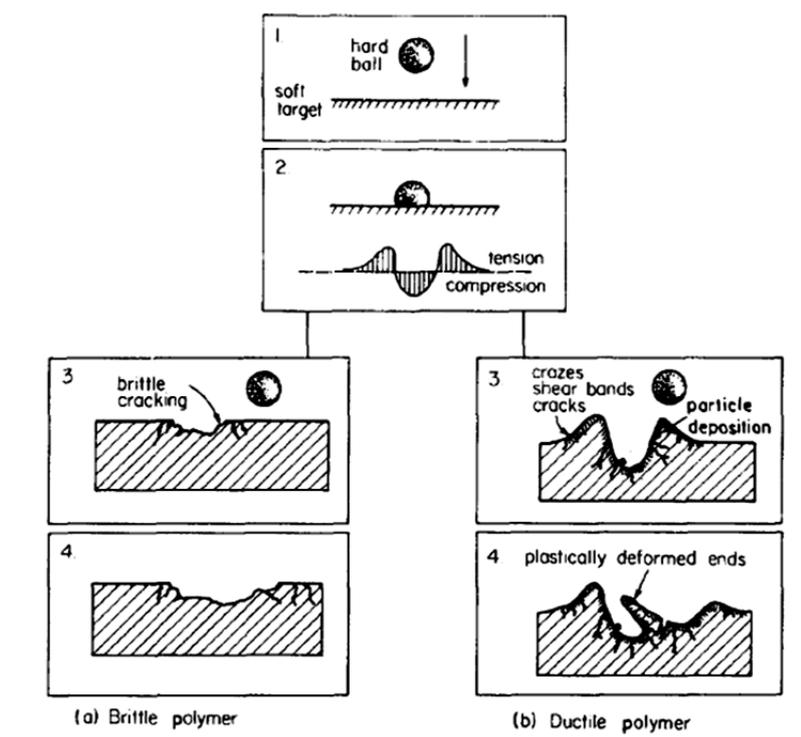


Figure II. 29. Représentation schématique de la séquence d'endommagement dans le cas de chocs répétés sur des cibles fragile (a) ou ductile (b) (Friedrich 1987).

L'analyse morphologique en termes de niveau de rugosité ( $S_a$ ) montre que les composites renforcés par des fibres de carbone et de verre ont un niveau de rugosité plus élevé que les

matrices pures (cf. Figure II. 27). Dans le cas des matrices pures la déformation viscoplastique est un des mécanismes prépondérants (essais de sclérométrie chapitre I). En revanche, dans le cas des composites, les fibres jouent le rôle d'obstacles et un écoulement de la matrice sur les fibres est observé (Figure II. 30 et 31). Ce phénomène a été observé sur les composites dans le chapitre précédent lors des essais de rayage (« faciès avec écailles de poisson »). Ceci conduit à une augmentation des amplitudes de surface et ainsi du niveau de rugosité de la surface.

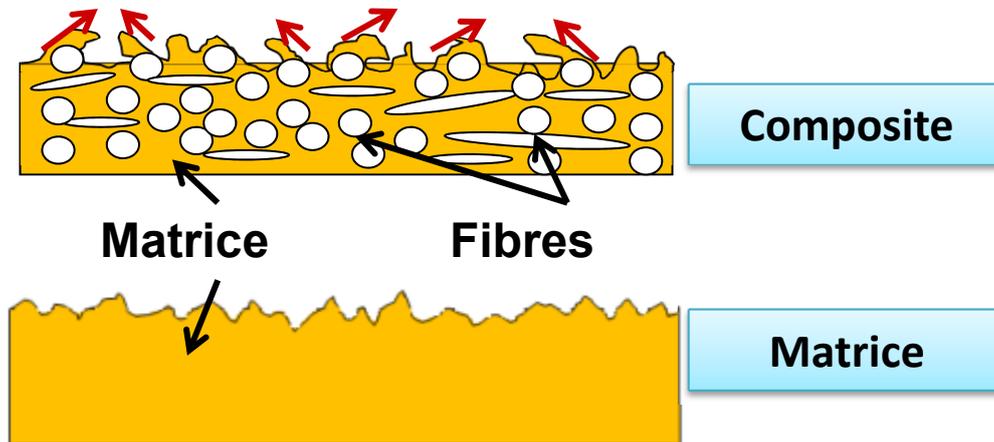


Figure II. 30. Abrasion au cours du traitement par sablage. Echelle non respectée.

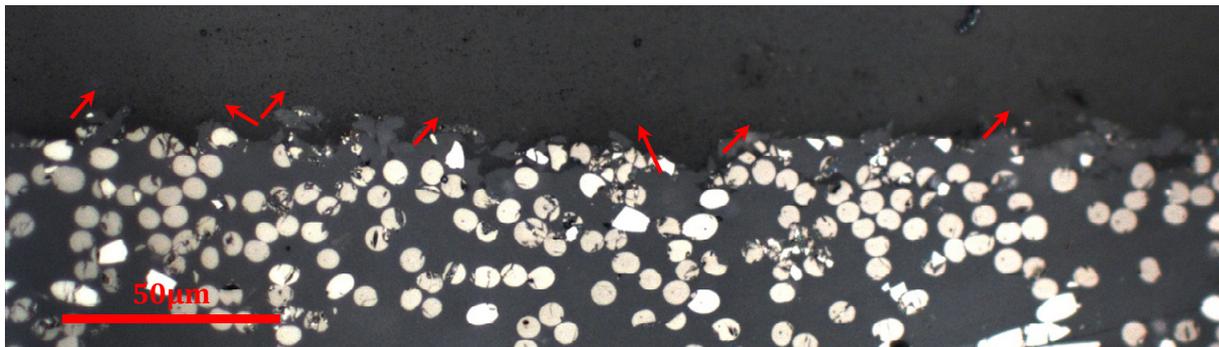


Figure II. 31. Micrographie optique montrant une coupe du composite PEEK 90HMF40.

Dans les mêmes conditions de traitement et de taux de renfort massique, les composites renforcés par des fibres de verre (GFRP) se caractérisent par un niveau de rugosité plus élevé que les composites renforcés par des fibres de carbone (cf. Figure II. 27). Ce résultat est probablement dû au taux volumique plus faible dans le cas des fibres de verre que dans le cas des composites renforcés par des fibres de carbone (CFRP) du fait de la différence de masse volumique entre les deux types de fibres ( $\rho_v/\rho_c \sim 1.4$ ). La mobilité moléculaire inter fibre est donc réduite dans le cas des CFRP et par conséquent l'amplitude de la déformation plastique de la matrice et le soulèvement sur les fibres sont plus limités. La Figure II. 32 montre des micrographies obtenues par MEB des surfaces des composites traités pendant 45 secondes avec des particules de 250  $\mu\text{m}$  : a) PEEK 90CA30 et b) PEEK 90GL30 illustrant ce phénomène. D'autres mécanismes interviennent aussi dans le cas des matériaux composites, tels que la

fissuration et la rupture des fibres fragiles (verre ou carbone) associées au fléchissement des fibres et l'enlèvement des fibres par rupture à l'interface fibre/ matrice.

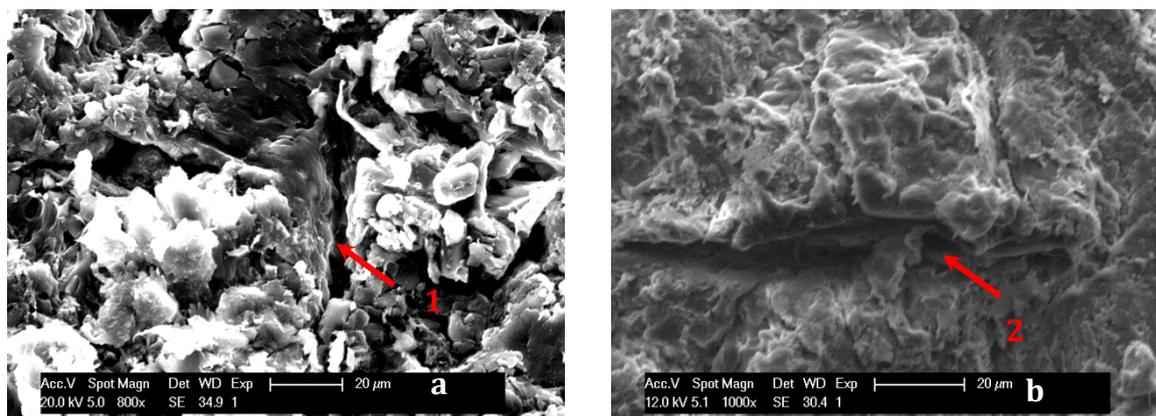


Figure II. 32. Micrographies obtenues par MEB des surfaces des composites traités pendant 45 secondes en utilisant une granulométrie moyenne de 250μm. a)PEEK 90CA30 et b) PEEK 90GL30.

L'évolution du paramètre ( $S_a$ ) en fonction des conditions de traitement donne plusieurs informations sur les mécanismes de changement d'état de surface. Cependant, ce paramètre seul n'est pas suffisant pour donner une description satisfaisante de la morphologie de surface. En effet, dans certain cas il est possible que des surfaces se caractérisent par un ( $S_a$ ) équivalent ou similaire (cf. Figure II. 33), en revanche, elles peuvent montrer une distribution des pics et des vallées différente avec une relation différente entre les paramètres d'amplitudes et les pics-craux (Thomas and Chariten 1981; Patel 2010; Whitehouse 2002). Par conséquent, l'évolution des autres paramètres de rugosité (morphologie) en fonction des conditions de traitement par sablage a été étudiée.

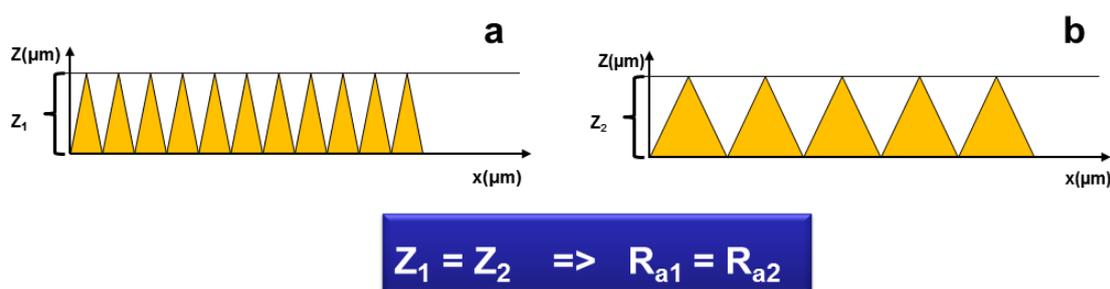


Figure II. 33. Comparaison schématique entre deux profils se caractérisant par un paramètre similaire d'amplitude mais une morphologie différente.

### II.3.1.1.2. Evolution des paramètres morphologiques spatiaux

L'un des paramètres hybrides calculés à partir des topographies 3D, qui peut décrire la morphologie de surface est la densité des sommets ( $S_{ds}$ ). Le  $S_{ds}$  est un paramètre hybride défini

dans la norme européenne EUR 15178N (Stout et. al. 1993). Ce dernier est défini par l'équation suivante :

$$S_{ds} = \frac{\text{Nombre de sommets}}{\text{Aire de mesure}} \quad \text{Eq.II. 9}$$

où, un pic est défini comme étant un sommet s'il est plus grand que ses huit pics voisins (Stout 1993).

Le paramètre ( $S_{ds}$ ) peut être remplacé par le paramètre ( $S_{pd}$ ), correspondant à la densité de pics définie dans la norme ISO 25178-2. Le calcul du ( $S_{pd}$ ) est identique au ( $S_{ds}$ ) sauf que dans le cas du ( $S_{pd}$ ) une segmentation est nécessaire et sa valeur est dépendante d'un seuil correspondant à un certain pourcentage du ( $S_z$ ) défini au préalable (ce qui est appelé « Wolf pruning ») ; en changeant le seuil la valeur du ( $S_{pd}$ ) peut être complètement différente. C'est la raison pour laquelle, le ( $S_{ds}$ ) a été choisi. Il prend en compte tous les pics présents en surface avec un « Wolf pruning » de 0%, et une discrétisation par la hauteur des pics où un pic est considéré comme sommet s'il est plus haut que ses huit pics voisins ; ainsi tous les sommets pris en compte sont significatifs.

L'évolution du ( $S_{ds}$ ) en fonction du temps de projection est montrée sur la Figure II. 34. La densité des sommets diminue juste après 5 secondes de traitement, jusqu'à atteindre une stabilité. Ce phénomène est observé pour tous les matériaux et toutes les granulométries moyennes des particules. En outre, le ( $S_{ds}$ ) est un paramètre assez discriminant concernant la morphologie de surface entre les deux matrices PEEK étudiées (PEEK 90G et PEEK 450G). La matrice pure PEEK 90G et ses composites présentent un niveau plus élevé en densité de sommets que les matériaux à base de PEEK 450G (cf. Figure II. 36). Cette constatation peut aussi être illustrée par l'analyse MEB sur ces deux polymères (Figure II. 35).

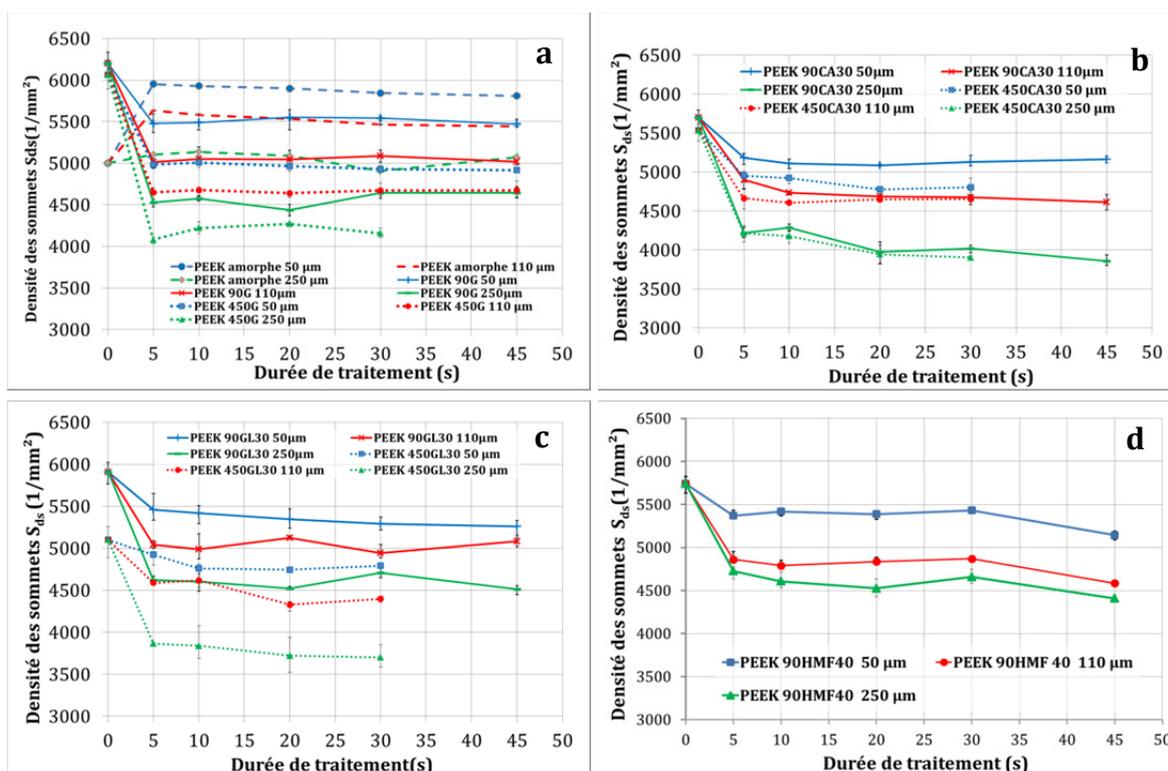


Figure II. 34. Evolution du  $S_{ds}$  (1/mm<sup>2</sup>) en fonction du temps et la taille moyenne des particules pour (a) les matrices pures PEEK amorphe, PEEK 90G et PEEK 450G, (b) PEEK 90CA30 et PEEK 450CA30, (c) PEEK 90GL30 et PEEK 450GL30 et (d) PEEK 90HMF40.

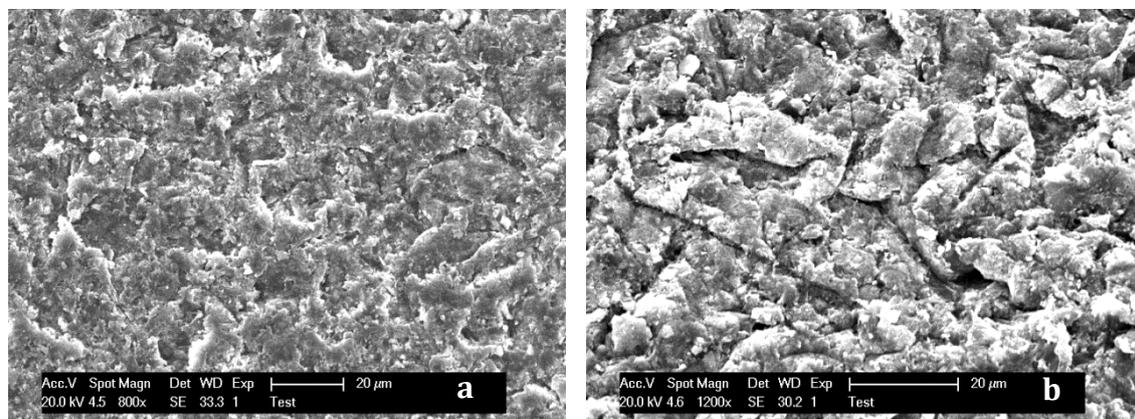


Figure II. 35. Micrographies obtenues par MEB des surfaces ; a) PEEK 90G et b) PEEK 450G, après traitement durant 5 secondes et en utilisant les particules à 50 μm de granulométrie moyenne.

Comme le montre la Figure II. 35, la surface traitée du PEEK 450G présente un aspect beaucoup plus tourmenté que celui du PEEK 90G sollicité dans les mêmes conditions (5 secondes et en utilisant les particules à 50 μm). Un tel faciès a déjà été observé sur le PEEK par certains auteurs (Walley 1987 ; Harsha 2003) soumis à des projections de particules de sable de silice anguleuses.

La comparaison de l'évolution de la densité des sommets en fonction de la taille moyenne des particules pour une durée de traitement fixe de tous les matériaux étudiés (Figure II. 36) montre

que l'utilisation de particules de grandes tailles conduit à une diminution de la densité des sommets. Ce phénomène peut s'expliquer par l'effet de l'interaction particules matière, les impacts des particules de grande taille engendrent de plus grandes déformations et par conséquent les distances entre les pics sont plus importantes ce qui diminue la densité des sommets. Une comparaison entre deux surfaces de PEEK 90G traité durant 5 secondes avec des granulométries moyennes différentes (Figure II. 37) illustre ce point.

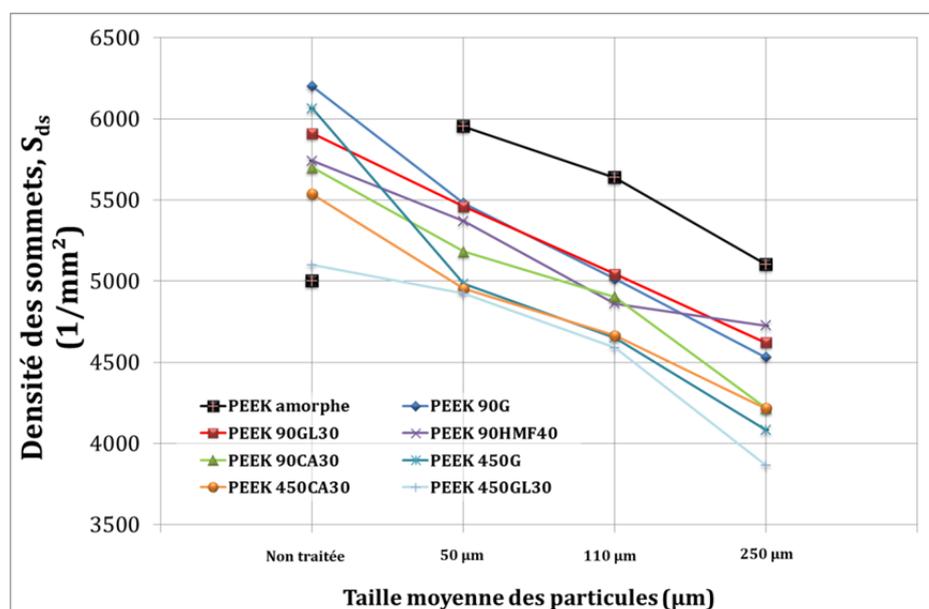


Figure II. 36. Evolution du  $S_{ds}$  ( $1/mm^2$ ) en fonction de la taille moyenne des particules. Durée de traitement 5 secondes.

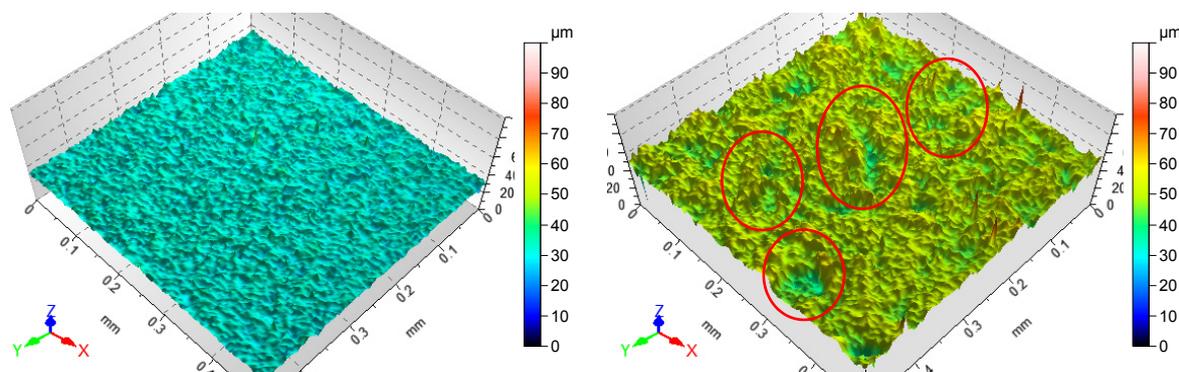


Figure II. 37. Topographies 3D de surfaces traitées de PEEK 90G durant 5 secondes avec des particules à granulométries moyennes différentes : a)  $50\mu m$  et b)  $250\mu m$ . Les cercles rouges montrent les impacts de particules de grandes tailles. a)  $S_a = 1.26 \mu m$   $S_{ds} = 5758 1/mm^2$  et b)  $S_a = 2.99 \mu m$   $S_{ds} = 4746 1/mm^2$ .

### II.3.1.1.3. Evolution des paramètres hybrides

Un des paramètres hybrides calculés à partir des topographies 3D décrivant une morphologie spécifique des surfaces a été choisi. Ce paramètre est la courbure moyenne des sommets ( $S_{sc}$ ) et est défini dans la norme EUR 15178N (Stout 1993). La courbure moyenne des sommets n'est calculée que sur les sommets obtenus par le paramètre ( $S_{ds}$ ).

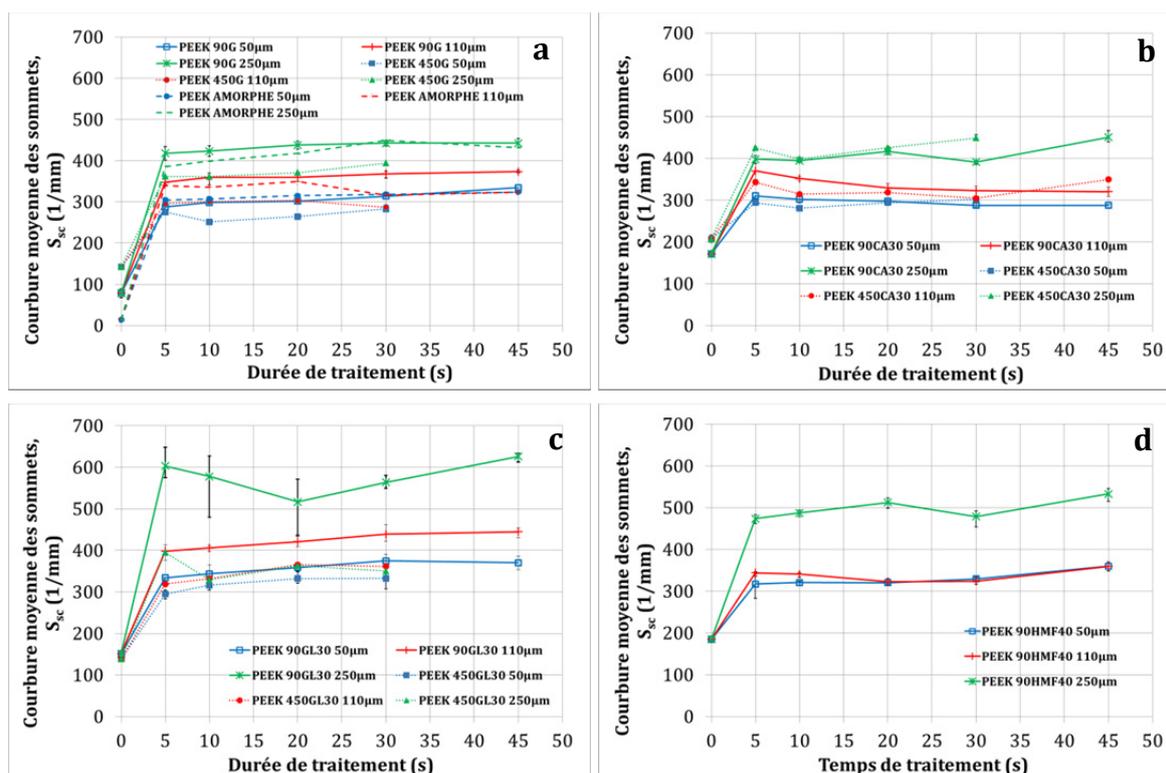


Figure II. 38. Evolution de la courbure moyenne des sommets ( $S_{sc}$ ) en fonction du temps et de la taille moyenne des particules pour (a) les matrices pures PEEK amorphe, PEEK 90G et PEEK 450G, (b) PEEK 90CA30 et PEEK 450CA30, (c) PEEK 90GL30 et PEEK 450GL30 et (d) PEEK 90HMF40.

La courbure moyenne des sommets est représentée comme suit :

$$S_{sc} = \frac{1}{N} \sum_1^N \int_{Sommet\_y} \int_{Sommet\_x} \left[ \left( \frac{\partial^2 Z(x, y)}{\partial^2 x} \right) + \left( \frac{\partial^2 Z(x, y)}{\partial^2 y} \right) \right] dx dy \quad Eq.II. 10$$

Pour ce paramètre aussi, les résultats montrent une stabilité juste après 5 secondes de traitement. La courbure moyenne des sommets pour tous les matériaux étudiés augmente après application du traitement jusqu'à atteindre un plateau comme le montre la Figure II. 39.

La Figure II. 39 donne une comparaison de l'évolution du ( $S_{sc}$ ) pour tous les matériaux étudiés en fonction de la taille moyenne des particules. Cette figure montre qu'un accroissement de la taille moyenne des particules conduit à une augmentation de la courbure moyenne des sommets, donc à des pics de plus en plus pointus. En règle générale, les résultats montrent que pour une même condition de sablage le paramètre ( $S_{sc}$ ) est quasiment équivalent pour tous les matériaux à l'échelle d'intérêt. Néanmoins, les petites variations observées entre les matériaux confirment les mécanismes d'interactions particules - matière discutés précédemment. D'après la Figure II. 39, les matériaux à base de PEEK 90G (résine et composites) se caractérisent par une courbure moyenne des sommets plus grande que dans le cas des matériaux à base de PEEK 450G (résine et composites) dans les mêmes conditions de traitement et de configurations (même nature et taux de fibres).

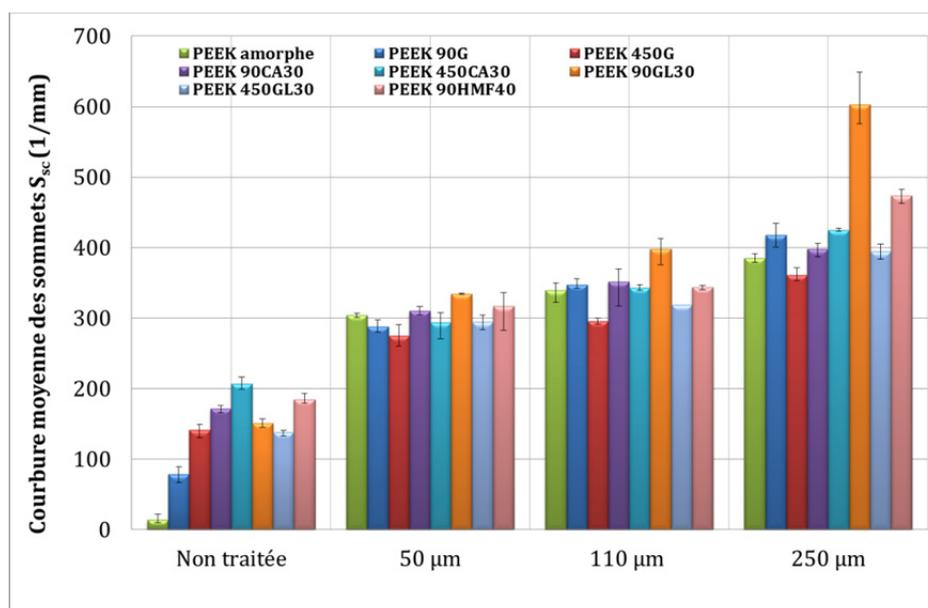


Figure II. 39. Evolution du  $S_{sc}$  (1/mm) en fonction de la taille moyenne des particules. Durée de traitement 5 secondes.

### II.3.1.2. Analyse des surfaces en 2 dimensions

Dans le cas de l'analyse morphologique de surface en 2D les paramètres de rugosité sont calculés à partir des profils extraits des surfaces en 3 dimensions comme expliqué précédemment.

#### II.3.1.2.1. Analyse de l'amplitude des profils

L'amplitude de surface en 2D peut être évaluée par le paramètre ( $R_a$ ) moyenne arithmétique des hauteurs de profil (défini par l'équation Eq.II.2). Ce paramètre est analogue au ( $S_a$ ) et il présente une évolution similaire que le ( $S_a$ ) dans les mêmes conditions de traitement due au caractère isotrope de la morphologie des surfaces générées par le traitement par sablage. Ce résultat est illustré sur la Figure II. 40 qui donne un exemple de corrélation entre les paramètres ( $R_a$  et  $S_a$ ) pour une même durée de traitement et de granulométrie moyenne pour l'ensemble des matériaux à base de PEEK 90G.

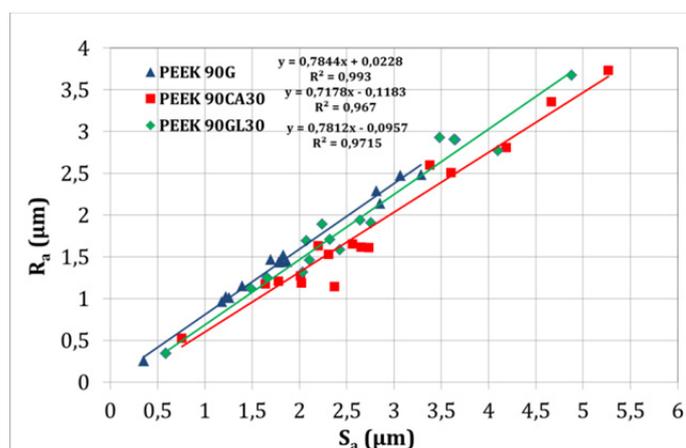


Figure II. 40. Exemple de corrélation entre les deux paramètres ( $R_a$ ) et ( $S_a$ ) dans les mêmes conditions de traitement pour PEEK 90G, PEEK 90CA30 et PEEK 90GL30.

### II.3.1.2.2. Evolution des paramètres statistique Skewness et Kurtosis

Les deux paramètres Skewness ( $R_{sk}$ ) et Kurtosis ( $R_{ku}$ ) permettent de donner des informations qualitatives concernant la distribution de hauteur du profil.

Le paramètre ( $R_{sk}$ ) représente le degré d'asymétrie des hauteurs de profil par rapport à la ligne moyenne. Si ( $R_{sk} > 0$ ) le profil présente une prépondérance de pics, en revanche, si ( $R_{sk} < 0$ ) le profil présente plus de vallées que de pics. L'évolution du paramètre ( $R_{sk}$ ) des résines PEEK 90G et PEEK 450G et leurs composites est donnée (Figure II. 41) en fonction de la durée de traitement et de la granulométrie moyenne des particules.

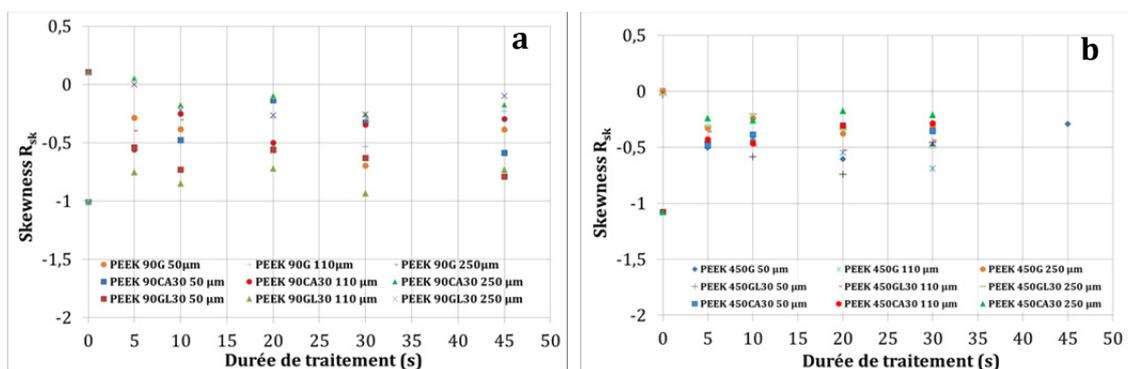


Figure II. 41. Evolution du Skewness en fonction des conditions du traitement. a) PEEK 90G et ses composites et b) PEEK 450G et ses composites.

Les résultats montrent qu'après application du traitement et quelles que soient les conditions de traitement (en termes de durée et granulométrie) la valeur du Skewness est négative pour tous les matériaux étudiés. Par conséquent, les surfaces générées par sablage se caractérisent par plus de vallées étroites que de pics, ce qui corrobore avec les mécanismes d'érosion intervenant lors du procédé par sablage sur les matériaux à base de PEEK évoqués précédemment. Les impacts des particules et la déformation plastique créent des empreintes sur la surface qui peuvent être considérées comme étant des vallées.

Le paramètre ( $R_{ku}$ ) décrit la forme de la courbe de distribution normale des pics. Lorsqu'il est inférieur à 3 la distribution est plutôt aplatie, en revanche quand il est supérieur à 3 la distribution des pics est pointue. L'évolution du paramètre ( $R_{ku}$ ) des résines PEEK 90G et PEEK 450G et leurs composites en fonction de la durée de traitement et la granulométrie moyenne des particules est montrée *Figure I. 42*.

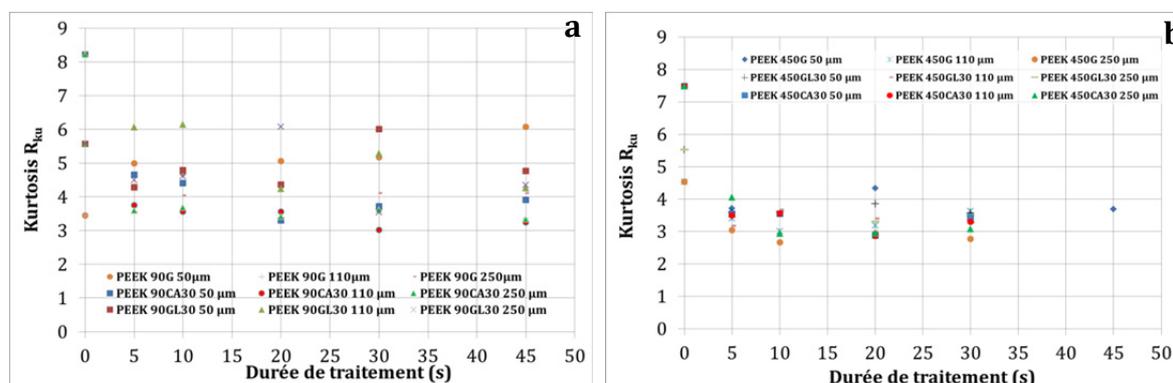


Figure II. 42. Evolution du Kurtosis on fonction des conditions du traitement. a) PEEK 90G et ses composites et b) PEEK 450G et ses composites.

Les résultats montrent que les valeurs du Kurtosis sont supérieures à 3 dans tous les cas.

La combinaison des paramètres d'amplitudes et les paramètres ( $R_{sk}$ ) et ( $R_{ku}$ ) permettent de mieux décrire la morphologie de surface, en ayant une information sur les hauteurs et la distribution des hauteurs. Cependant, le ( $R_{sk}$ ) et le ( $R_{ku}$ ) sont sensibles à la présence de pics ou de creux isolés non significatifs par rapport à la surface globale, ce qui peut conduire à une interprétation erronée de la morphologie de surface en utilisant ces deux paramètres.

### II.3.1.2.3. Motifs de rugosité

Parmi les centaines de paramètres calculés à partir des profils de rugosité (cf. Annexe I), il existe un paramètre qui permet de mieux décrire la morphologie de surface. Ce paramètre est la pente moyenne des motifs de rugosité ( $K_r$ ). La pente moyenne des motifs de rugosité est une combinaison entre un paramètre qui représente l'amplitude de surface ( $R$ ) et un autre qui représente la distance entre les pics ( $AR$ ). Le ( $K_r$ ) est définie par la relation suivante :

$$K_r = \frac{AR}{2R} \quad \text{Eq.II. 11}$$

Où,  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) est la moyenne arithmétique de la profondeur des motifs de rugosité ( $R_i$ ) et  $AR$  ( $\mu\text{m}$ ) est la moyenne des espacements entre les pics des motifs de rugosité ( $AR_i$ ) comme l'illustre la Figure II. 43. Ces deux paramètres sont définis dans la norme ISO 12085:1996. Le paramètre ( $K_r$ ) est défini dans la norme française E.05.015.

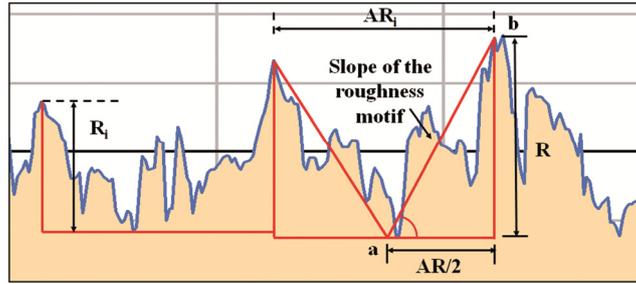


Figure II. 43. Pente moyenne des motifs d'un profil anamorphosé (PEEK 90CA30). Taille des particules 250 µm durée de traitement 45 secondes.

Toutefois, en prenant en compte la définition géométrique des motifs de rugosité, la pente moyenne des motifs de rugosité est définie par  $(1/K_r)$  comme le montre la (Figure II. 43 (pente de la ligne (ab)) :

$$\text{Apparent Slope}(ab) = \frac{R}{\frac{AR}{2}} = \frac{2R}{AR} = \frac{1}{K_r} \quad \text{Eq.II. 12}$$

Par conséquent, dans ce travail, la pente moyenne des motifs de rugosité est considérée comme  $(1/K_r)$ .

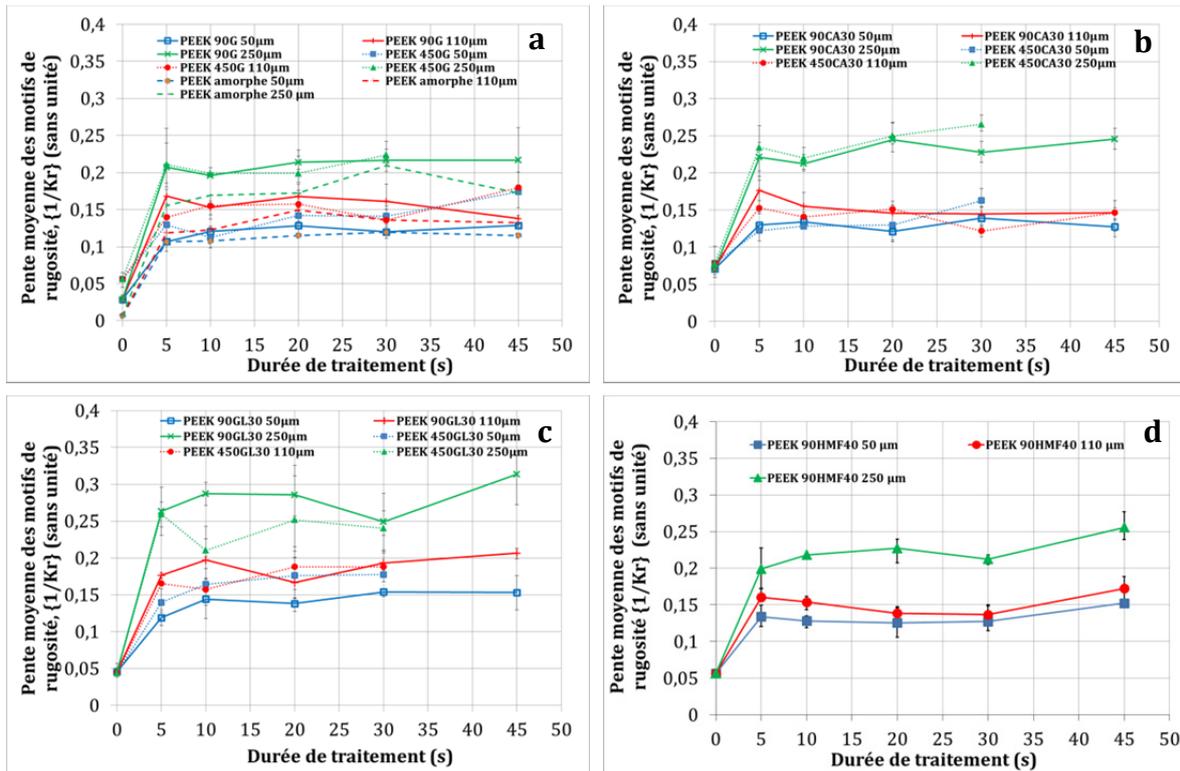


Figure II. 44. Evolution du  $(1/K_r)$  (sans unité) en fonction du temps et la taille moyenne des particules pour (a) les matrices pures PEEK amorphe, PEEK 90G et PEEK 450G, (b) PEEK 90CA30 et PEEK 450CA30, (c) PEEK 90GL30 et PEEK 450GL30 et (d) PEEK 90HMF40.

La Figure II. 44 montre l'évolution de la pente moyenne des motifs de rugosité en fonction du temps et la taille moyenne des particules pour : le PEEK amorphe et les matrices pures PEEK 90G et PEEK 450G (a), les composites PEEK 90CA30 et PEEK 450CA30 (b), les composites PEEK 90GL30 et PEEK 450GL30 (c) et enfin le composite PEEK 90HMF40 (d). Ces courbes montrent clairement que la pente moyenne des motifs de rugosité augmente après application du traitement de sablage jusqu'à atteindre une stabilité morphologique juste après quelques secondes. Cette tendance est similaire aux autres paramètres morphologiques étudiés. Par voie de conséquence, on peut confirmer que la structure et la morphologie de surface se stabilisent juste après quelques secondes de traitement quelle que soit la taille moyenne des particules utilisées pour les résines PEEK et leurs composites renforcés en fibres discontinues.

En fixant la durée de traitement, la Figure II. 44 montre que la taille moyenne des particules a un effet non négligeable sur la valeur de  $(1/K_r)$ . L'augmentation de la granulométrie moyenne des particules est associée à un accroissement de la pente des motifs de rugosité. Ce résultat est cohérent avec les analyses morphologiques de surface précédentes. En effet, il a été constaté que l'utilisation de particules de grande taille génère des empreintes larges et aussi profondes, de par l'augmentation du  $(S_a)$  et la diminution du  $(S_{ds})$ .

### II.3.2. PEEK APC2/AS4

L'étude de la texturation de surface du PEEK APC2/AS4 montre une anisotropie morphologique de surface complexe et multi-échelle dès l'état non traité (paragraphe II.2.2.2.3). Cette anisotropie est due à la méthode de fabrication des nappes pré-imprégnées à partir de mèches (cf. Figure II. 45.a) ce qui conduit à des zones à densité de fibres forte (mèches) et faible (zones inter-mèches) périodiquement réparties dans le pli supérieur du composite (Figure II. 45.b). Par conséquent, la comparaison morphologique d'état de surface entre ce matériau et les composites renforcés en fibres discontinues n'est pas envisageable.

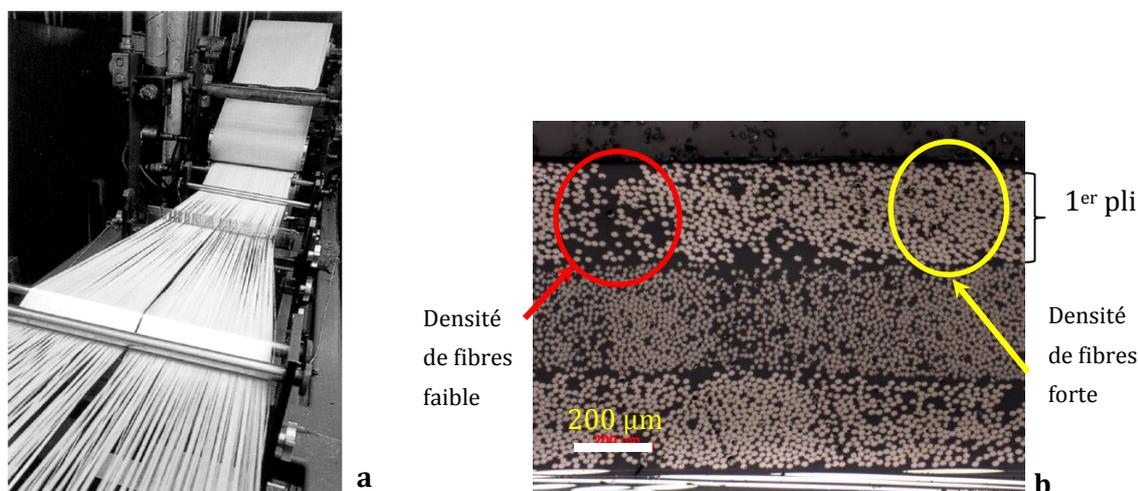


Figure II. 45. Fabrication de composites (Mazumdar, 2001)(a) ; Microscopie optique montrant le 1er pli du PEEK APC-2/AS4, et la distribution non uniforme des fibres (b).

Les mesures topographiques de surface de ce matériau ont été effectuées en respectant la méthodologie utilisée pour les matériaux précédents. Tous les paramètres morphologiques ont été calculés en fonction des conditions de traitement (durée de traitement et taille moyenne des particules). Une première approche par analyse visuelle des topographies obtenues par interférométrie optique confirme la complexité et le caractère multi-échelle de la morphologie surface que ce soit pour les surfaces traitées ou non traitées de la morphologie de surface (Figure II. 47). La Figure II. 47, par exemple, montre des topographies de surface du PEEK APC2/AS4, non traitée(a) et (b et c) traitée pendant 20 secondes en utilisant des particules de taille moyenne 50  $\mu\text{m}$  et 250  $\mu\text{m}$  respectivement.

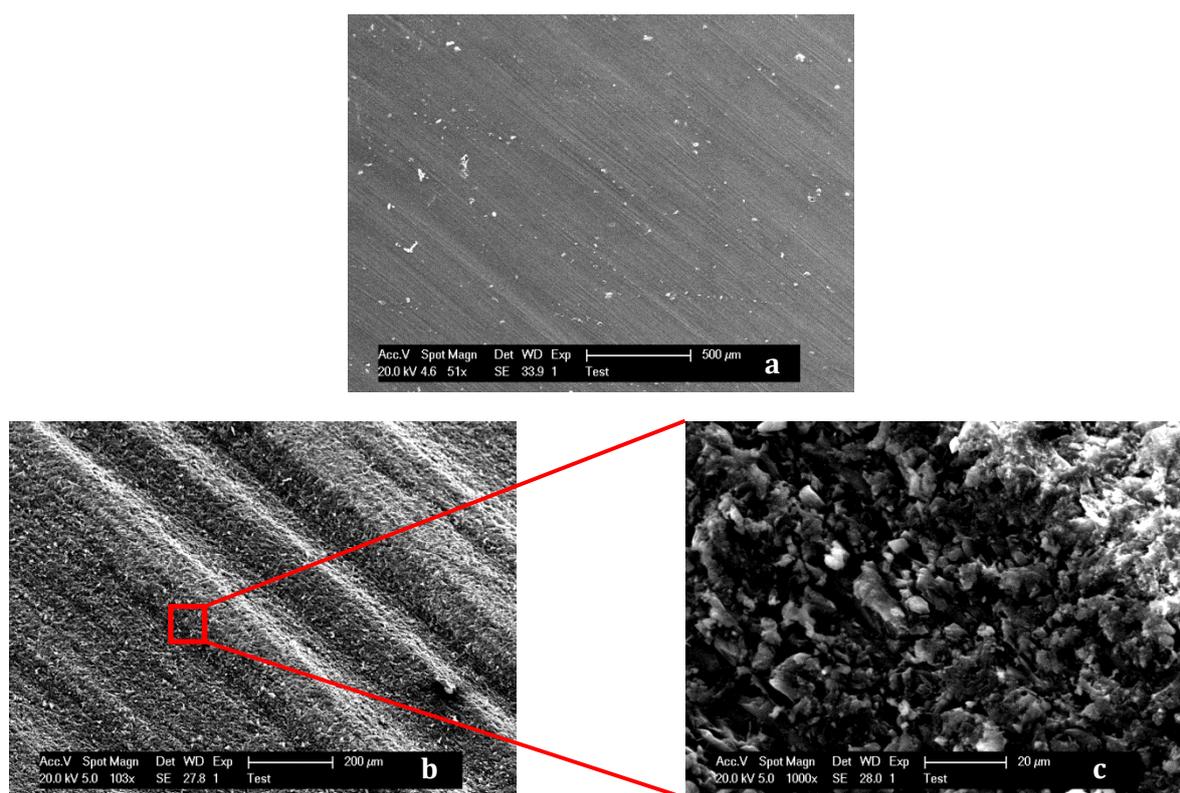


Figure II. 46. Micrographies obtenues par MEB montrant l'état de surface du PEEK APC2/AS4 : surface non traitée (a), surfaces traitée pendant 45 secondes avec des particules 50 $\mu\text{m}$  de taille moyenne (b et c).

Du point de vue fonctionnalisation de surface pour les applications phénoménologiques de ce projet de thèse (mouillabilité et résistance mécanique du collage), il est nécessaire de mener une approche d'évaluation morphologique de surface en séparant les deux échelles. La méthode la plus utilisée dans la métrologie des surfaces pour séparer la forme, l'ondulation et la microrugosité est le filtrage.

L'opération de filtrage consiste en la séparation topographique des composantes d'une surface. Ces composantes sont généralement caractérisées par une fréquence, désignées par les termes « rugosité » et « ondulation ». Le principe est de transformer la surface réelle suivant l'échelle de caractérisation souhaitée, par l'utilisation de filtres suivant l'information morphologique de la

zone ciblée : une surface d'ondulation ou une surface de micro-rugosité (Zahouani 1998, lee 1998). Les premiers filtres utilisés dans la métrologie de surface sont apparus pour l'analyse des profils en 2 dimensions tels que le filtrage gaussien. Récemment, ce filtre a été étendu au filtrage des surfaces en 3 dimensions, qui seront normalisés en 2013 sous la référence ISO 16610-61.

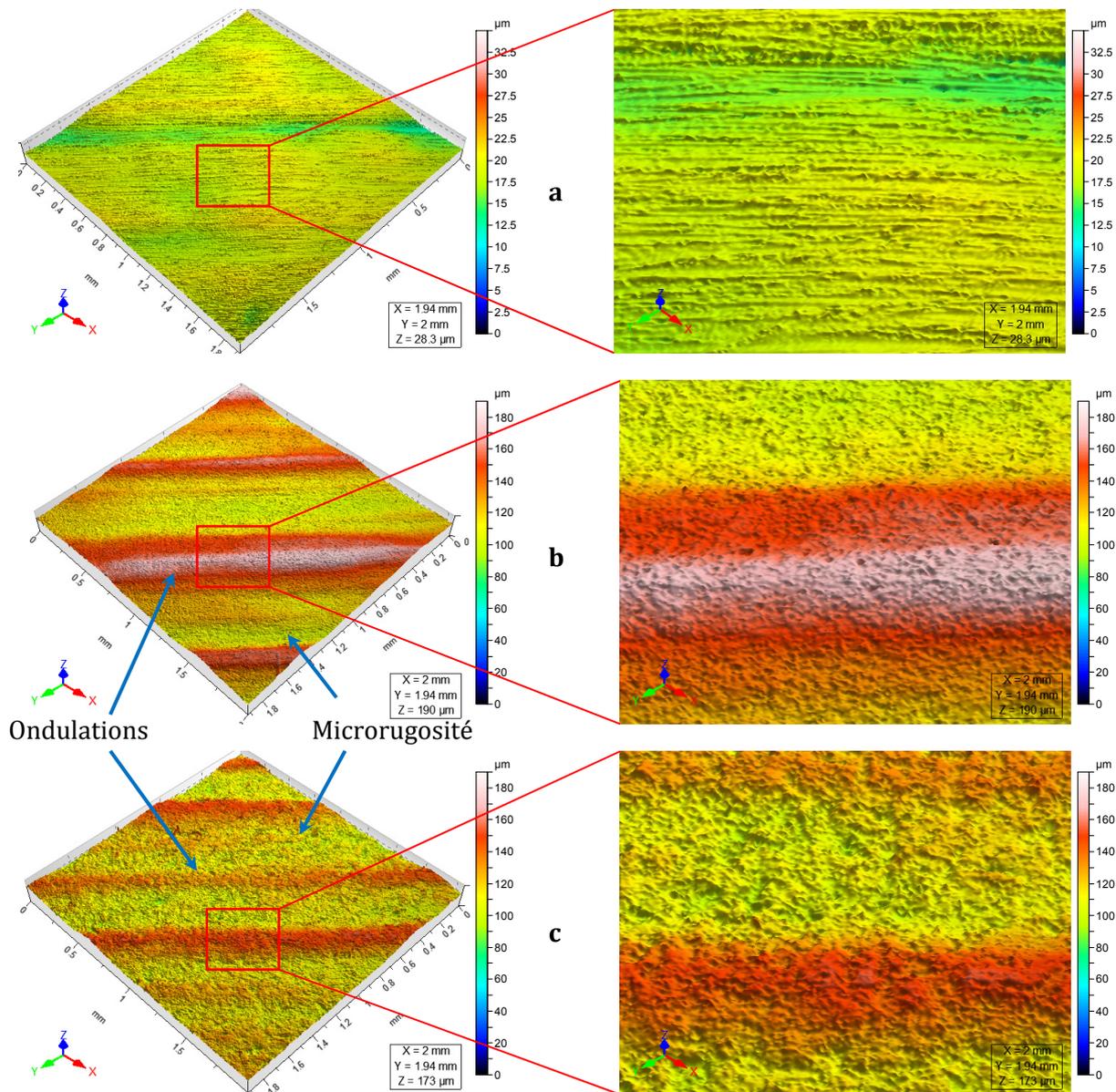


Figure II. 47. Topographies 3D montrant l'état de surface du PEEK APC2 après traitement par sablage : a) surface non traitée, b, c) surface traitée pendant 20 secondes en utilisant des particules à taille moyenne de 50 et 250 μm respectivement. Les figures de droites correspondent au zoom de la zone encadrée.

Un filtre Gaussien défini dans la norme internationale ISO 16610-61 a été appliqué pour les surfaces du PEEK APC2/AS4, dans le but d'analyser les surfaces d'ondulations et de microrugosités séparément. La longueur d'onde de coupure (cut-off) choisie est de ( $\lambda_c=0.08\text{mm}$ ). Les paramètres de rugosité définis précédemment ont été calculés sur les trois surfaces séparément : surface brute, surface d'ondulation, et surface de microrugosité. La Figure II. 48 montre un exemple de séparation morphologique à partir de la surface brute.

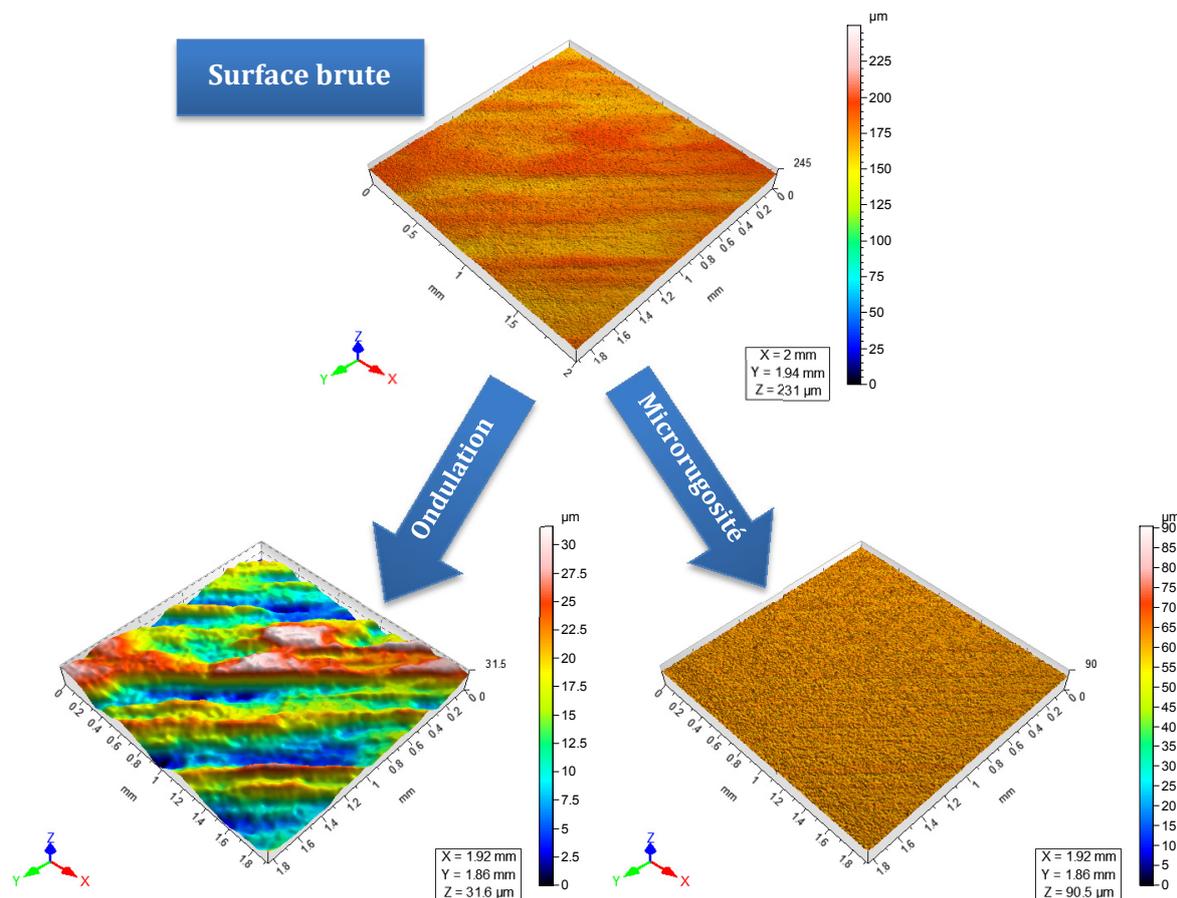


Figure II. 48. Topographies montrant un exemple de séparation morphologique : a) Surface brute, b) surface d'ondulation et c) surface de microrugosité. PEEK APC2/AS4. Traitement 5 secondes  
Taille moyenne des particules 250µm.

### II.3.2.1. Analyse de l'amplitude de surface

La Figure II. 49 montre l'évolution du ( $S_a$ ) en fonction de la durée de traitement et la taille moyenne des particules de la surface brute (a) et la surface d'ondulation (b). Cette figure montre clairement que les amplitudes calculées sur les surfaces brutes sont quasi-similaires à celles calculées sur les surfaces d'ondulation. Les résultats montrent aussi, que l'amplitude de surface augmente considérablement pour des durées de traitement plus longues. Par ailleurs et contrairement au comportement des composites renforcés par des fibres courtes, la taille moyenne des particules a un effet négligeable sur la variation de l'amplitude de surface pour les

deux types de surface. En effet, l'amplitude de surface varie de façon aléatoire en augmentant la taille moyenne des particules. En outre, les valeurs des barres d'erreurs sont assez élevées.

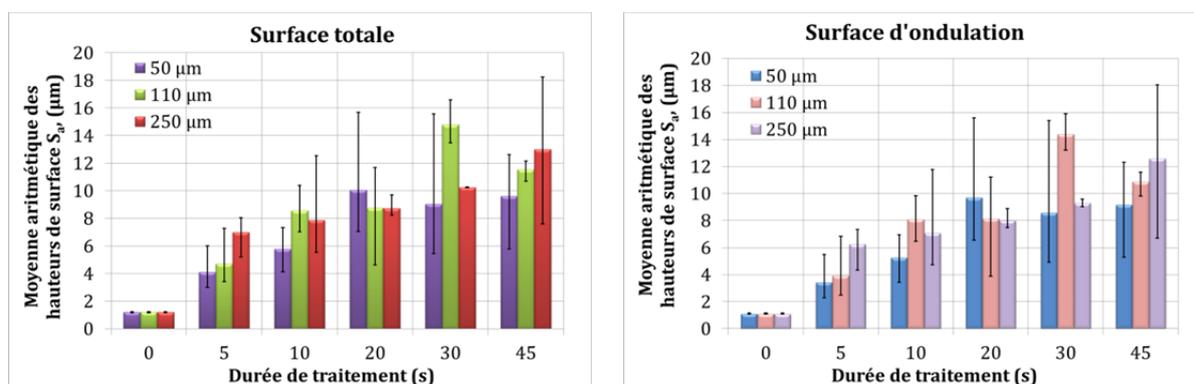


Figure II. 49. Evolution du paramètres ( $S_a$ ) en fonction des conditions de traitement (durée de traitement et taille moyenne des particules) : a) surface brute et b) surface d'ondulation. PEEK APC2/AS4.

Les résultats des deux figures précédentes obtenus dans le cas du composite PEEK APC2/AS4 sont différents de ceux mis en évidence dans le cas des composites renforcés à fibres discontinues. Cette différence est liée à la répartition des fibres en surface et au fort taux volumique de fibres des stratifiés. La déformation plastique a lieu préférentiellement dans les zones inter-mèches riches en matrice, par rapport aux zones pauvres en fibres (mèches) où les mouvements moléculaires sont très réduits par un taux volumique de fibres élevé (de l'ordre de 65%) (cf. Figure II. 50). La projection en continue de particules dans ces zones inter-mèches provoque ensuite la fragmentation des fibres (cf. Figure II. 51) et l'enlèvement de fragments de fibre. Ce phénomène augmente avec la durée de traitement expliquant ainsi l'augmentation des amplitudes des hauteurs des surfaces ( $S_a$ ) quelle que soit la taille moyenne des particules.

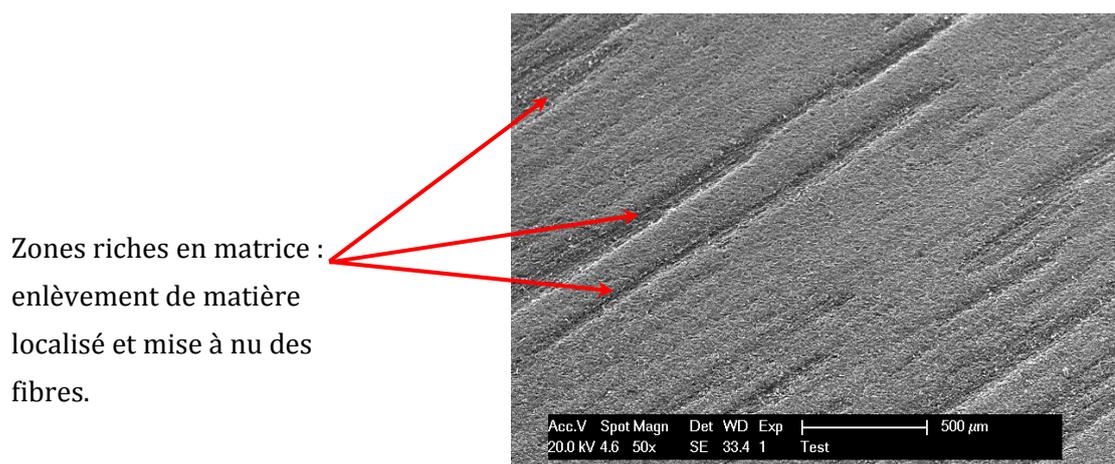


Figure II. 50 Micrographie obtenue par MEB montrant l'hétérogénéité de surface du PEEK APC2/AS4 après traitement par sablage. Surface traitée durant 10 secondes avec des particules à  $50\mu\text{m}$  de taille moyenne.

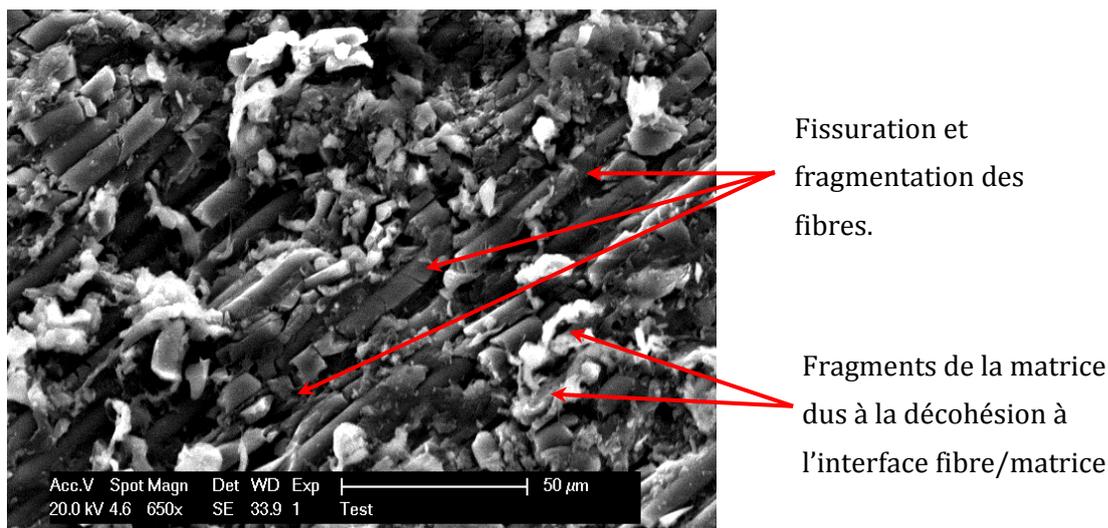


Figure II. 51. Micrographie obtenue par MEB montrant la surface traitée du composite PEEK APC2/AS4. Traitement durant 10 secondes avec des particules de 250µm de taille moyenne.

En revanche, l'analyse de l'évolution du ( $S_a$ ) en fonction des conditions de traitement sur les surfaces de microrugosité montre une stabilité de l'amplitude des hauteurs de surface après une durée de 5 secondes de traitement. Par ailleurs, l'augmentation de la taille moyenne des particules a pour conséquence une augmentation de l'amplitude des hauteurs de surface (cf. Figure II. 52). Ce qui indique que la microrugosité caractérise plus le comportement de changement morphologique de la matrice.

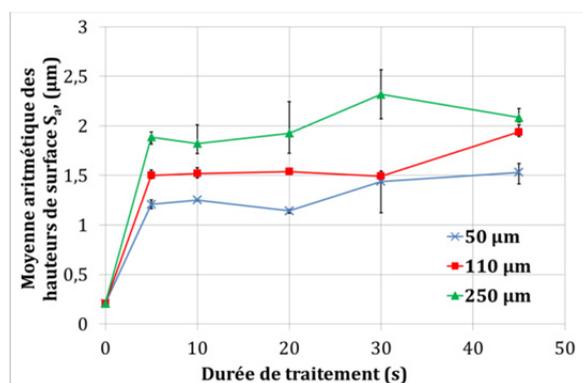


Figure II. 52. Evolution du paramètre ( $S_a$ ) en fonction des conditions de traitement (durée de traitement et taille moyenne des particules) surface de microrugosité. PEEK APC2/AS4.

### II.3.2.2. Evolution des paramètres spatiaux

Comme expliqué précédemment l'évolution de ( $S_a$ ) seule n'est pas suffisante pour décrire une morphologie de surface. L'autre paramètre qui peut être complémentaire au ( $S_a$ ) est la densité de sommet ( $S_{ds}$ ). L'évolution de ( $S_{ds}$ ) en fonction des conditions de traitement de surface pour les trois surfaces séparées (brute, ondulation et microrugosité) est représentée sur la Figure II. 53.

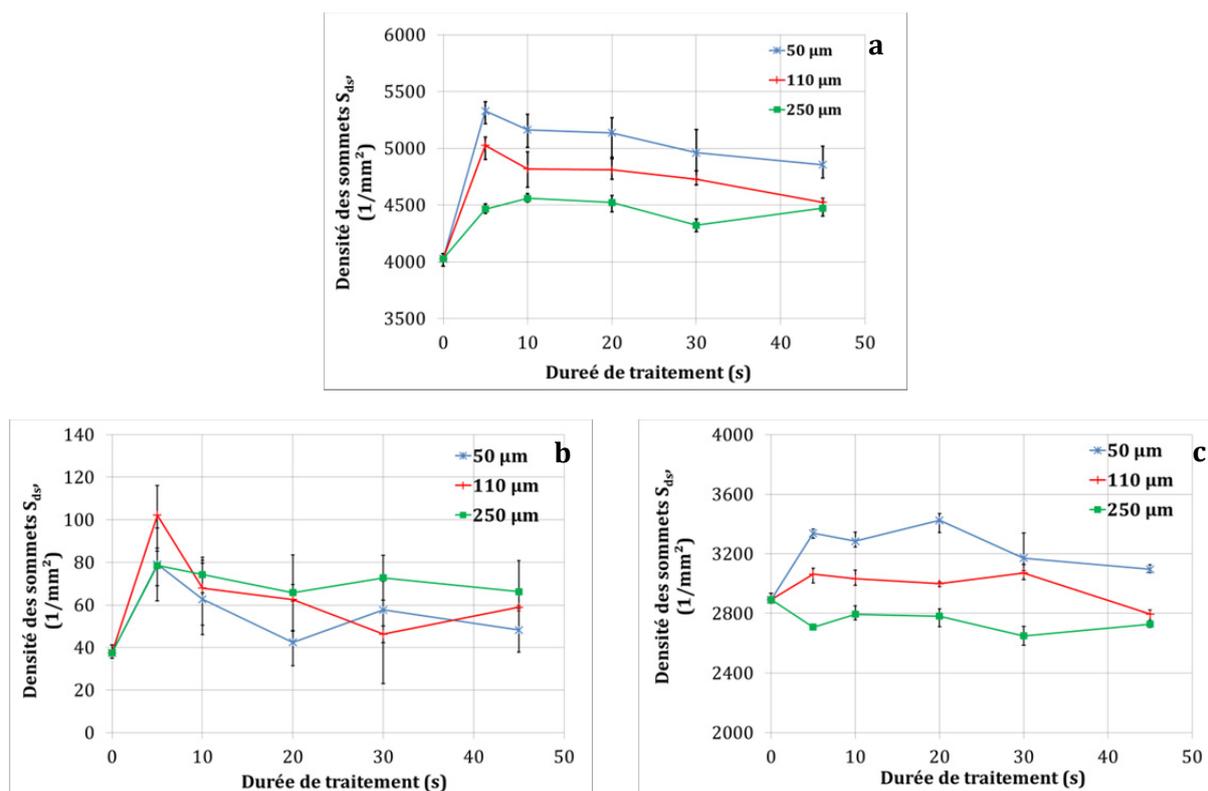


Figure II. 53. Evolution du paramètre ( $S_{ds}$ ) en fonction des conditions de traitement (durée de traitement et taille moyenne des particules) : a) surface brute, b) surface d'ondulation et c) surface de microrugosité. PEEK APC2/AS4.

Les résultats montrent que la densité de sommets calculée sur les surfaces d'ondulation (cf. Figure II. 53.b) est faible entre 40 et 100 sommets par millimètre carré en moyenne. En outre, la densité des sommets est quasiment identique après traitement quelle que soit la taille moyenne des particules ou la durée de traitement.

L'évolution de la densité des sommets calculée à partir des surfaces totales et des surfaces de microrugosité montre clairement l'effet de la taille moyenne des particules. Ainsi la stabilisation de la densité des sommets est constatée après 5 secondes quelle que soit la taille moyenne des particules. L'effet de ces dernières sur la morphologie de surface est identique dans le cas des composites renforcés par des fibres discontinues. L'utilisation de particules fines conduit à une densité de sommets plus élevée pour les mêmes raisons que celles données précédemment. Cependant, la Figure II. 53 montre que la densité des sommets calculée sur les surfaces brutes est plus élevée que dans le cas de densité des sommets calculée sur les surfaces de microrugosité. Ce résultat indique que quelques pics ont été supprimés dans la surface de microrugosité par l'action du filtrage où les pics supprimés peuvent être considérés comme étant des pics significatifs. De ce fait, il est préférable d'analyser la densité des sommets directement sur les surfaces brutes. En outre, Nowicki (1985), a démontré que les paramètres d'amplitudes et les paramètres spéciaux ne sont pas corrélés, par conséquent les ondulations générées n'ont pas d'influence sur les pics significatifs générés.

### II.3.2.3. Evolution des paramètres hybrides

La courbure moyenne des sommets ( $S_{sc}$ ) peut être un paramètre morphologique discriminatoire montrant l'influence des conditions de traitements sur la morphologie de surface. L'évolution du ( $S_{sc}$ ) en fonction des conditions de traitement de surface est illustrée sur la Figure II. 54 pour les trois surfaces (brute, ondulation et micro-rugosité). Les résultats montrent que, dans le cas des surfaces totales ou de microrugosités, la courbure moyenne des sommets est pratiquement constante après application du traitement avec des niveaux de courbure différents. Et cela quelle que soit la taille moyenne des particules ou la durée de traitement. En revanche, dans le cas des surfaces d'ondulation la courbure moyenne des sommets augmente avec la taille moyenne des particules. Ceci signifie que l'espace entre les ondulations croît avec la taille des particules, l'amplitude de surface en ondulation augmentant de manière quasi-similaire quelle que soit la taille moyenne des particules.

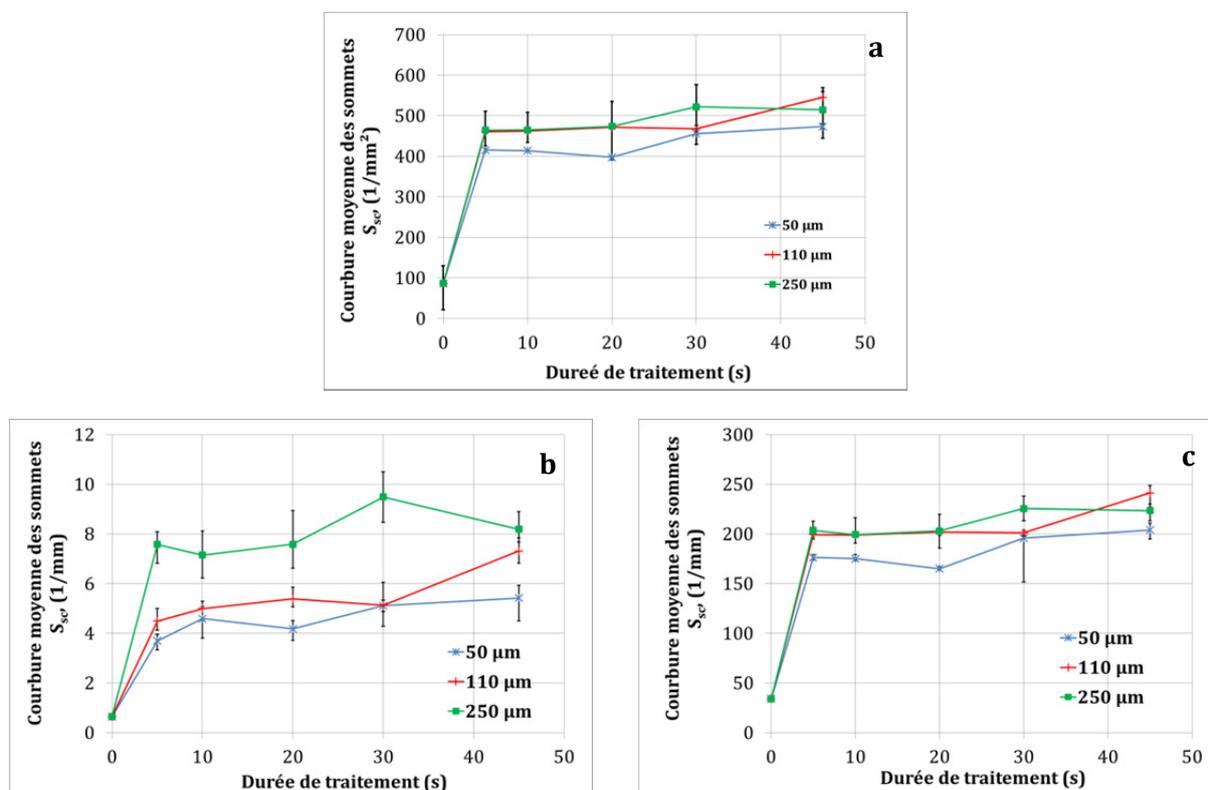


Figure II. 54. Evolution du paramètre ( $S_{sc}$ ) en fonction des conditions de traitement (durée de traitement et taille moyenne des particules) : a) surface brute, b) surface d'ondulation et c) surface de microrugosité. PEEK APC2/AS4.

## II.4. Conclusion partielle

Dans ce chapitre l'effet du traitement de surface par sablage sur la morphologie de surface des matériaux à base de PEEK a été présenté. Le traitement de surface par sablage modifie considérablement la morphologie de surface.

La variation de la modification de surface induite par sablage a été exprimée en termes de paramètres morphologiques (rugosité). Deux approches d'analyse ont été suivies ; une se basant sur les paramètres morphologiques calculés à partir des topographies 3D (surface), et la deuxième en utilisant les paramètres calculés à partir des profils 2D.

Les résultats montrent que dans le cas des matériaux Victrex® (matrices sans renfort et les composites) la morphologie de surface se stabilise juste après quelques secondes de traitement. En revanche, l'augmentation de la taille moyenne des particules influence considérablement la morphologie de surface.

L'évolution morphologique en fonction des conditions de traitement est complètement différente dans le cas du composite PEEK renforcé par des fibres continues (PEEK APC2/AS4) par rapport à celle observée pour les composites injectés. L'état stationnaire morphologique n'est pas observé dans le cas du PEEK APC-2 en fonction des conditions de traitement. Ce matériau se caractérise par une grande anisotropie morphologique avec un caractère multi-échelle.

Une corrélation entre les mécanismes d'abrasion par projection de particules et les paramètres morphologiques a été effectuée. La prise en compte de plusieurs paramètres morphologiques d'amplitudes, spatiaux et hybrides conduit à une meilleure description de la morphologie de surface.

# Chapitre III :

## Morphologie de surface vs

## Mouillabilité

Ce chapitre se divise en deux parties ; dans la première partie les aspects fondamentaux de la mouillabilité liés à la rugosité de surface sont exposés. La deuxième partie concerne la méthodologie expérimentale de caractérisation de la mouillabilité des surfaces de matériaux à base de PEEK. Dans cette partie l'influence de la morphologie de surface générée par sablage sur le comportement au mouillage des différents matériaux à base de PEEK est étudiée. D'autre part la détermination des paramètres morphologiques clés, intervenant dans le comportement au mouillage d'un liquide témoin (eau en substitution à la colle) sur les surfaces à base de PEEK est effectuée.

*Mots clés : Mouillabilité, rugosité, PEEK, angle de contact, énergie de surface.*



# Sommaire

## Partie I Mouillabilité aspect fondamental

I.1.	Introduction .....	141
I.2.	Angle de contact.....	141
I.3.	Mouillage des surfaces rugueuses.....	142

## Partie II Procédures expérimentales

II.1.	Présentation de l'essai de mouillabilité.....	149
II.2.	Méthodologie d'essai de mouillabilité.....	151
II.3.	Influence des conditions de traitement sur l'évolution de l'angle de contact apparent.....	153
II.4.	Corrélation entre le comportement au mouillage et la morphologie de surface.....	155
II.5.	Conclusion.....	167



## Partie I

### Mouillabilité aspect fondamental

#### I.1. Introduction

La tenue mécanique d'un assemblage par collage entre deux solides est intimement liée au comportement de l'adhésif en contact avec les solides ou en d'autres termes, à l'affinité physico-chimique de l'adhésif (considéré comme liquide) déposé sur un substrat. Ce phénomène est appelé mouillage ou mouillabilité. La notion de mouillabilité et sa caractérisation sont utilisées dans de nombreux domaines industriels, tels que l'application de peinture, revêtement par projection (Bahbou 2004), impression à jet d'encre et en particulier le collage (Schmidlin 2010 ; Genzer 2006 ; Borruto 1998 ; Roucoules 2002 ; Patel 2010). Le point commun entre toutes ces applications est l'adhésion entre le liquide à appliquer et la surface du solide. De nos jours, il est largement connu que le comportement au mouillage peut être influencé par deux caractéristiques importantes de la surface : la chimie et la morphologie micro-géométrique de surface.

L'application d'un traitement de surface peut changer le comportement au mouillage d'une surface en modifiant ses caractéristiques que ce soit chimique, morphologique ou les deux en même temps. Il a été établi dans le chapitre précédent que le traitement par sablage génère des changements morphologiques en surface. Par conséquent, il est nécessaire de comprendre l'influence de ces modifications sur le comportement au mouillage des surfaces traitées.

Les méthodes de caractérisation de la mouillabilité d'une surface sont diverses ; la méthode la plus classique pour la mesure des propriétés interfaciales entre liquide et les substrats est la technique dite de la goutte posée (Chow 1998).

#### I.2. Angle de contact

Une goutte de liquide déposée sur un substrat a tendance à s'étaler jusqu'à ce l'état d'équilibre entre la cohésion (forces internes) du liquide, les forces de gravité et de capillarité (tension de surface) soient atteintes

La relation entre l'angle de contact (entre la goutte posée et la surface du matériau) et les tensions interfaciales respectives intervenant dans le point triple est donnée par l'équation de Young (1805) dans le cas des surfaces parfaitement lisses, physiquement et chimiquement homogènes (cf. Eq.III. 1).

$$\gamma_{SG} - \gamma_{LS} = \gamma_{LG} \cos(\theta) \quad \text{Eq.III. 1}$$

où,  $(\theta)$  est l'angle de contact et  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{LS}$  et  $\gamma_{SV}$  sont respectivement les tensions interfaciales du liquide/gaz, liquide/solide et solide/gaz (cf. Figure III.1).

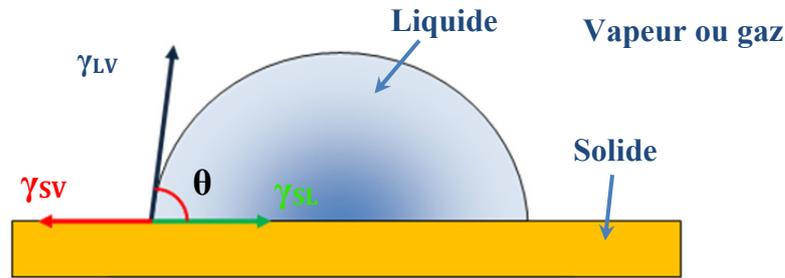


Figure III. 1. Représentation schématique de l'équation de Young.

La valeur de l'angle de contact caractérise la capacité d'une surface à être mouillée par un liquide. Elle est définie comme étant l'angle entre la tangente tracée au point triple entre les phases solide-liquide et gaz et la surface du substrat. Si l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$  ( $\theta < 90^\circ$ ) le matériau est dit hydrophile, en revanche, si l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$  ( $\theta > 90^\circ$ ) le matériau est dit hydrophobe (cf. Figure III.2). Généralement, l'angle de contact est le paramètre le plus utilisé pour l'estimation du degré de mouillabilité d'une surface.

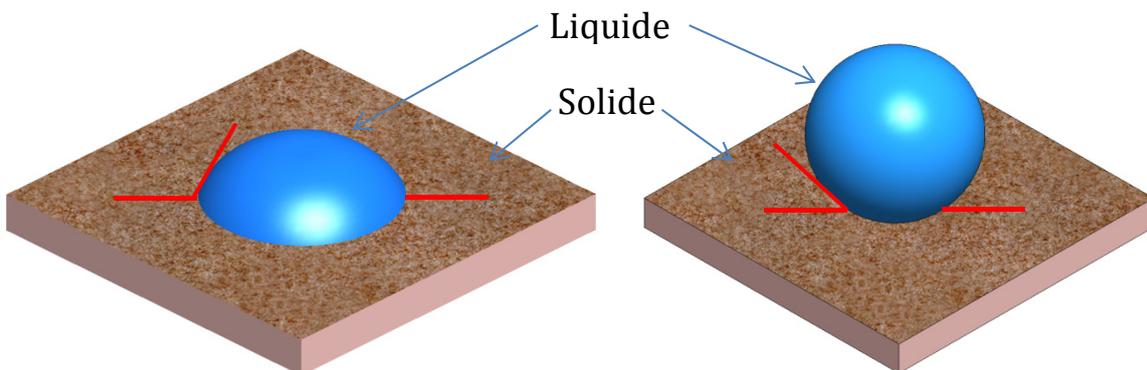


Figure III. 2. Exemple schématique du comportement d'une goutte sur un matériau solide : a)  $\theta_m < 90^\circ$  matériau est hydrophile, b)  $\theta_m > 90^\circ$  matériau est hydrophobe. Echelle non respectée.

### I.3. Mouillage des surfaces rugueuses

Le modèle de Young est applicable aux surfaces lisses et chimiquement homogènes. Cependant, il est évident de constater que les matériaux en général et composites en particulier présentent une certaine rugosité.

La première approche théorique de modélisation de l'angle de contact observé en fonction de la rugosité de surface pour les matériaux homogènes a été introduite par Wenzel (1936) (cf. Figure.III.3 infra). Sa théorie suppose que la rugosité s'étend sur l'interface solide/liquide en comparaison à la projection de la surface lisse. L'angle de contact apparent ( $\theta^w$ ) d'après Wenzel

est calculé par l'équation (Eq.III.2) où  $r$  est défini comme étant le rapport de l'aire réelle de la surface rugueuse sur l'aire apparente de la surface lisse ( $r > 1$ ), et  $(\theta_e)$  est l'angle de contact mesuré sur la surface idéale (dans la pratique une surface polie miroir)). Ce modèle simple, concorde quasi parfaitement avec les angles de contact mesurés expérimentalement en fonction de la rugosité pour des surfaces hydrophiles c'est-à-dire se caractérisant par des angles de contact  $\theta$  inférieurs à  $90^\circ$ .

$$\cos(\theta^W) = r \cos(\theta_e) \quad \text{Eq.III. 2}$$

En revanche, dans le cas des couples solide/liquide se caractérisant par des angles de contact entre  $90^\circ$  et  $180^\circ$ , le liquide n'épouse pas parfaitement la rugosité de surface, et des molécules des gaz (généralement l'air) peuvent être emprisonnées entre le solide et le liquide dans les aspérités et les creux. Par conséquent, l'interface entre le liquide et le solide n'est pas continue ; elle est composée de zones d'interfaces alternées solide/gaz ou liquide/gaz et liquide/solide. De ce raisonnement, Cassie et Baxter (1944) proposèrent le deuxième modèle le plus connu et encore utilisé de nos jours, en considérant que la surface est constituée de deux corps chimiquement différents. Dans ce cas l'angle de contact de Cassie Baxter ( $\theta^{CB}$ ) est défini par l'équation (Eq.III.3).

$$\cos(\theta^{CB}) = \phi_1 \cos(\theta_1) + \phi_2 \cos(\theta_2) \quad \text{Eq.III. 3}$$

Où  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont respectivement les fractions de contact entre le liquide et le corps 1 et corps 2 respectivement et  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant les angles de contact de la goutte avec les surfaces parfaitement lisses des corps 1 et 2 respectivement. Dans le cas particulier où le liquide est posé sur la surface d'un solide rugueux et chimiquement homogène, les poches de gaz emprisonnées entre le solide et le liquide dans les aspérités rugueuses peuvent être considérées comme le corps 2. Si le gaz emprisonné est de l'air ( $\theta_2 = 180^\circ$  et  $\cos(\theta_2) = -1$ ) et ( $\gamma_2 = 1 - \gamma_{LS}$ ), et l'équation de Cassie Baxter peut être écrite :

$$\cos(\theta^{CB}) = \phi_{SL} (\cos(\theta_{SL}) + 1) - 1 \quad \text{Eq.III. 4}$$

D'après ce modèle, si la goutte est déposée uniquement sur les sommets pointus, l'aire de contact liquide solide est infiniment petite ( $\gamma_{SL}$  tend vers 0) et l'angle de contact de Cassie Baxter tend vers un angle de  $180^\circ$  associé au non mouillage.

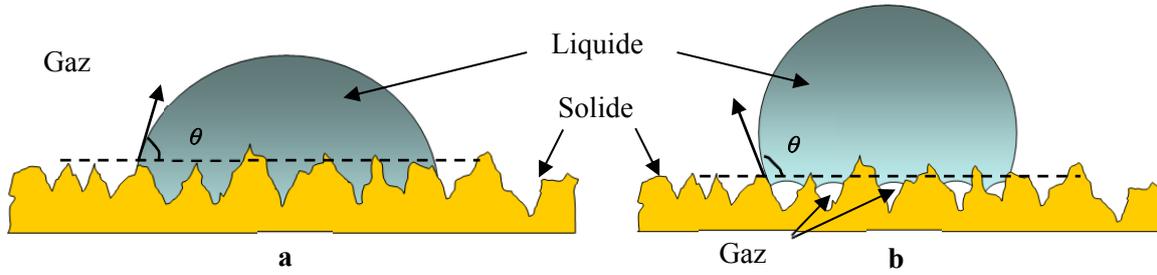


Figure III. 3. Représentation schématique des tensions interfaciales entre les trois phases solide, liquide et gaz, d'une goutte déposée sur un substrat. a) modèle de Wenzel et b) modèle de Cassie Baxter.

Récemment Kubiak et al (2011) ont proposé un modèle se basant sur la combinaison des deux modèles précédents. Le modèle de Kubiak et al (2011) décrit le comportement au mouillage de plusieurs matériaux industriels en fonction de la rugosité de surfaces anisotropes. En combinant les deux équations de Wenzel et Cassie Baxter, et en utilisant les paramètres de rugosité calculés à partir des profils 2D, les auteurs ont montré que l'angle de contact apparent peut-être modélisé par la relation suivante :

$$\cos(\theta_p) = \left(1 + \frac{R_{Lo}}{100\%}\right) \left(\frac{R_{mr}}{100\%}\right) (\cos(\theta) + 1) - 1 \quad \text{Eq.III. 5}$$

où  $\theta$  est l'angle de contact local sur une surface idéale,  $R_{Lo}$  est le rapport de la longueur curviligne sur la longueur du support, exprimé en excès par rapport à 100% et est  $R_{mr}$  est le taux de longueur portante relatif du profil de rugosité. La Figure III.4 donne un exemple de corrélation entre l'angle de contact apparent mesuré ( $\theta_A$ ) et l'angle de contact calculé ( $\theta_p$ ) à l'aide du modèle de Kubiak sur différents matériaux industriels.

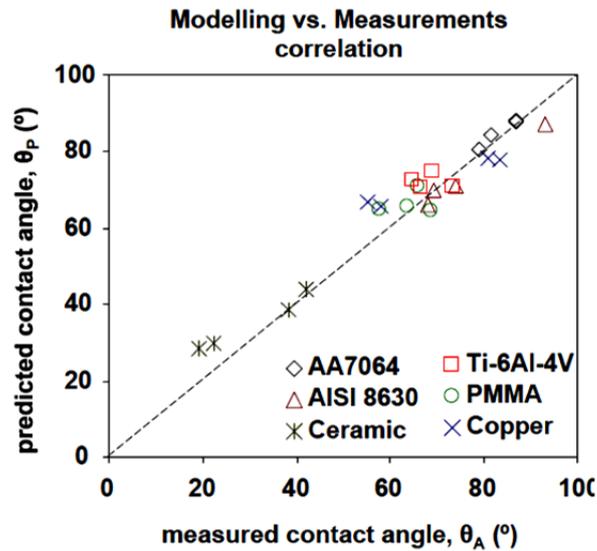
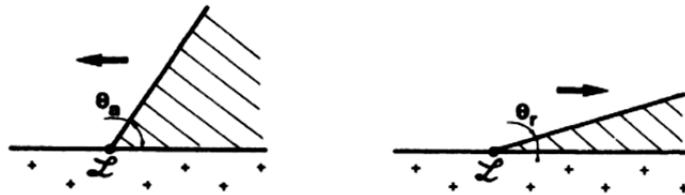


Figure III. 4. Corrélation entre l'angle de contact mesuré et l'angle de contact calculé par le modèle de Kubiak et. al. dans le cas des surfaces anisotropes (Kubiak 2010).

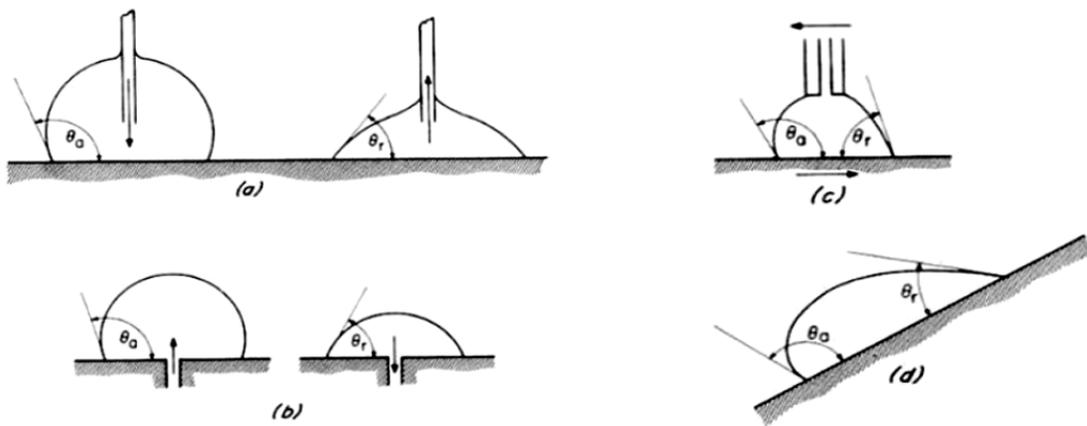
### I.3.1. Hystérèse de mouillage

Dans le cas des surfaces rugueuses, une goutte déposée sur un solide peut être caractérisée par deux angles de contact apparent existants : l'angle d'avancée ( $\theta_a$ ) et l'angle de recul ( $\theta_r$ ). La différence entre ces deux angles est appelée hystérèse de mouillage (cf. *Figure III. 5*). L'angle de contact d'avancée ( $\theta_a$ ) est mesuré quand la surface de contact entre le liquide et le solide augmente et l'angle de contact de recul ( $\theta_r$ ) est mesuré quand la surface de contact entre le liquide et de solide se rétrécit.



*Figure III. 5. Représentation des angles de contact d'avancée ( $\theta_a$ ) et de recul ( $\theta_r$ ) pour un liquide sur une surface solide hétérogène (de Gennes 1985).*

Différentes techniques existent, pour la caractérisation de l'hystérèse de mouillage. Johnson et Dettre (1969) ont illustré quelques-unes de ces techniques (cf. *Figure III. 6*).



*Figure III. 6. Techniques de détermination des angles d'avancée et de recul : a) Micro seringue, b) pore dans le substrat, c) mouvement latéral dans la seringue ou le substrat et d) inclinaison du substrat (Johnson 1969).*

L'une des causes majeures de l'hystérèse de mouillage est la rugosité de surface. L'étalement de la goutte sur une surface rugueuse est gêné par les aspérités morphologiques en surface générant ainsi la non uniformité de l'angle de contact. Johnson et Dettre (1964) ont été les premiers à démontrer expérimentalement l'influence de la rugosité sur l'hystérèse de mouillage d'une goutte d'eau sur une surface d'une cire hydrophobe dont la rugosité a été modifiée par des recuits afin de ne pas modifier la chimie (cf. *Figure III. 7*).

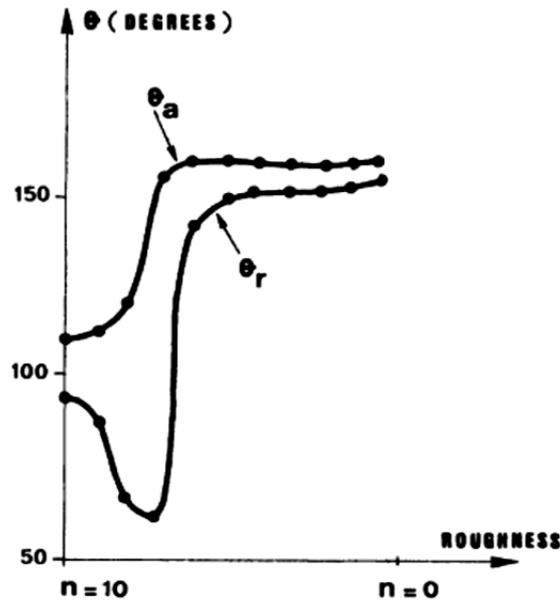


Figure III. 7. Evolution de l'angle d'avancée ( $\theta_a$ ) et de recul ( $\theta_r$ ) en fonction de la rugosité de surface. (Dettre 1964)

En effet, d'autres facteurs peuvent aussi produire l'hystérèse de mouillage, tels que les contaminants de surface ou l'hétérogénéité chimique et la propre présence du liquide laissant par exemple des résidus lors de son retrait (Darque-Ceretti 2003 ; Dettre 1964).

Dans le cas de ce travail, le comportement au mouillage est caractérisé uniquement par l'angle de contact d'avancée.

### I.3.2. Influence de la gravité et du volume de la goutte

Dans le cas du dépôt d'une goutte sur une surface, la gravité peut avoir un effet sur la valeur de l'angle de contact mesuré. En effet, si le volume est assez élevé la coupe d'une goutte de liquide posée sur un solide ne forme pas un arc de cercle mais un arc d'ellipse plus ou moins déformé (cf. Figure III. 8.b). L'effet de la gravité ne devient plus négligeable si le rayon de la goutte est supérieur à une certaine longueur ( $k^{-1}$ ). Cette dernière est appelée « longueur capillaire ». La Figure III. 8, montre l'effet de la gravité sur des gouttes d'eau de taille croissante.

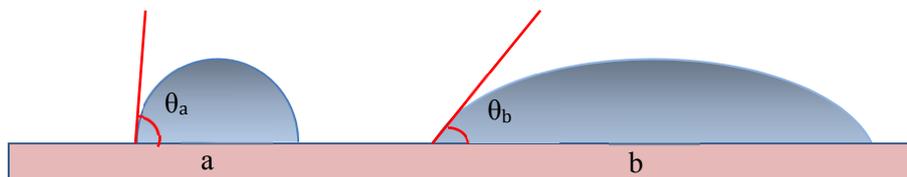


Figure III. 8. Exemple d'étalement de gouttes d'eau avec des volumes différents  $V_a < V_b$ .

La longueur capillaire ( $k^{-1}$ ) est estimée en égalant la pression de Laplace ( $\gamma/k-1$ ) à la pression hydrostatique ( $\rho g k^{-1}$ ) :

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad \text{Eq.III. 6}$$

Pour de faibles volumes de gouttes (rayon inférieur à  $k^{-1}$ ), la gravité est négligeable. Dans ce cas, le liquide est considéré en apesanteur et les effets capillaires sont dominants.

Dans ce travail les essais de mouillabilité sont effectués dans cette configuration.



## Partie II

### Procédures expérimentales

L'application d'un traitement de surface sur les matériaux PEEK et ses composites a pour but l'amélioration du comportement mécanique de l'assemblage par collage. Le chapitre précédent a mis en évidence que le traitement par projection de particules a pour conséquence des changements de morphologie de surface. La morphologie de surface influence le comportement au mouillage des surfaces solides. Les modèles proposés dans la littérature (Wenzel, Cassie-Baxter ou Kubiak) stipulent que la variation de l'angle de contact en fonction de la rugosité est due essentiellement à la variation de la surface réelle (profil total/la projection de la surface). Cependant la surface réelle d'une surface peut être changée de différentes manières, il se peut que deux surfaces aient la même surface réelle mais leurs morphologies de surface sont différentes. Ainsi, Le but principal de ce chapitre est de proposer une approche méthodologique de caractérisation de la mouillabilité d'une surface et la détermination de paramètres morphologiques pertinents ayant une bonne corrélation et un sens physique avec l'évolution de l'angle de contact mesuré. En s'intéressant au caractère description morphologique des paramètres pertinents. Tous les matériaux à base de PEEK décrit dans les chapitres précédents ont été testés.

Le liquide témoin utilisé en substitution à la colle est l'eau distillée. L'eau permet d'effectuer plusieurs mesures sur la même surface sans altération de la topographie de surface et modifications physico-chimiques pendant la mesure, contrairement à la résine. Le comportement au mouillage est estimé en termes d'angle de contact entre la surface du solide et la tangente au point du point triple entre le meniscus du liquide et le solide.

#### II.1. Présentation de l'essai de mouillabilité

La mesure de l'angle de contact a été effectuée en utilisant un tensiomètre DSA30® fabriqué chez la société KRUSS®. C'est un appareil qui permet la mesure d'angles par observation optique de la goutte. La mesure est basée sur la méthode de la goutte posée (cf. *Figure III. 9*).



*Figure III. 9. Dispositif expérimental de mesure d'angle de contact.*

Le système de mesure d'angle de contact est composé : d'une caméra, d'une seringue, d'une tablette amovible selon les axes (x, y, z) et d'une source de lumière, le tout est piloté par ordinateur (cf. Figure III.10).

Le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant : une goutte d'un volume contrôlé (3  $\mu\text{l}$  constant pour toutes les mesures) est injectée automatiquement par la seringue, la goutte reste suspendue en bout de l'aiguille, puis la tablette sur laquelle le substrat est déposé est soulevée délicatement afin de mettre en contact la goutte et le substrat. La tablette est ensuite baissée délicatement et la goutte reste sur le substrat. La hauteur de la tablette est réglée de sorte que la goutte soit entre la source de lumière et la caméra.



*Figure III. 10. Goutte d'eau pendue à l'aiguille de la seringue juste avant le dépôt sur la surface à caractériser.*

Après dépôt de la goutte sur le substrat l'enregistrement de la scène est lancé automatiquement. L'avantage principal de ce type d'appareil est sa capacité à suivre l'évolution de la goutte en fonction du temps, grâce à son système d'acquisition et de traitement d'images, permettant ainsi l'étude dynamique de l'angle de contact. Tous les essais de mouillabilité ont été effectués à température ambiante  $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  et 40% d'humidité relative.

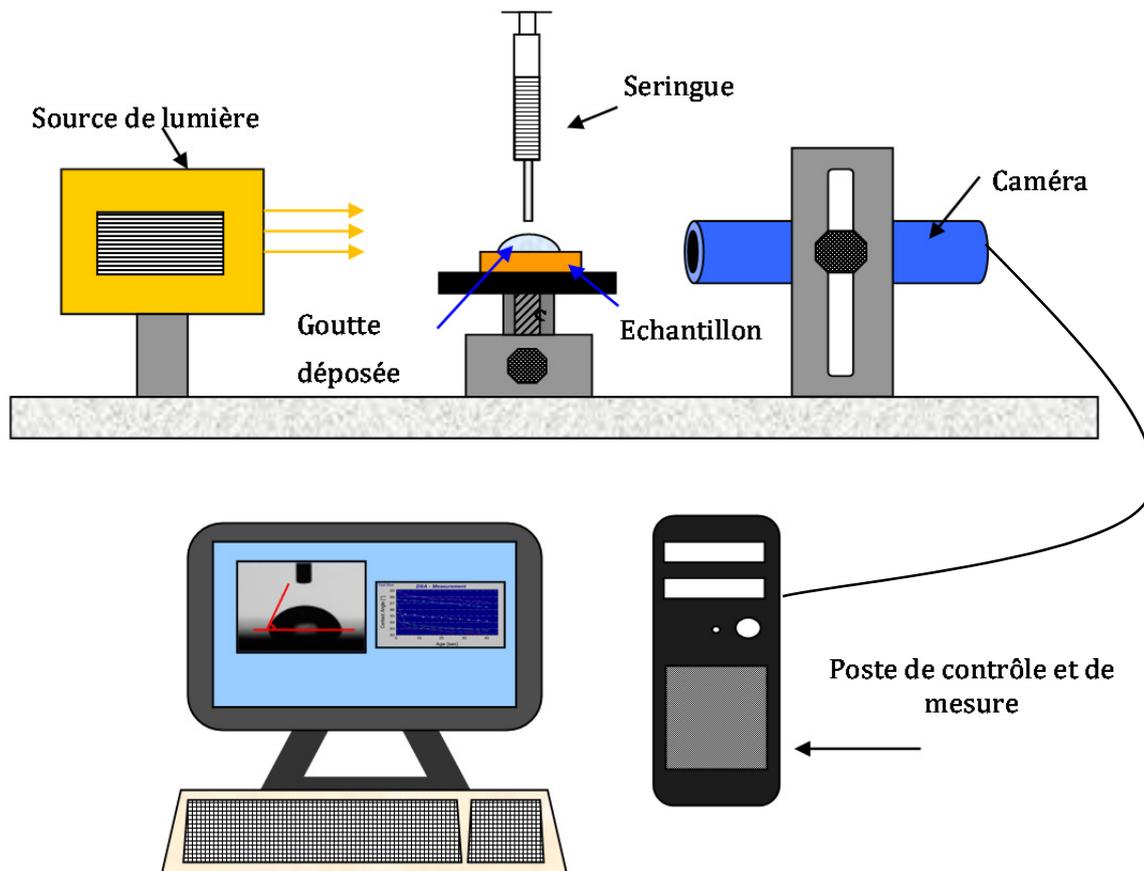


Figure III. 11. Représentation schématique du principe de mesure d'angle de contact.

## II.2. Méthodologie d'essai de mouillabilité

Les angles de contact ont été mesurés pour toutes les surfaces, et pour tous les matériaux étudiés non traités et traités en fonction des conditions de traitement, notamment le temps de projection (5 secondes jusqu'à 45 secondes) et la granulométrie moyenne des particules. Par souci de reproductibilité six mesures ont été effectuées sur chaque surface et chaque configuration de traitement. La valeur de l'angle de contact est la moyenne arithmétique de ces six mesures et les barres d'erreurs correspondent aux valeurs des écarts maximum et minimum par rapport à la moyenne.

Le liquide choisi pour l'étude de la mouillabilité est l'eau distillée, le volume de la goutte est de  $3\mu\text{l} \pm 0,5\mu\text{l}$  afin que la gravité due à la masse de la goutte soit négligeable. Ainsi, l'étalement et la

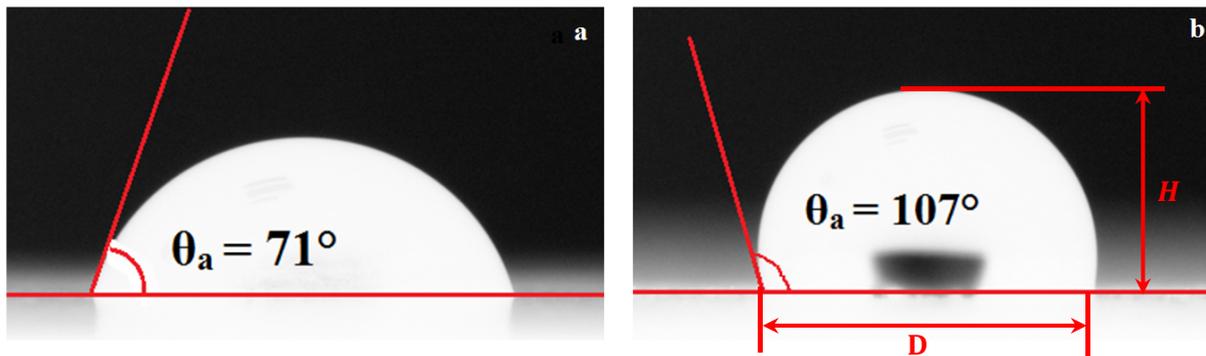
stabilisation de la goutte sont régis par l'équilibre thermodynamique au point triple des trois phases (solide/liquide et air).

Avant la mesure d'angle de contact tous les échantillons ont été nettoyés à l'éthanol dans un bain ultra-sonique pendant 15 minutes puis séchés à l'air libre. L'étape de nettoyage des échantillons permet d'éliminer toutes les poussières et les particules de poudre d'oxyde d'aluminium qui peuvent rester accrochées à la surface après traitement. Le même protocole de nettoyage a été respecté pour tous les échantillons.

La mesure de l'angle de contact apparent dans ce type d'essai est basée sur l'équation suivante :

$$\theta_a = 2 \arctan\left(\frac{H}{D/2}\right) \quad \text{Eq.III. 7}$$

avec H et D définis sur la *Figure III. 12* qui montre un exemple d'images de gouttes déposées sur le composite PEEK 90CA30 dans le cas de la surface non traitée (a) et de la surface traitée pendant 45 seconde en utilisant des particules à granulométrie moyenne de 250µm(b).



*Figure III. 12. Mesure d'angle de contact apparent sur le PEEK90CA30: a) surface non traitée, b) surface traitée pendant 45 secondes en utilisant des particules de 250µm de granulométrie moyenne.*

Une étude dynamique de l'angle de contact en fonction du temps d'exposition est menée dans un premier temps (cf. Figure III. 13) afin de déterminer le temps de stationnarité de l'angle de contact après déposition de la goutte sur le substrat. Ce dernier correspond à l'état d'équilibre au point triple entre les trois phases solide, liquide et vapeur. La figure. III. 13 montre l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps d'exposition pour le PEEK 90HMF40 dans le cas de la surface non traitée (a) et la surface traitée pendant 45 secondes en utilisant des particules à granulométrie moyenne de 110µm (b). Cette Figure montrent qu'après 10 secondes d'exposition l'angle de contact est stable jusqu'à 30 secondes. Au-delà d'autres phénomènes physiques peuvent intervenir influent sur la mesure d'angle de contact comme, par exemple, l'évaporation de la goutte. En se basant sur ces constatations l'angle de contact statique est choisi à 20 secondes pour toutes les surfaces à caractériser.

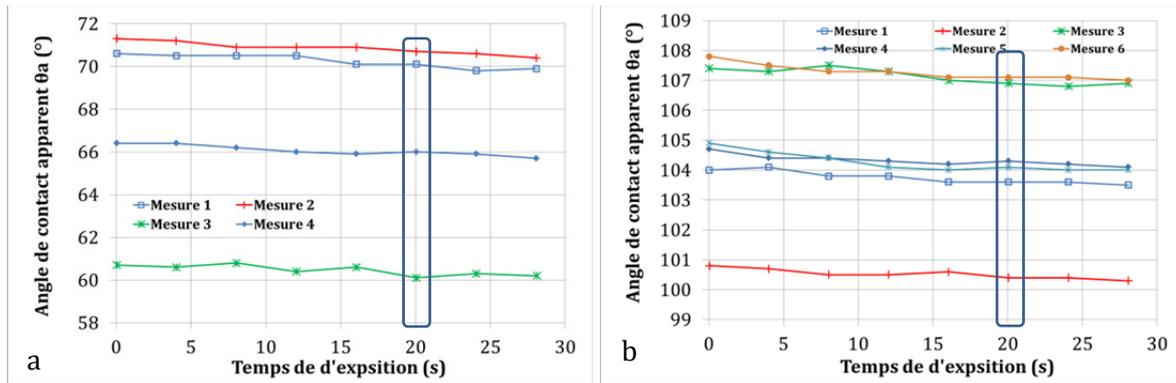
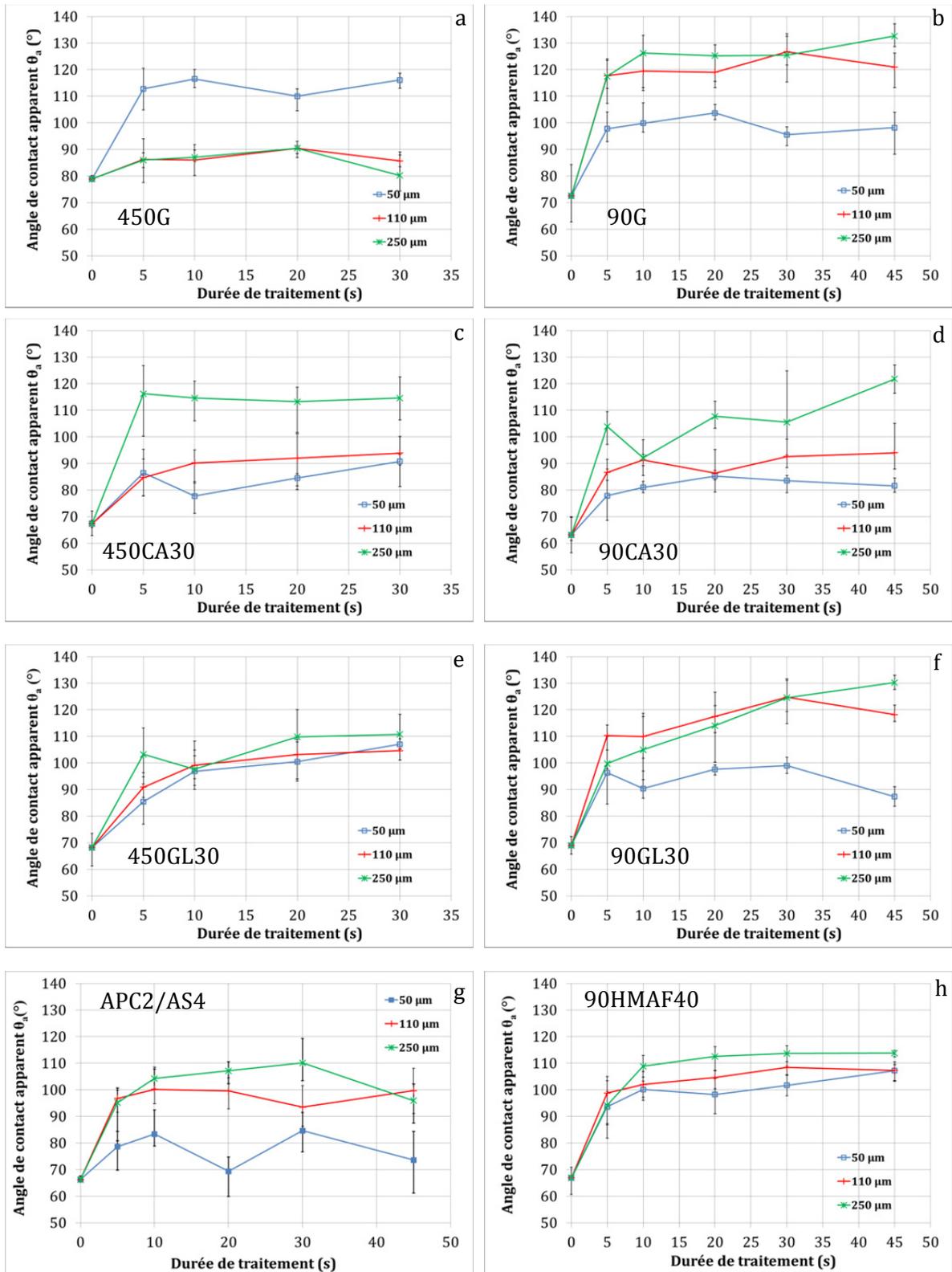


Figure III. 13. Evolution de l'angle de contact en fonction du temps d'exposition, pour le PEEK 90HMF40 : a) surface non traitée et b) surface traitée pendant 20 secondes en utilisant des particules à granulométrie moyenne de 110 $\mu$ m.

### II.3. Influence des conditions de traitement sur l'évolution de l'angle de contact apparent

#### II.3.1. Effet du temps de projection de particules

La Figure III. 14 montre l'évolution de l'angle de contact ( $\theta_a$ ) en fonction du temps de projection de particules pour tous les matériaux étudiés : les matrices pures PEEK 450 G (a), PEEK 90G (b), les composites renforcés à 30% en masse en fibres de carbone le PEEK 450CA30(c) et le PEEK 90CA30 (d), les composites renforcés en fibres de verre le PEEK 450GL30 (e), et le PEEK 90GL30 (f), le composite renforcé à 40% en fibres de carbone PEEK 90HMF40(g), le composite PEEK quasi-isotrope APC2/AS4 (h) et enfin le PEEK amorphe(i). Cette Figure montre que l'angle de contact mesuré augmente en fonction du temps de projection jusqu'à atteindre un état quasi-stationnaire après quelques secondes de durée de traitement. Ce phénomène est observé pour tous les matériaux étudiés. Ces résultats révèlent qu'il existe une corrélation entre le comportement au mouillage et la morphologie de surface générée par sablage. En effet, comme il a été montré dans le chapitre précédent la cinétique morphologique se stabilise aussi après moins de 5 secondes. Ces conclusions sont cohérentes avec l'analyse bibliographique qui montre que la mouillabilité est principalement gouvernée par la topographie et la physico-chimie de surface confirment ainsi les résultats obtenus et les résultats rapportés en littérature.



Suite →

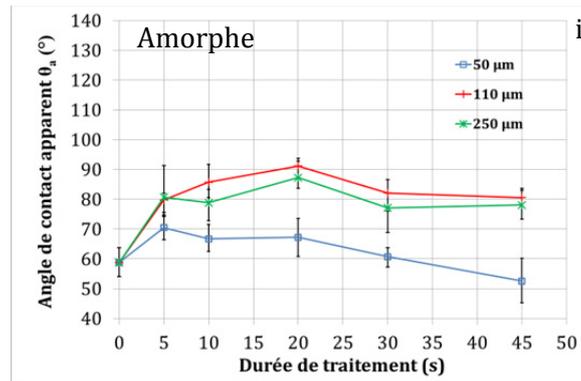


Figure III. 14. Evolution de l'angle de contact en fonction du temps de traitement pour tous les matériaux étudiés.

### II.3.2. Effet de la taille moyenne des particules

Les courbes précédentes (Figure III. 14) et la (Figure III-15), qui résument tous les résultats pour les matériaux à base de PEEK 90G et 450G montrent clairement que la taille moyenne des particules affecte le comportement au mouillage du PEEK et ses composites. L'utilisation de particules de grande taille lors du traitement de surface conduit à une augmentation de l'angle de contact apparent pour tous les matériaux étudiés.

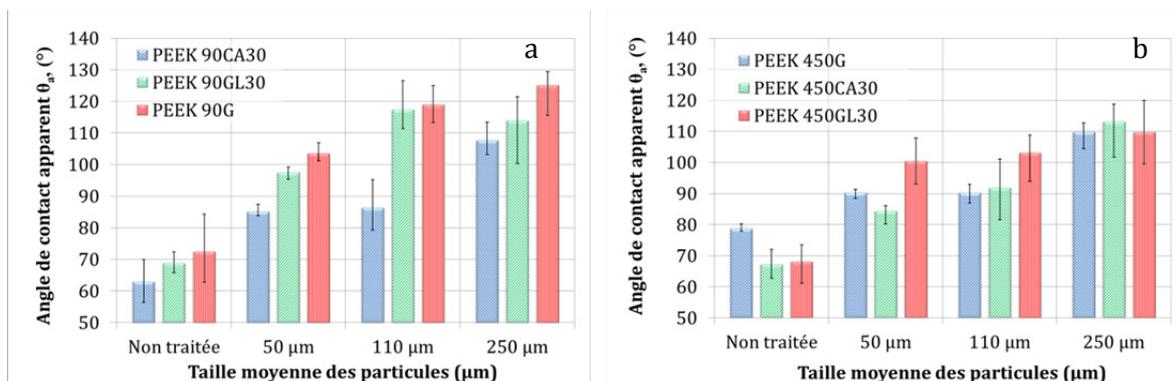


Figure III. 15. Evolution de l'angle de contact en fonction de la taille moyenne des particules : (a) PEEK 90G, 90CA30 et 90GL30, (b) PEEK 450G, 450CA30 et 450GL30.

## II.4. Corrélation entre le comportement au mouillage et la morphologie de surface

Pour les deux phénomènes (morphologie de surface, mouillabilité) un état quasi-stationnaire a été observé après 5 secondes de temps de projection. Afin d'étudier l'effet de la morphologie de surface sur le comportement au mouillage différentes conditions de traitement ont été choisies :

taille moyenne des particules : 50, 110 et 250  $\mu\text{m}$  ; deux durées de projections (5 et 20 secondes).

L'analyse morphologique des surfaces donne accès à un grand nombre de paramètres morphologiques (Chapitre II). Plus d'une centaine de paramètres normalisés calculés à partir des topographies 3D et plus de 200 paramètres normalisés déterminés à partir des profils de rugosité en 2D. En combinant les deux analyses la quantité de donnée à analyser est gigantesque. Pour cette raison, une analyse statistique basée sur le coefficient de corrélation ( $r$ ) a été effectuée dans le but de trouver les paramètres morphologiques pertinents influençant le comportement au mouillage.

La démarche effectuée pour analyser la corrélation entre la morphologie de surface et la mouillabilité (variation d'angle de contact) se base sur deux approches : la première se réfère aux paramètres morphologiques calculés à partir des topographies 3D et la deuxième, aux paramètres calculés à partir des profils 2D, en utilisant les outils statistiques.

#### II.4.1. Analyse statistique

L'un des outils statistiques le plus utilisé permettant de déterminer la relation entre deux groupes de données est le coefficient de corrélation ( $r$ ) définie par l'équation suivant.

$$r = \frac{\frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) * (Y_i - \bar{Y})}}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 * \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}} = \frac{\text{Cov}_{XY}}{S_X * S_Y} \quad \text{Eq.III. 8}$$

où,  $\text{Cov}_{XY}$  est le coefficient de covariance et  $S_x$ ,  $S_y$  sont les écarts types respectivement des groupes de données X et Y. Quand la valeur de  $r$  est proche de 1 ou -1, les deux groupes de données présentent une bonne corrélation ; en revanche si la valeur de  $r$  est proche de 0, les deux groupes de données évoluent de façon aléatoire. Le coefficient de covariance seul peut être aussi utilisé pour déterminer la relation entre les données. Cependant ce paramètre est dépendant des unités et de l'échelle des valeurs des données.

Dans notre cas d'analyse, le groupe de données X correspond aux paramètres morphologiques et Y à l'angle de contact apparent mesuré. Tous les paramètres définis dans les normes internationales (GPS Geometrical Product Specifications): ISO 12085, ISO 4287, ISO 25178, ISO 13565, ISO 12181 and EUR 15178N (Blanc 2011) ont été utilisés dans l'analyse statistique que ce soient les paramètres morphologiques calculés à partir des topographies 3D ou bien les paramètres calculés à partir des profils 2D (cf. Annexe I).

## Coefficient de corrélation (r)

Matériaux	Analyse 3D					Analyse 2D				
	$S_a$	$S_z$	$S_{sk}$	$S_{ds}$	$S_{sc}$	$R_a$	$R_{sk}$	$R_{ku}$	$R_z$	$1/K_r$
<b>90G</b>	0,88	0,96	-0,56	-0,96	0,97	0,92	-0,50	0,031	0,94	0,98
<b>90CA30</b>	0,99	0,95	0,92	-0,99	0,93	0,99	0,97	-0,87	0,99	0,99
<b>90GL30</b>	0,66	0,98	0,90	-0,78	0,73	0,70	0,74	-0,02	0,72	0,70
<b>450G</b>	0,99	0,99	-0,22	-0,95	0,94	0,99	-0,48	-0,93	0,99	0,99
<b>450CA30</b>	0,99	0,86	0,54	-0,96	0,88	0,99	0,67	-0,32	0,99	0,98
<b>450GL30</b>	0,99	0,90	0,43	-0,92	0,99	0,98	0,65	-0,85	0,98	0,99
<b>90HMF40</b>	0,96	0,28	0,89	-0,87	0,90	0,54	0,80	0,98	0,5	0,99
<b>Amorphe</b>	0,93	0,94	-0,81	-0,82	0,95	0,95	-0,88	0,03	0,99	0,95

Tableau III. 1. Exemple de valeurs du coefficient de corrélation entre la morphologie et l'angle de contact apparent pour tous les matériaux Victrex® étudiés (durée de projection de particules fixée à 5 secondes).

## II.4.2. Paramètres morphologiques pertinents en relation avec la mouillabilité

L'analyse statistique a permis de mettre en évidence les paramètres morphologiques ayant une bonne corrélation avec l'évolution de l'angle de contact apparent. Cependant, il se peut qu'un paramètre morphologique montre une bonne corrélation avec l'évolution de l'angle de contact mais que la signification physique de cette corrélation ne soit pas justifiable. Par exemple, dans le cas de l'analyse morphologique en 3D, le paramètre ( $S_z$ ) qui par définition est La hauteur maximale de la surface, du plus haut point à la plus profonde vallée présente une bonne corrélation avec l'évolution de l'angle de contact apparent. ( $S_z$ ), représente donc un seul point de la surface qui n'est pas représentatif de toute la surface. Par conséquent, seuls les paramètres morphologiques ayant une signification physique par rapport au comportement de la goutte sur une surface rugueuse sont pris en compte.

### II.4.2.1. Paramètres morphologiques calculés à partir des topographies 3 dimensions

*Cas des matériaux fournis par la société Victrex®*

Le premier paramètre morphologique présentant une bonne corrélation avec l'évolution de l'angle de contact apparent est le ( $S_a$ ), moyenne arithmétique des hauteurs de surface. Ce paramètre d'amplitude est généralement très utilisé pour évaluer les états de surface et dans le domaine de la mouillabilité des surfaces. La *Figure III. 16* montre les évolutions de l'angle de contact apparent en fonction de l'amplitude de surface en terme de ( $S_a$ ) pour les matériaux PEEK à base de résine 90G (a-b) et les matériaux PEEK à base de résine 450G (c-d).

Cette figure montre clairement que l'accroissement des hauteurs moyennes de surface conduit à une augmentation de l'angle de contact apparent. Ce phénomène est constaté pour tous les matériaux étudiés quels que soient la matrice, la nature, le taux du renfort et l'orientation de celui-ci. La mouillabilité de surface est donc sensible aux hauteurs de surface à l'échelle microscopique : plus les pics en surface sont hauts (augmentation du ( $S_a$ )) plus ils constituent une barrière micro-géométrique à l'étalement de la goutte. Ce type de constatation a déjà mis en évidence par (Kubiak 2010).

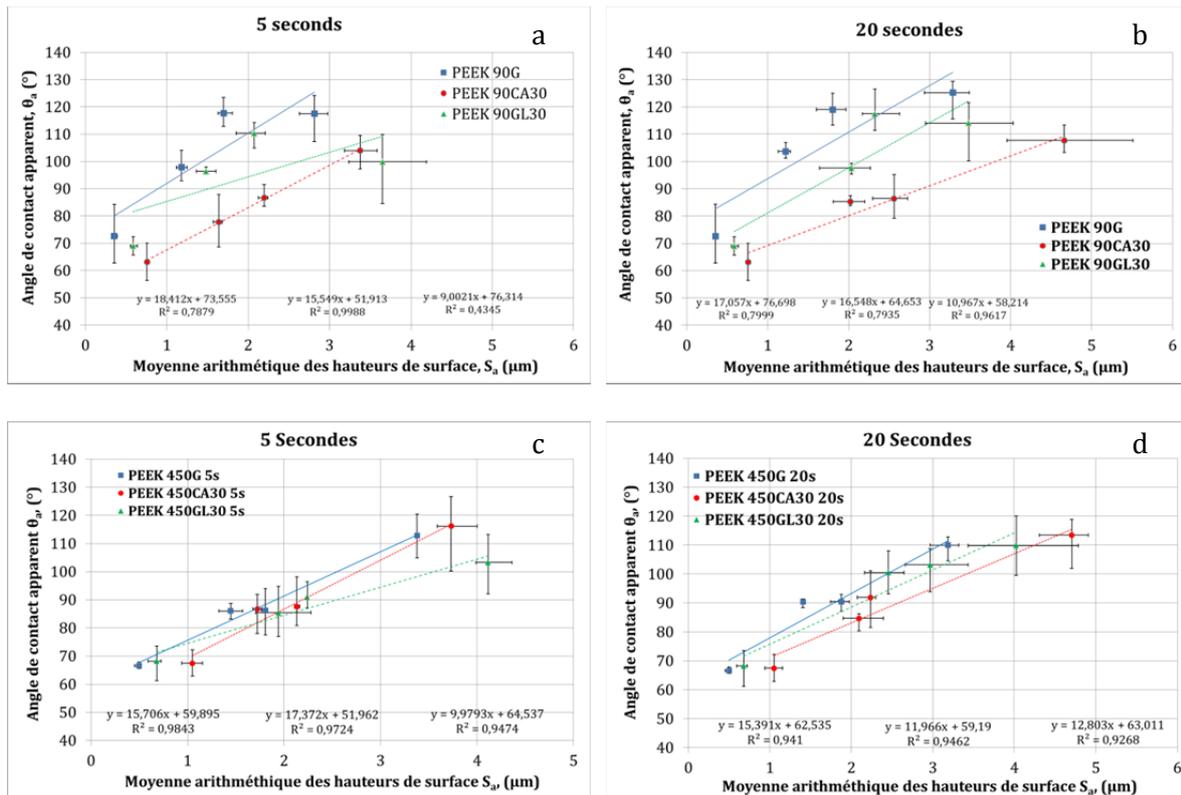


Figure III. 16. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction du paramètre ( $S_a$ ) : a et b) matériaux à base de résine PEEK 90G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement et c et d) matériaux à base de résine PEEK 450G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement.

Le deuxième paramètre présentant une corrélation avec l'évolution de l'angle de contact apparent est la densité des sommets ( $S_{ds}$ ), paramètre spatial décrivant la population de sommets présents en surface. La Figure III. 17 donne les variations de l'angle de contact apparent en fonction de la densité des sommets ( $S_{ds}$ ) pour tous les matériaux injectés. Les résultats expérimentaux montrent nettement que la diminution de la densité des sommets conduit à une augmentation de l'angle de contact apparent pour tous les matériaux étudiés. Ce résultat signifie que la densité des sommets est un paramètre à prendre en considération dans le domaine de la mouillabilité des surfaces. Au moment de son dépôt sur une surface, la goutte touche en premier

lieu les sommets des pics puis s'étale plus ou moins sur la surface par le biais des interactions physico-chimiques de la surface liées à l'énergie de surface du matériau. Cependant, au moment de l'étalement de la goutte sur la surface le déplacement du point triple de la goutte entre les trois phases solide/liquide/vapeur passe forcément dans sa trajectoire par les aspérités et les creux associés à la morphologie de surface. Une densité de sommets élevée conduit à une distance entre les sommets plus faible ce qui facilite le passage de la goutte d'une aspérité à une autre en fournissant une moindre énergie. En revanche, si la densité de sommets est faible la distance entre les pics est plus élevée et donc le passage du le point triple d'un sommet à un autre nécessite plus d'énergie. Ce phénomène conduit à l'augmentation de l'angle de contact apparent dans ce dernier cas.

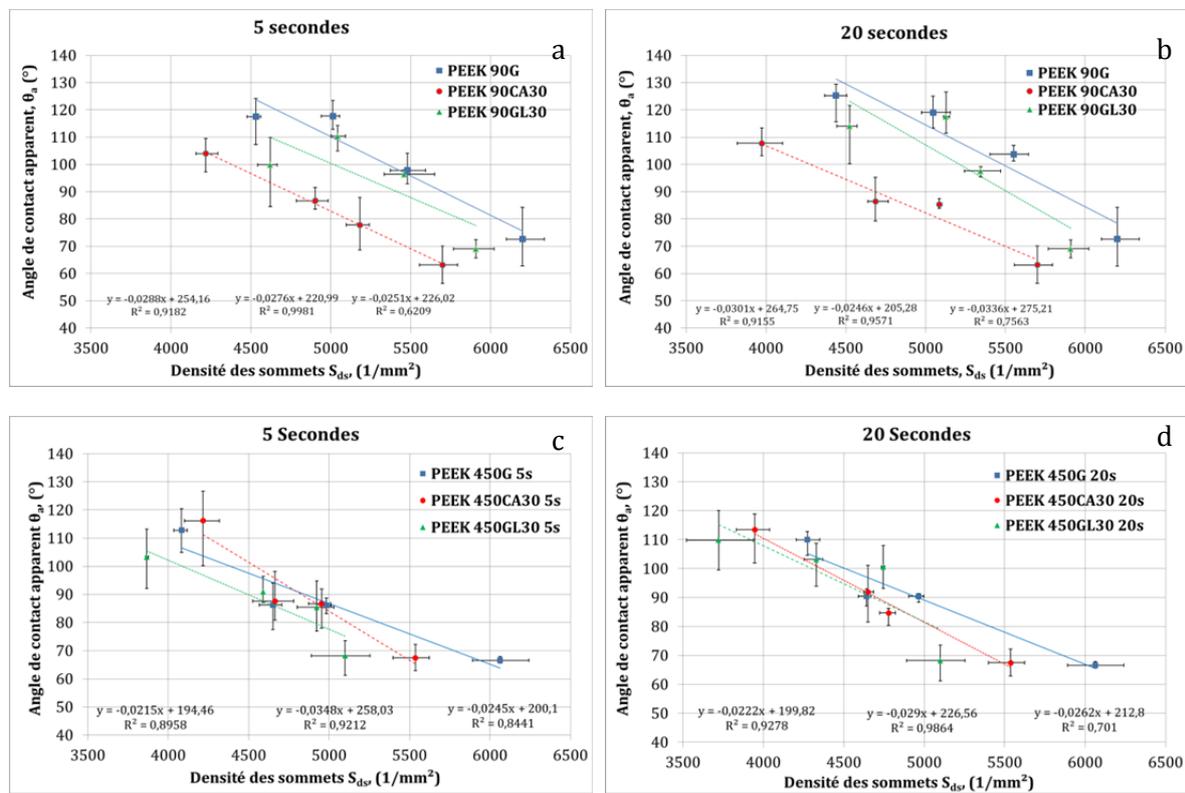


Figure III. 17. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction du paramètre ( $S_{ds}$ ) : a et b) matériaux à base de résine PEEK 90G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement et c et d) matériaux à base de résine PEEK 450G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement.

Etant donné que la goutte touche en premier lieu les sommets des pics, un autre paramètre calculé à partir des topographies 3D est important, la courbure moyenne des sommets ( $S_{sc}$ ). La Figure III. 18 montre l'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du paramètre ( $S_{sc}$ ). Ces résultats mettent en évidence que l'augmentation de la courbure moyenne des sommets conduit à une augmentation de l'angle de contact apparent.

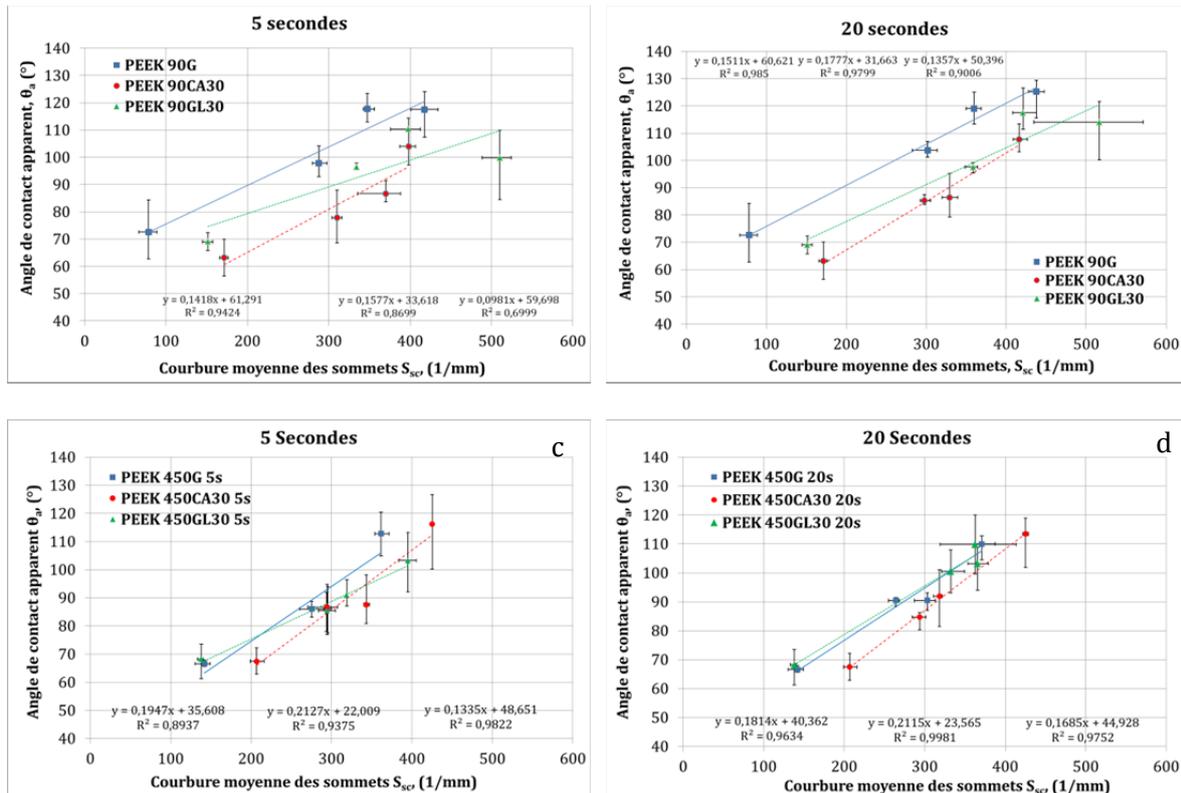


Figure III. 18. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction du paramètre ( $S_{sc}$ ) : a et b) matériaux à base de résine PEEK 90G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement et c et d) matériaux à base de résine PEEK 450G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement.

Il est important de mentionner que les résultats de l'évolution de l'angle de contact apparent en fonction des paramètres morphologiques de surface sont quasi similaires quelle que soit la durée de projection de particules jusqu'à 45 secondes.

#### Cas du composites APC2/AS4

L'analyse morphologique des surfaces traitées effectuée au chapitre II a montré que le composite APC-2/AS4 se caractérise par un état de surface différent par rapport aux composites injectés. Le composite APC-2/AS4 présente une anisotropie morphologique complexe, multi échelle, avant traitement et après sablage quelles que soient les conditions de traitement utilisé. La séparation des formes à partir des surfaces brutes a permis de montrer que les paramètres morphologiques calculés à partir des surfaces de microrugosité reflètent une évolution significative de la signature des conditions de traitement par sablage. En effet, ces résultats ont mis en évidence après quelques secondes, une stabilité des paramètres morphologiques en fonction du temps de traitement et une modification de la texture de surface avec la taille moyenne des particules. Ces observations sont, comme pour les composites injectés, similaires à celles constatées avec les essais de mouillabilité. Effectivement, l'angle de contact apparent est

quasi stable après quelques secondes de projection de particules mais il augmente avec la taille moyenne des particules (cf. Figure III. 14i).

La Figure III. 19 montre l'évolution de l'angle de contact apparent en fonction de la moyenne arithmétique des surfaces ( $S_a$ ) (a) et de la densité des sommets ( $S_{ds}$ ) (b) calculées à partir des surfaces de la microrugosité.

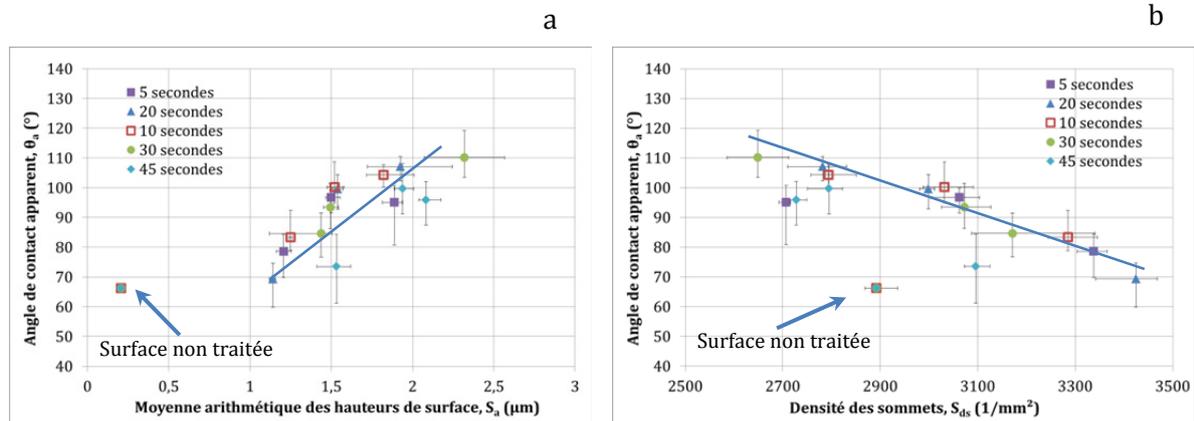


Figure III. 19. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction : a) la moyenne arithmétique des hauteurs de surface ( $S_a$ ) et b) la densité des sommets ( $S_{ds}$ ), pour le composites PEEK APC-2/ASA.

Cette figure permet de constater que comme dans le cas des systèmes injectés, l'angle de contact apparent est corrélé à la hauteur des surfaces (en terme de  $S_a$ ) et la densité des sommets (en terme de  $S_{ds}$ ) et que sa variation avec chacun des deux paramètres est similaire.

En outre, les paramètres de l'analyse morphologique calculés à partir des surfaces totales et des ondulations de surfaces associées aux mèches ont montré une dispersion non négligeable correspondante à l'hétérogénéité morphologique superficielle. De la même façon, l'extraction de profils à partir des surfaces 3D n'est pas représentative de la surface. Suite à ces constatations, l'analyse de corrélation entre l'angle de contact apparent et les paramètres morphologiques de ce matériau n'a été effectuée que sur les topographies 3D des surfaces de microrugosité.

#### II.4.2.2. Paramètres morphologiques calculés à partir des profils 2 dimensions (Cas des matériaux injectés Victrex®)

D'après l'analyse statistique, les paramètres pertinents montrant une bonne corrélation entre l'évolution de l'angle de contact apparent et la morphologie de surface sont : le paramètre ( $R_a$ ) moyenne arithmétique des hauteurs du profil et la pente moyenne des motifs de rugosité ( $1/K_r$ ).

Le premier paramètre ( $R_a$ ) est équivalent au ( $S_a$ ) calculé à partir des topographies 3D (cf. Chapitre II), ce qui signifie que l'évolution de l'angle de contact apparent est similaire dans le cas du ( $R_a$ ) comme dans le cas du ( $S_a$ ).

Le deuxième paramètre pertinent est la pente moyenne des motifs de rugosité ( $1/K_r$ ). D'autres auteurs ont mis le point sur ce facteur comme étant un paramètre qui décrit bien le comportement au mouillage vis-à-vis à la rugosité de surface (Chow, 1998; Ostrovskaya 2003; Kubiak, 2009). C'est un paramètre intéressant du point de vue de la description morphologique, ce paramètre est lié à l'écart entre les pics (AR) et la hauteur des pics (R) ( $1/K_r=2R/AR$ ), donc, il décrit la morphologie des profils de surface en terme d'amplitude (hauteur des pics) et de la densité des pics par unité de longueur (distance entre les pics) (cf. Chapitre II). La Figure III. 20 montre l'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du paramètre ( $1/K_r$ ) pour tous les matériaux mis en œuvre par injection.

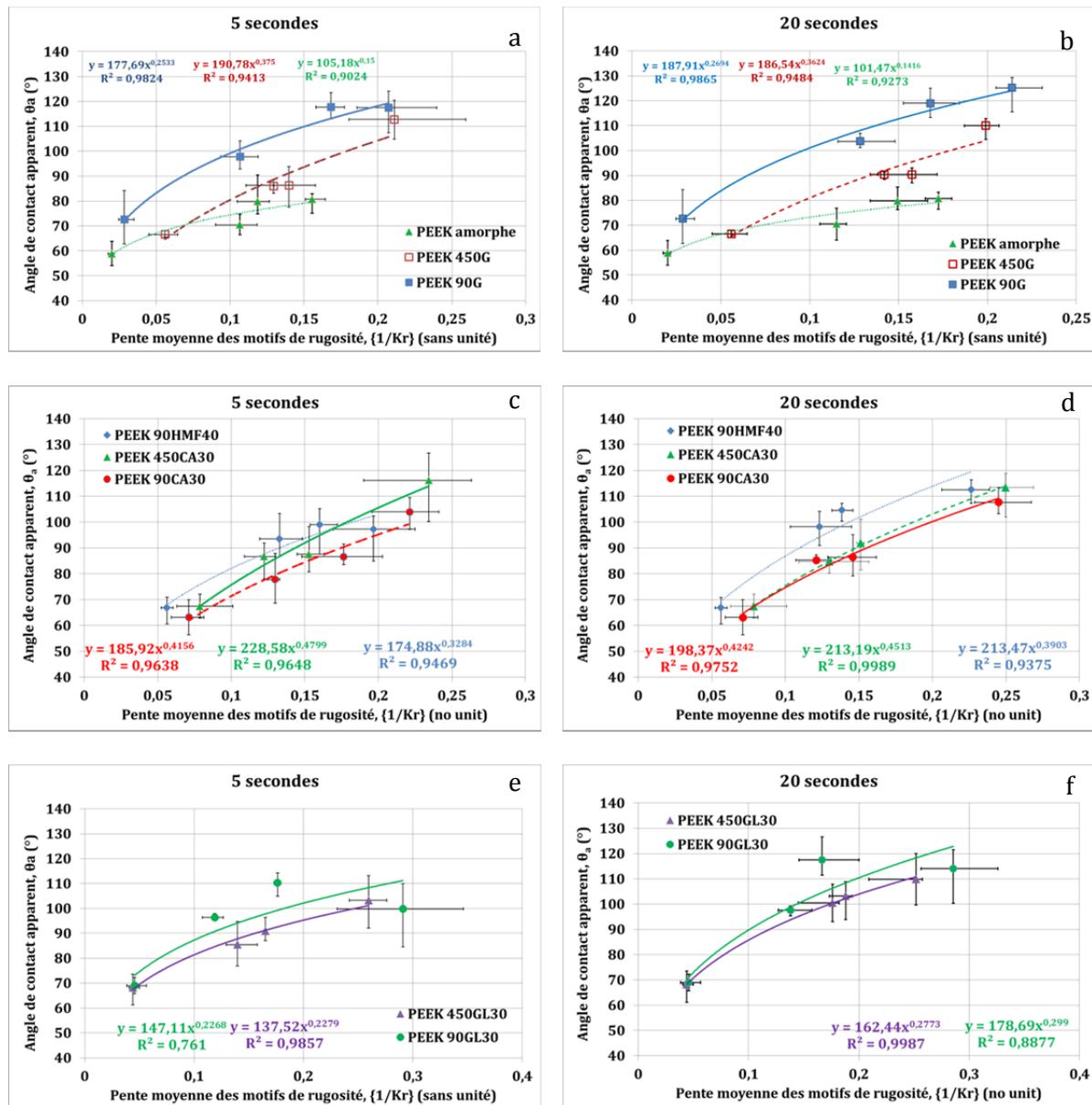


Figure III. 20. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction de la pente moyenne des motifs de rugosité ( $1/K_r$ ) pour tous les matériaux injectés.

L'angle de contact apparent augmente avec la pente moyenne des motifs de rugosité pour tous les matériaux étudiés avec des évolutions quasi-similaires.

La bonne corrélation entre le paramètre ( $1/K_r$ ) et l'angle de contact apparent est due à la micro géométrie de la rugosité de surface. Le traitement par sablage se traduit par la génération de pics et de creux en surface dépendant des conditions de traitement. Les pics les plus hauts constituent des obstacles à l'étalement de la goutte par les mécanismes physico-chimique liés à l'affinité entre le substrat et le solide (énergie de surface). Les creux profonds favorisent l'emprisonnement des gaz (air) entre la ligne de base de la goutte et le substrat. Par conséquent, l'augmentation de la pente moyenne des motifs conduit à une augmentation de l'angle de contact apparent. Il existe peu d'études concernant la relation entre le comportement au mouillage et la pente moyenne des motifs de rugosité ( $1/K_r$ ). Cependant Kubiak et al. ont montré une évolution similaire (Kubiak et al. (2010)). Ces auteurs ont étudié la cinétique de l'angle de contact apparent du moment de dépôt de la goutte ( $t=0s$ ) jusqu'au temps correspondant à l'angle statique ( $t=20s$ ) sur différents matériaux. Ils ont montré que l'étalement de la goutte est étroitement lié à la pente moyenne des motifs de rugosité ( $1/K_r$ ).

#### II.4.2.3. Proposition d'un facteur pour la caractérisation en 3 dimensions (caractérisation globale)

D'après l'analyse morphologique effectuée dans le chapitre II, il a été établi que les paramètres présentés pris séparément ne donnent pas une information morphologique suffisante de la surface. Le paramètre ( $S_a$ ) donne une information sur l'amplitude de surface, mais pas sur la distribution, la population ou la forme des pics. Le ( $S_{ds}$ ) informe sur la présence et la population des pics en surface mais ne donne aucune information sur la hauteur des pics. Aussi, le ( $S_{sc}$ ) donne des renseignements sur l'étalement des sommets des pics (si ils sont pointus ou larges) mais n'en donne aucun sur la hauteur ni sur la distribution des pics.

De ce fait, un nouveau facteur morphologique est proposé, dans le but d'avoir une meilleure description de la morphologie réelle de la surface. Ce nouveau facteur est basé sur la combinaison des deux paramètres décrits précédemment ( $S_a$ ,  $S_{ds}$ ). Ce paramètre est donc constitué de deux composantes : une composante d'amplitude (hauteurs de surface) et une composante spatiale (distribution et population des pics), décrivant ainsi la morphologie de surface en 3 dimensions. Etant donné que le ( $S_a$ ) est un paramètre à une dimension ( $\mu m$ ) et le ( $S_{ds}$ ) est à deux dimensions ( $1/\mu m^2$ ), pour avoir un paramètre adimensionnel, le facteur suivant ( $S_r$ ) est proposé :

$$S_r = \sqrt{S_a^2 * S_{ds}} \quad \text{Eq.III. 9}$$

Remarque : Ce paramètre n'est pas à confondre à un autre paramètre désigné par (SR tout en majuscule), défini dans les paramètres calculés à partir des profils 2D de rugosité. Ce paramètre

est reporté dans la norme internationale ISO12085, il décrit l'écart type des profondeurs de rugosité (Annexe I).

L'angle de contact apparent ( $\theta_a$ ) a été tracé en fonction de la variation de ( $S_r$ ) pour les matériaux à base de PEEK injectés comme le montre la *Figure III. 21*.

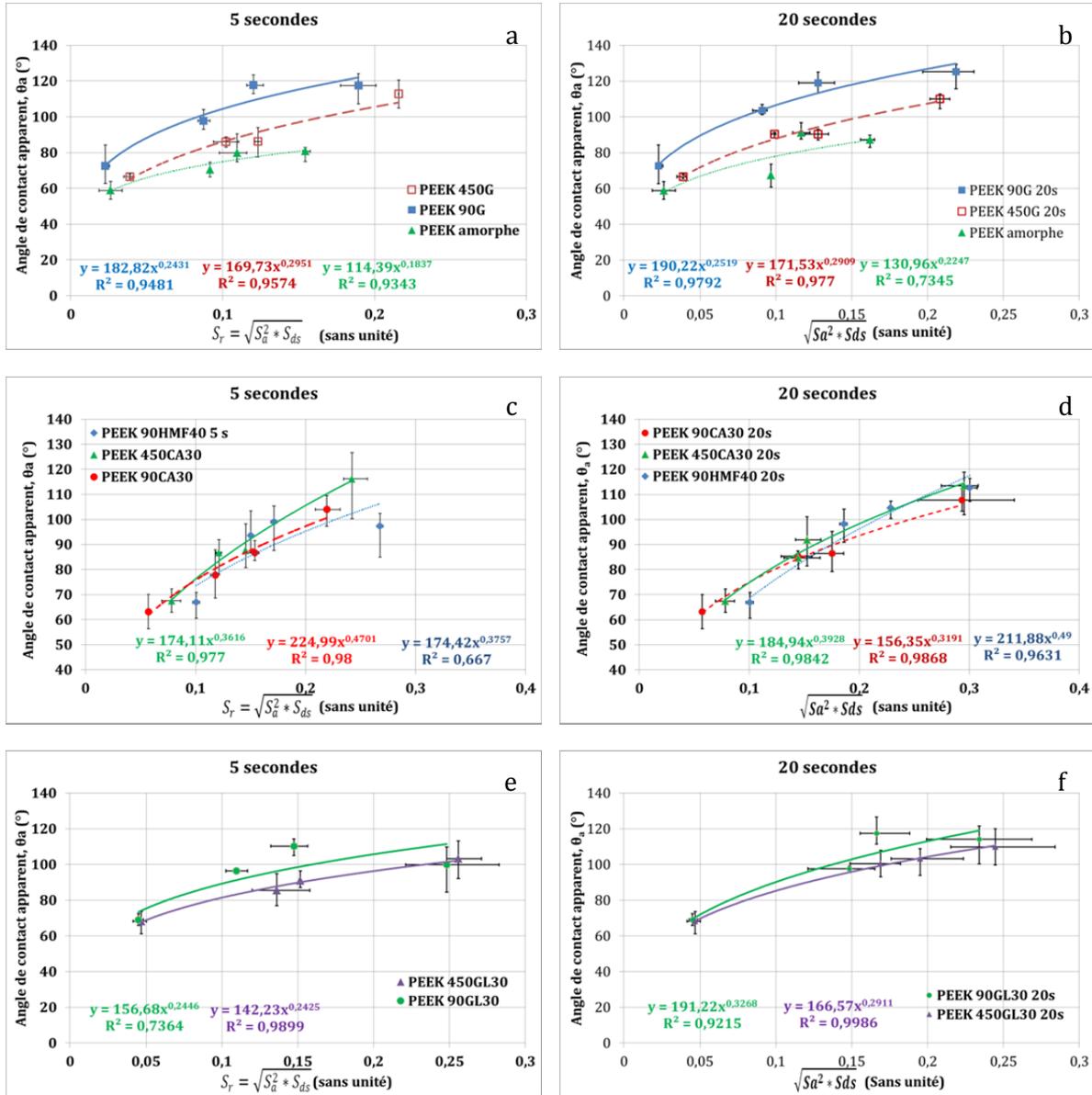


Figure III. 21. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction du nouveau facteur ( $S_r$ ) pour tous les matériaux injectés.

Cette Figure met en évidence une corrélation entre le facteur ( $S_r$ ) et l'angle de contact apparent pour tous les matériaux à base de PEEK injectés, meilleure que dans le cas du ( $S_a$ ) seul ou le ( $S_{ds}$ ) seul. Le ( $S_r$ ) calculé à partir des paramètres en 3 dimensions est quasiment l'équivalent du ( $1/K_r$ ) en 2 dimensions et le tracé de ( $1/K_r$ ) en fonction du ( $S_r$ ) reflète une bonne corrélation (cf. *Figure III. 22*). En effet, le ( $S_r$ ) est lié aux hauteurs des surfaces et la densité des sommets ce qui peut représenter la pente moyenne des motifs en surface.

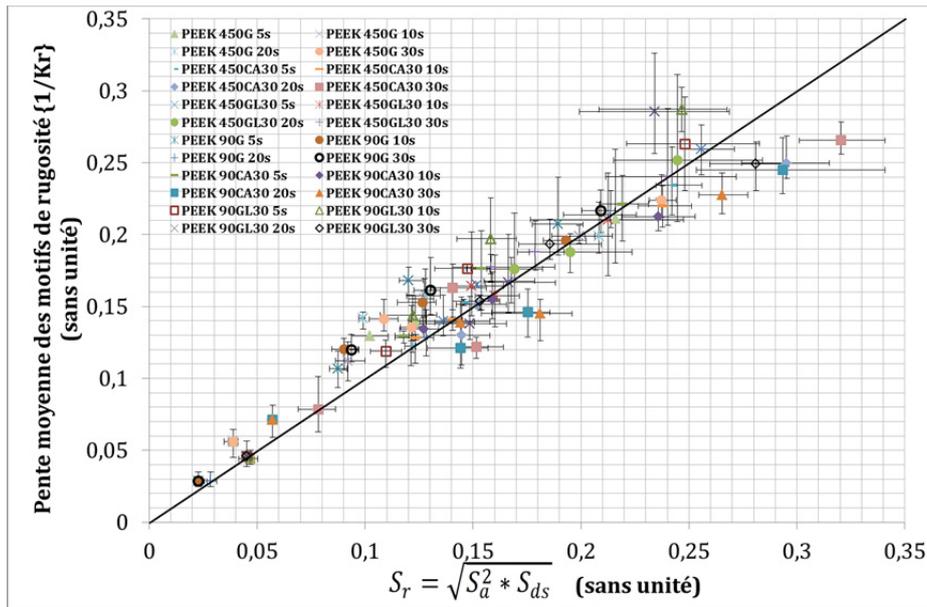


Figure III. 22. Corrélation entre la pente moyenne des motifs ( $1/K_r$ ) et le nouveau facteur proposé ( $S_r$ ), pour les matériaux à base de PEEK 90G, 450G et leurs composites. Durées de traitement de 5 à 45 secondes et taille moyenne des particules de 50 à 250  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas du composite APC-2/AS4, l'analyse en 2D n'est pas représentative de la surface. Le paramètre ( $S_r$ ) peut donc être utilisé en substitution. Comme pour les systèmes injectés l'angle de contact apparent augmente mais seulement après une certaine valeur de ( $S_r$ ) comme le montre la Figure III. 23. Ce résultat est probablement associé à la morphologie superficielle complexe de ce composite.

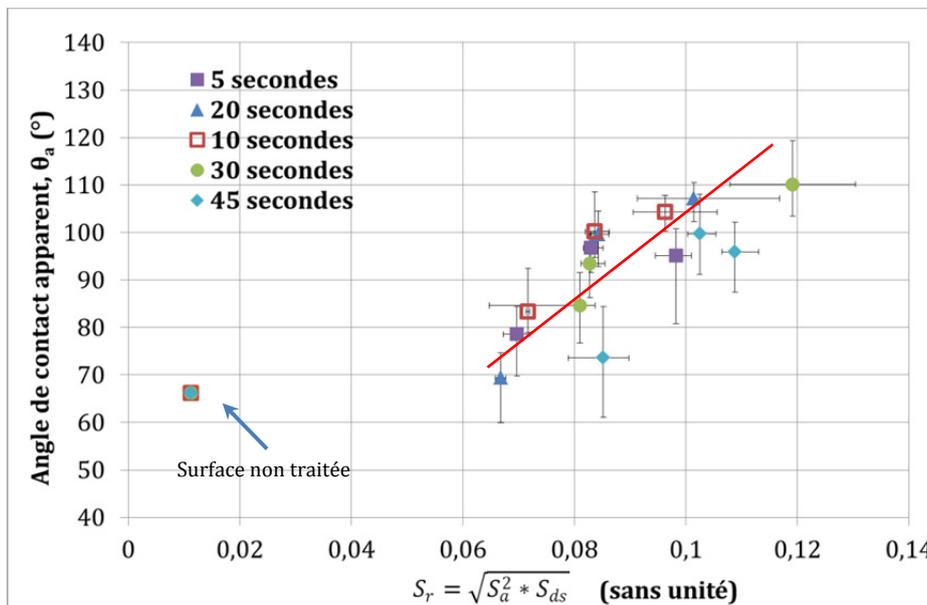
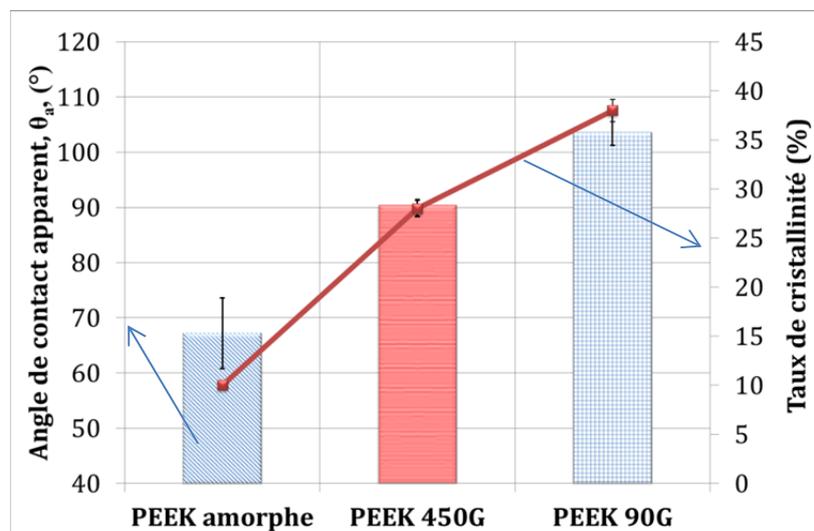


Figure III. 23. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction du nouveau facteur ( $S_r$ ) pour le composite APC-2/AS4.

### II.4.3. Influence de la physico-chimie de surface

Les résultats précédents ont mis en évidence un comportement au mouillage différent suivant les matériaux analysés d'une part et des corrélations entre l'angle de contact et les paramètres morphologiques les plus pertinents d'autre part. Dans le chapitre II il a été mis en évidence une relation entre le type de matériau et sa méthode de mise en œuvre avec sa morphologie avant et après traitement avec l'analyse conjointe MEB et profilomètre. En conséquence, la différence de comportement entre les différents systèmes étudiés peut être attribuée à l'effet morphologie. En effet, il est connu que la mouillabilité est gouvernée en partie par la texture superficielle, mais il est connu qu'à l'effet morphologique s'ajoute l'influence de la physico-chimie de surface (Dette 1964).

D'après la *Figure III. 21* (a et b) les matrices PEEK 90G, 450G et l'amorphe ont un comportement au mouillage différent. La matrice PEEK amorphe se caractérise par des angles de contacts apparents plus faibles que les matrices 450G et 90G pour une même morphologie de surface globale quasi-similaire. A titre d'exemple, les trois polymères présentent un ( $S_r$ ), de l'ordre de 0,09, dans les conditions suivantes : (durée de traitement 20 secondes, taille moyenne des particules 250 $\mu$ m), mais un comportement au mouillage très différent. Cette constatation est illustrée dans la *Figure III. 24*, qui donne les valeurs d'angle de contact apparent pour les trois matériaux non renforcés.



*Figure III. 24. Comparaison en les différentes matrices de l'angle de contact apparent et le taux de cristallinité.*

Ces polymères sont différents du point de vue de la masse moléculaire mais aussi, et c'est une conséquence comme il a été rappelé au chapitre I du point de vue taux de la phase cristalline. La *Figure III. 24* montre que l'augmentation du taux de la phase cristalline est corrélée avec l'augmentation de l'angle de contact apparent. Il est donc probable que la phase cristalline joue un rôle dans le comportement au mouillage. Cet effet est similaire à celui observé par Pittman et

al. (1969) qui ont mis en évidence une augmentation de la tension de surface critique  $\gamma_c$  (Zisman) et donc de la mouillabilité avec la réduction du taux de cristal de polyacrylates.

Dans le cas des composites, à base de PEEK renforcés par des fibres de carbone l'évolution de l'angle de contact est quasiment identique pour les trois matériaux PEEK 450CA30, 90CA30 et 90HMF40. Cette constatation indique que dans ce cas le comportement au mouillage principalement gouverné par la morphologie de surface et la présence des fibres de carbone. Cet effet est moins net sur les matériaux à renfort verre, la fraction volumique étant plus faible dans ce cas.

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre l'effet de la morphologie de surface générée par sablage sur le comportement au mouillage des matériaux à base de PEEK a été étudié.

Les résultats obtenus montrent clairement que la mouillabilité d'une surface solide est hautement influencée par la rugosité (morphologie) de surface. L'analyse statistique, utilisant le coefficient de corrélation, a permis de déterminer les paramètres morphologiques pertinents intervenant dans les mécanismes de l'étalement de la goutte.

La morphologie d'une surface peut être caractérisée en se basant soit sur les topographies 3D (paramètres morphologiques à 3 dimensions), soit sur les profils de rugosité (paramètres morphologiques à 2 dimensions). Pour cela, la corrélation statistique entre l'évolution de l'angle de contact a été menée avec ces deux approches dans le but d'identifier les paramètres clés influençant le comportement au mouillage.

Dans le cas de l'analyse à 3 dimensions, les paramètres ayant une influence sur la mouillabilité sont la moyenne arithmétique des hauteurs de surface ( $S_a$ ) et la densité des sommets ( $S_{ds}$ ). Néanmoins, ces deux paramètres pris séparément ne donnent pas une information suffisante sur la morphologie de surface. Un nouveau facteur morphologique est proposé, calculé à partir de la combinaison de ces deux derniers paramètres. Ce nouveau facteur, appelé ( $S_r$ ) décrit bien la hauteur des surfaces ainsi que la population et la distribution des hauteurs. L'évolution de l'angle de contact apparent montre une bonne corrélation avec la variation de ce nouveau facteur ( $S_r$ ).

Dans le cas d'analyse des profils à 2 dimensions, le paramètre pertinent montrant une bonne corrélation avec l'évolution de l'angle de contact apparent est la pente moyenne des motifs de rugosité ( $1/K_r$ ).

Dans les deux cas (3D ou 2D) les paramètres morphologiques pertinents font référence aux hauteurs et la distance entre les pics, ce qui explique l'augmentation de l'angle de contact par effet de barrières micro-géométriques causées par la morphologie de surface qui empêchent l'étalement libre de la goutte sur la surface.

Les résultats ont montré aussi que le comportement au mouillage n'est pas seulement gouverné par la morphologie de surface. La physico-chimie de surface initiale, en terme de taux de la phase cristalline, présence de fibre et nature des fibres, semble avoir une influence sur le comportement au mouillage.

# Chapitre IV : Assemblage par collage : comportement mécanique et durabilité

**C**e chapitre se divise en trois parties. La première section fait un point rapide sur les différentes techniques de caractérisation des assemblages collés. Dans un deuxième temps les propriétés des assemblages de type recouvrement simple ont été analysées en sollicitation monotone en fonction des différentes conditions de traitement de surface. Les résultats ont été ensuite reliés à la morphologie surfacique des substrats. Enfin, une analyse des scénarii d'endommagement se produisant dans le joint au cours d'une sollicitation de fatigue a été menée.

*Mots clés : Assemblage collé, morphologie de surface, simple recouvrement, cisaillement, fatigue, énergie dissipée.*



## Sommaire

### Partie I Assemblage par collage

I.1.	Introduction .....	173
I.2.	Adhésion-adhérence .....	173
I.3.	Méthodes de caractérisation des joints collés .....	174

### Partie II Caractérisation mécanique des assemblages par collage des composites à base PEEK

II.1.	Test de cisaillement à simple recouvrement .....	178
II.2.	L'adhésif structural .....	179
II.3.	Technique de fabrication des éprouvettes .....	182
II.4.	Protocole d'essai de cisaillement à simple recouvrement .....	185
II.5.	Evolution de la contrainte maximale à rupture en fonction des conditions de traitement .....	186
II.6.	Conclusion partielle .....	202

### Partie III Durabilité des assemblages par collage (Essais de fatigue)

III.1.	Présentation de l'essai de fatigue .....	203
III.2.	Configuration et préparation de surface des matériaux choisis .....	204
III.3.	Protocole d'essai de fatigue .....	205
III.4.	Exploitation des essais de fatigue .....	206
III.5.	Conclusion .....	216



## Partie I

### Assemblage par collage

#### I.1. Introduction

La réduction de la consommation de l'énergie constitue un défi majeur à l'heure actuelle dans le domaine des transports aussi bien automobile, que ferroviaire ou aéronautique. Afin de répondre à cet enjeu, l'allégement des structures par l'intégration et l'assemblage de matériaux est essentiel. Dans ce cadre, l'assemblage par collage est une technologie intéressante car elle présente un certain nombre d'avantages et, en particulier, une réduction notable de la masse des structures, une liaison continue et rigide qui permet une répartition uniforme des contraintes et une tenue améliorée des structures en fatigue, la possibilité d'assembler des matériaux très différents. Cependant des verrous scientifiques et technologiques limitent encore le développement de cette technologie, et en particulier : la difficulté à appréhender et maîtriser les mécanismes d'adhésion aux interfaces adhésif/substrat, et le manque de recul sur le comportement à long terme des assemblages collés soumis à des sollicitations environnementales et/ou mécaniques

#### I.2. Adhésion-adhérence

Les performances finales des assemblages collés dépendent de façon significative de la qualité des interfaces formées entre les divers constituants : substrat /adhésif et donc une meilleure compréhension des phénomènes d'adhésion est requise pour tenter de les améliorer. L'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produit lorsque deux matériaux sont mis en contact intime sur une surface commune, l'interface. Les différentes théories de l'adhésion prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques. Ces interactions pouvant être de diverses natures (ancrage mécanique, interactions de van der Waals, liaisons chimiques, interdiffusion, ...). En fait, il n'existe donc pas de théorie unique de l'adhésion mais un ensemble de modèles le plus souvent complémentaires, parfois contradictoires. Chacune de ces théories est valable dans un domaine précis dépendant de la nature des solides en contact et des conditions de formation des systèmes. Le fait que deux matériaux restent en contact est dû à deux phénomènes distincts mais complémentaires, l'existence de forces attractives moléculaires et/ou atomiques à l'interface et l'éventuelle existence d'un ancrage mécanique entre ces matériaux lorsque des rugosités et porosités de surface existent.

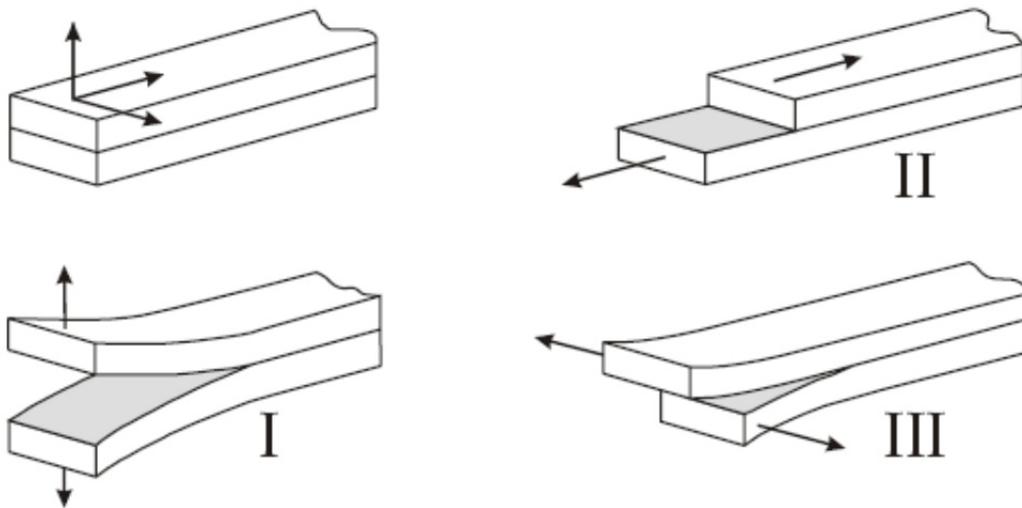
L'adhérence est caractérisée par la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux en contact intime c'est à dire pour surmonter ces interactions interfaciales. De nombreux tests

industriels sont disponibles (Cognard 2000, Cognard 2006, Kinloch 1987, Roche 1982) pour mesurer l'adhérence mais aucun d'eux ne fait l'unanimité.

### I.3. Méthodes de caractérisation des joints collés

La prévision de la qualité des joints est majoritairement réalisée par caractérisation expérimentale sur éprouvettes. Deux grandes approches sont principalement rencontrées.

- a) *Les tests basés sur la mécanique de la rupture* permettant la détermination de l'énergie de rupture en mode I ou II (cf. *Figure IV.1*).



*Figure IV. 1. Les trois modes de ruptures fondamentaux.*

Ces méthodes sollicitent principalement l'interface. On trouve les essais de clivage de type DCB (Double Canteliver Beam, cf. *Figure IV.2a*) ou TDCB (Trapped Double Canteliver Beam, cf. *Figure IV.2b*), caractérisant la rupture en mode I ou II, (clivage à force imposée, norme ASTM D 3433-75/85) (Montois 2006) qui s'apparentent aux essais de délaminage des composites ou en coin (clivage à déformation imposée). Ces essais peuvent être réalisés aussi en fatigue (Erpola 2004, Azari 2010). Les essais de flexion sont aussi très utilisés en quatre points ( $G_{Ic}$ ) ou trois points avec plot en adhésif selon la norme ISO 14679-1997. Si le premier est en général réservé en priorité aux assemblages métal-céramique (Hattali 2010), le second est bien adapté à la caractérisation des assemblages collés (Aufroy 2006, Roche 2006).

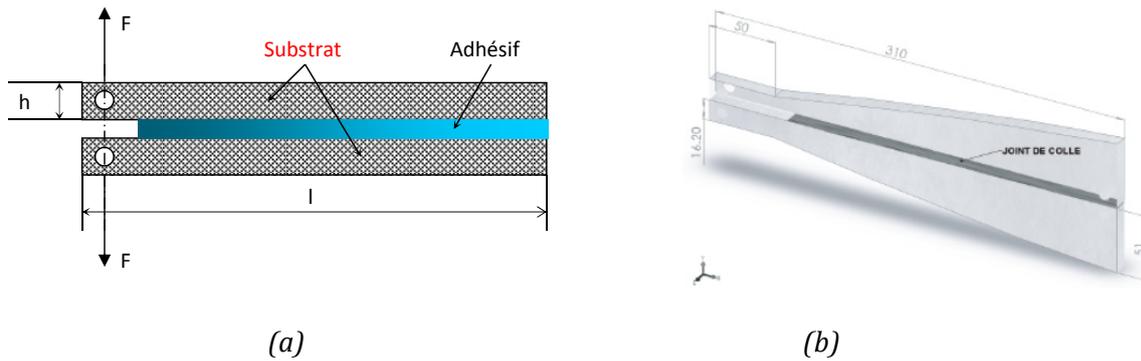


Figure IV. 2. Eprouvettes du test (a) double cantilever (DCB) et (b) TDCB.

b) Les essais donnant accès à la résistance à la rupture du joint dans sa globalité.

Les sollicitations sont principalement en cisaillement. Le test le plus classique utilisé pour les substrats rigides est le test de cisaillement à simple recouvrement (normes ISO 4587-2003, ASTM D 1002-94, NFT 76-107) (cf. Figure IV.3) qui peut être mené aussi bien en quasi-statique qu'en fatigue. Il ne nécessite pas d'usinage complexe des adhérents ce qui est appréciable dans le cas de substrat composite. Cependant, le problème majeur rencontré dans ce genre de test est la flexion des substrats qui induit un moment de flexion en bout de joint engendrant une contrainte normale plus importantes aux extrémités de la zone de recouvrement qu'au centre de la zone collée (Guedes 2008, Kim 2002) (cf. Figure IV.4), et éventuellement une rupture des substrats fins (composites hors axes ou à fibres discontinues).

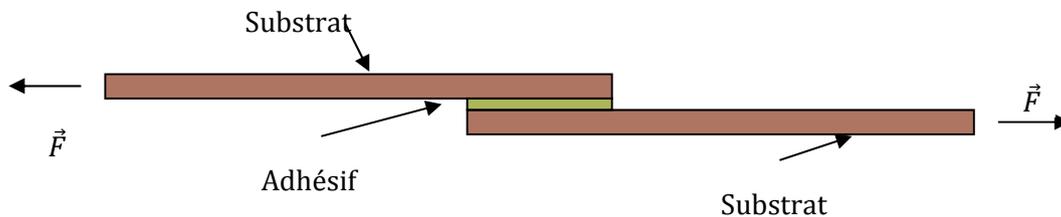


Figure IV. 3. Principe du test de cisaillement à simple recouvrement.

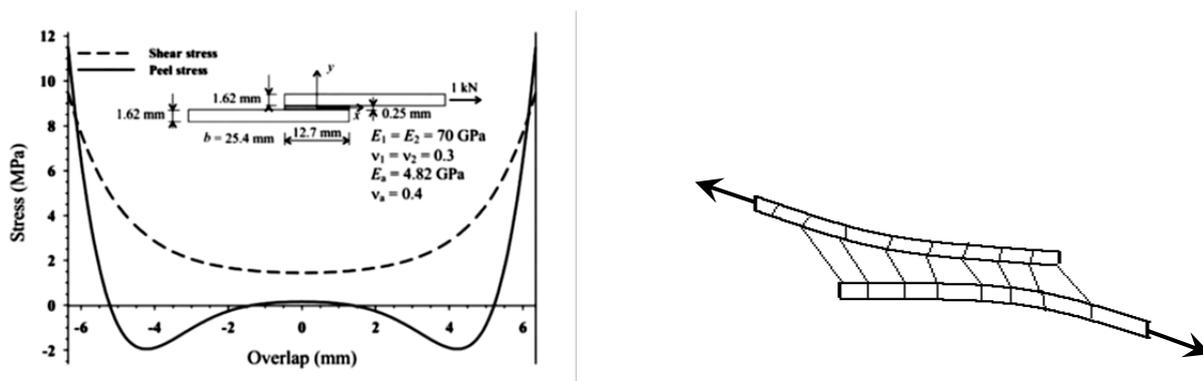
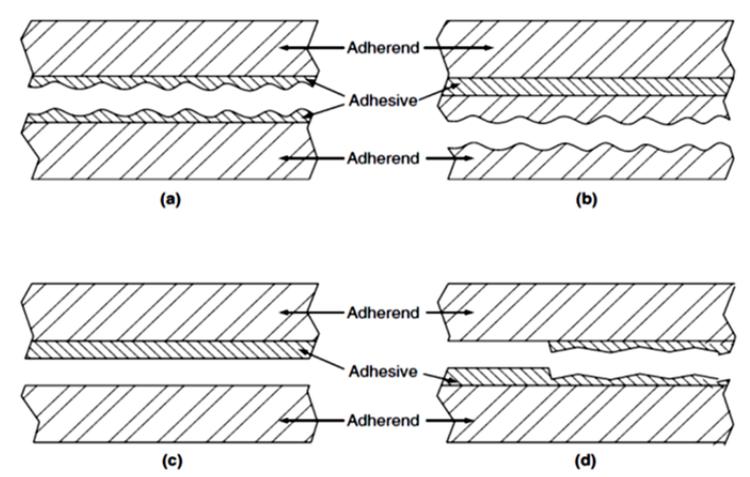


Figure IV. 4. Profil de contraintes d'un joint collé sollicité en cisaillement par traction (Banea 2009)

Afin d'éviter ce problème, on peut solliciter l'assemblage collé en compression (Guedes 2008), ou utiliser les assemblages à double recouvrement (Cheuk 2002, Keller 2005). Les essais en compression sont difficiles à réaliser et les joints à double recouvrement peuvent être des sources de dispersion s'ils ne sont pas strictement symétriques. C'est la raison pour laquelle le test de cisaillement à simple recouvrement est majoritairement employé malgré les défauts exposés ci-dessus. Dans ces tests on sollicite l'ensemble du joint. Les contraintes n'étant pas concentrées dans l'interface, les ruptures peuvent donc être adhésives, cohésives dans le joint ou mixtes, suivant les caractéristiques de l'assemblage et les conditions environnementales comme le montre la *Figure IV.5*.



*Figure IV. 5. Rupture dans les assemblages collés : cohésive (a) cohésive dans le substrat (b) adhésive (c) ou mixte (d) (Robert 2004).*

En dehors de ces deux grandes méthodes on peut citer :

- l'essai couronne (Hassoune-Rhabbour 2009), qui est assimilable aux essais de déchaussement (push through) dans le cas des composites modèles à monofilament (Large 1996). Dans le cas des assemblages collés, un cylindre métallique jouant le rôle de substrat est inséré dans une couronne d'adhésif et on mesure la force de décohesion substrat/adhésif.
- l'essai de torsion (Zanni-Deffarges 1994) qui donne la contrainte de cisaillement à rupture. Le principal inconvénient est le même que dans le cas précédent.
- le montage développé par ARCAN (Arcan 1987) puis modifié par (Cognard 2005) est un montage permettant des sollicitations diverses, allant de la traction, au cisaillement, en passant par tous les modes mixtes intermédiaires.

Comme les matériaux monolithiques, les assemblages collés sont très sensibles aux sollicitations alternées et de nombreux systèmes industriels sont soumis à ce type de sollicitations. En outre,

les chargements cycliques sont souvent plus discriminants que les sollicitations monotones vis-à-vis des assemblages collés. Ainsi de nombreux travaux sont consacrés à la fatigue.

La fatigue des joints collés est abordée principalement par deux des méthodes classiques décrites précédemment :

- Mesure de la vitesse de propagation d'une fissure et du taux de restitution d'énergie sur d'éprouvette entaillée (en général de type DCB ou TCB (en mode I)) en fonction du nombre de cycles à force (ou contrainte) imposée (Azari 2011).
- Sollicitation de joint à simple ou double recouvrement à contrainte (force) ou déformation (déplacement) cyclique imposée jusqu'à rupture du joint. Ce type d'essai permet l'établissement de courbes de type SN ou de Wöhler pour la prévision du comportement en fatigue d'un couple substrat/adhésif donné (Ferreira 2002, Khalili 2008). On retiendra, en particulier, les travaux de Blanchard (Blanchard 1996) inspirés d'une démarche "fretting" (Terekhina 2011). Cette étude menée sur un assemblage à simple recouvrement modifié pour éviter au maximum les effets de clivage, analyse l'évolution de la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) en fonction de la déformation ( $\gamma$ ) imposée. L'analyse des cycles permet d'extraire deux informations principales qui sont d'une part l'énergie dissipée ou aire du cycle qui traduit la capacité d'amortissement et d'autre part, la raideur du cycle du joint (pente des cycles)  $\tau = f(\gamma)$ .

Même à l'aide de moyens de calculs sophistiqués, le comportement d'un joint collé en service est difficile à prévoir du fait du champ de contraintes souvent complexe mais aussi de la nature "multimatériaux" (substrat, adhésif, interface) de celui-ci, et nécessite encore une grande partie d'empirisme. Dans ce travail, outre la prise en compte des propriétés des assemblages en relation avec la morphologie des substrats, une analyse des scénarii d'endommagement se produisant dans le joint au cours de la sollicitation en fatigue sera menée.

## Partie II

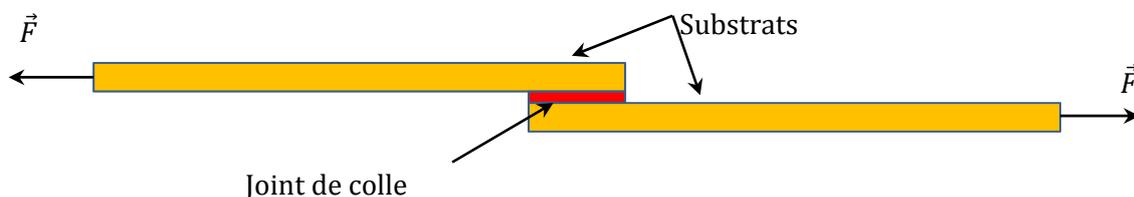
### Caractérisation mécanique des assemblages par collage des composites à base PEEK.

L'assemblage par collage du PEEK et ses composites se caractérise par des propriétés mécaniques du joint non satisfaisantes lorsque le substrat n'est pas traité. L'application d'un traitement de surface a pour principal but d'améliorer le comportement mécanique des assemblages par collage des matériaux à base de PEEK. Dans les chapitres précédents, l'influence du traitement de surface par sablage sur la topographie micro-géométrique des surfaces et le comportement au mouillage des surfaces des matériaux à base de PEEK ont été présentés. Dans cette section l'étude de la résistance mécanique des joints collés à substrat PEEK en fonction des conditions de traitement de surface est abordée.

#### II.1. Test de cisaillement à simple recouvrement

Il existe plusieurs méthodes de caractérisation des joints collés : tests de cisaillement ou simple et double recouvrement, test de restitution d'énergie en mode I tel que le clivage (Double Cantilever Beam DCB, Trapped Double Cantilever Beam TDCB ou test d'insertion de coin test Boeing), test de traction en bout et test de pelage etc....

Le test de cisaillement plan, à simple recouvrement (cf. *Figure IV. 6*), a été choisi pour la caractérisation mécanique des assemblages par collage. Ce type de test est relativement simple et rapide à mettre en œuvre, et très utilisé dans l'industrie aéronautique. Il est adapté pour des mesures comparatives en fonction des changements morphologiques des surfaces associées au traitement de surface des pièces.



*Figure IV. 6. Principe d'essai à simple recouvrement.*

Les éprouvettes se composent de deux parties substrat qui sont collées à leurs extrémités sur une surface bien déterminée. L'éprouvette ainsi réalisée est sollicitée en traction à vitesse constante dans le but de déterminer la force  $\vec{F}$  (N) nécessaire à la rupture du joint et d'en déduire la contrainte maximale à rupture ( $\tau_r$ ) en (MPa) en utilisant la relation suivante :

$$\tau = \frac{\vec{F}}{A} \quad \text{Eq.IV. 1}$$

où A est la surface du recouvrement (mm<sup>2</sup>).

## II.2. L'adhésif structural

L'adhésif choisi dans le cadre de ce travail est une colle structurale utilisée généralement dans les industries aéronautiques. Il s'agit d'une colle bi-composants de type époxyde, 3M 9323 B/A fabriquée par la société 3M®. Elle est composée d'une base époxyde et d'un durcisseur à base d'amine modifié. Les principales propriétés de l'adhésif fourni par le fabricant sont décrites dans le *Tableau IV. 1*.

	Base 9023 B	Accélérateur 9023A
<b>Couleur</b>	Blanc crème	Rouge
<b>Base</b>	Résine époxyde modifié	Amines modifiés
<b>Masse volumique</b>	1,18	1,06
<b>Rapport mélange en masse</b>	100	27
<b>Rapport mélange en volume</b>	100	30

*Tableau IV. 1. Caractéristiques de l'adhésif.*

L'étude de la cinétique de réticulation de la colle et l'influence des proportions des mélanges peut aboutir à une optimisation des propriétés physiques de l'adhésif final en termes de dureté, flexibilité ou viscosité. Cependant cette étude ne rentre pas dans le cadre de ce travail et le cycle de cuisson et les proportions choisis sont ceux préconisés par le fabricant en l'occurrence un rapport de mélange en masse de 100% pour la base époxyde en ajoutant une masse équivalente à 27% de la masse de l'époxyde pour le durcisseur. Ce mélange a été gardé constant pour toutes les éprouvettes collées.

### II.2.1. Analyse thermique de l'adhésif

L'analyse différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour caractériser l'adhésif à l'état liquide et après réticulation. Après avoir réalisé le mélange des deux composants avec les proportions en poids mentionnées ci-dessus, l'adhésif a été caractérisé en (DSC) en effectuant, dans un premier temps, une montée de température avec une vitesse de chauffe de 10°/min de -50°C à 250°C afin de déterminer la température de T<sub>g</sub> zéro ainsi que l'enthalpie totale de la réaction de réticulation. Puis l'échantillon est refroidi rapidement (-200°/min) pour être analysé lors d'un

second passage dans les mêmes conditions que le premier balayage afin de déterminer la température de  $T_g$  infinie.

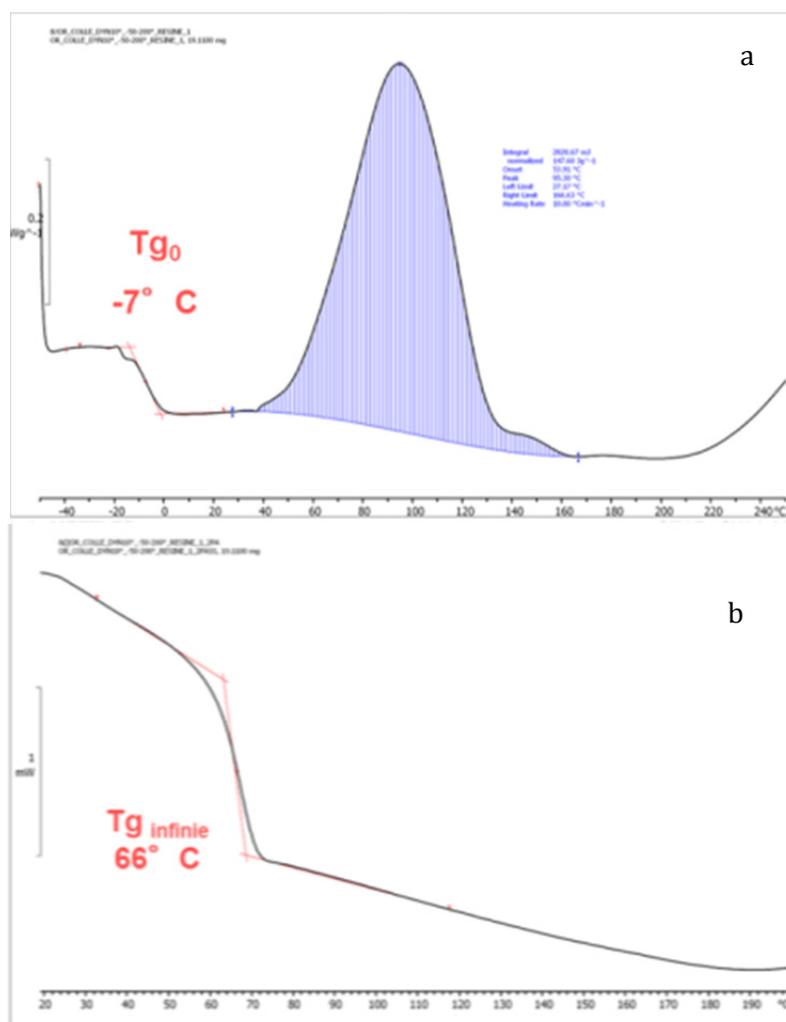


Figure IV. 7. Caractérisation de l'adhésif à l'état liquide : (A) premier passage, (b) second passage.

Les résultats montrent que l'adhésif se caractérise par une température de transition vitreuse à l'état liquide ( $T_{g0} = -7^{\circ}\text{C}$ ), et une température de transition vitreuse après réticulation totale d'environ ( $T_{g\infty} = 66^{\circ}\text{C}$ ) (cf. Figure IV. 7).

Le cycle de cuisson de la colle conseillé par le fabricant est une isotherme à  $65^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures. La température de transition vitreuse est égale environ à  $66^{\circ}\text{C}$ .

Les propriétés thermomécaniques de l'adhésif massique ont été analysées par (DMA) (Figure IV. 8). Une plaque de l'adhésif massique a été élaborée par mélange des deux composants, 100% de la base époxyde et 27% du durcisseur. La plaque a été réticulée dans une étuve en conditions isothermes :  $65^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures. Après cuisson, les échantillons ont été découpés de la plaque de l'adhésive massique pour les tests de DMA (2 mm x 2 mm x 10 mm). Les essais sont conduits sous les conditions suivantes :

- Sollicitation dynamique en traction-compression;
- Déplacement imposé de  $5 \times 10^{-5}$  mm;
- Fréquences 0.1, 0.3, 1, 3 et 10 Hz;
- Plage de température 25°C à 200°C avec une rampe de 1°C/min.

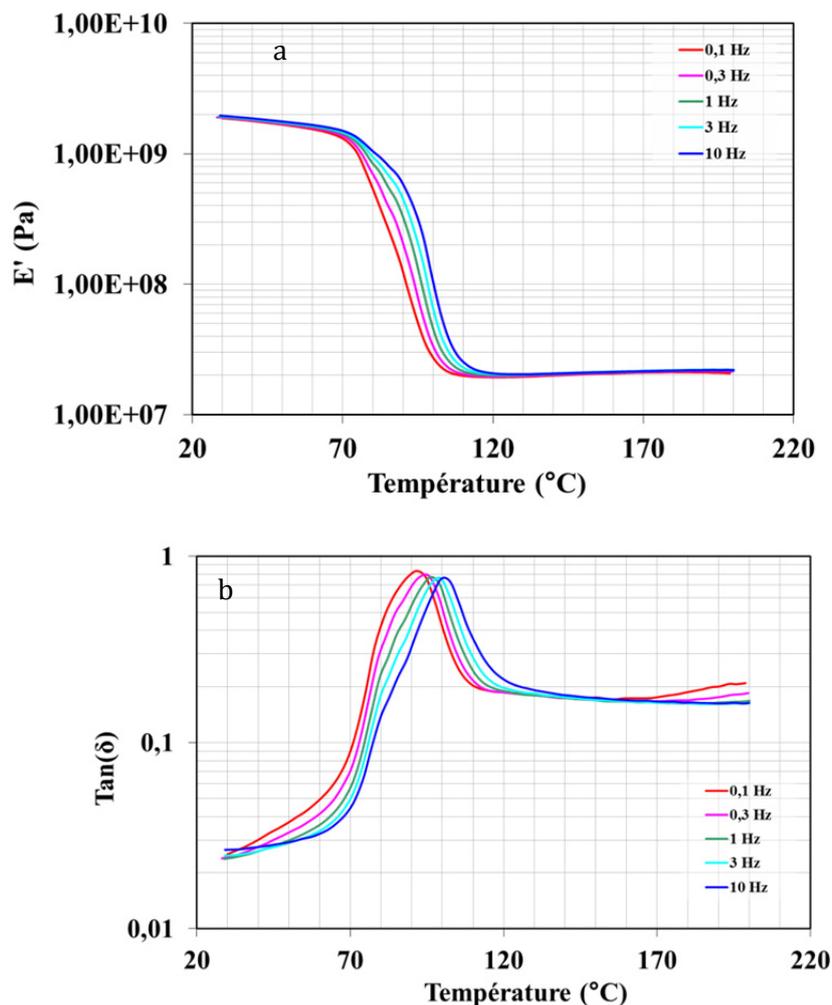


Figure IV. 8. Evolution du module de Young ( $E'$ ) (a) et la tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) (b) en fonction de la température à différentes fréquences avec une vitesse de chauffe de 1°C/min pour : l'adhésif massique (colle 3M 9323 B/A).

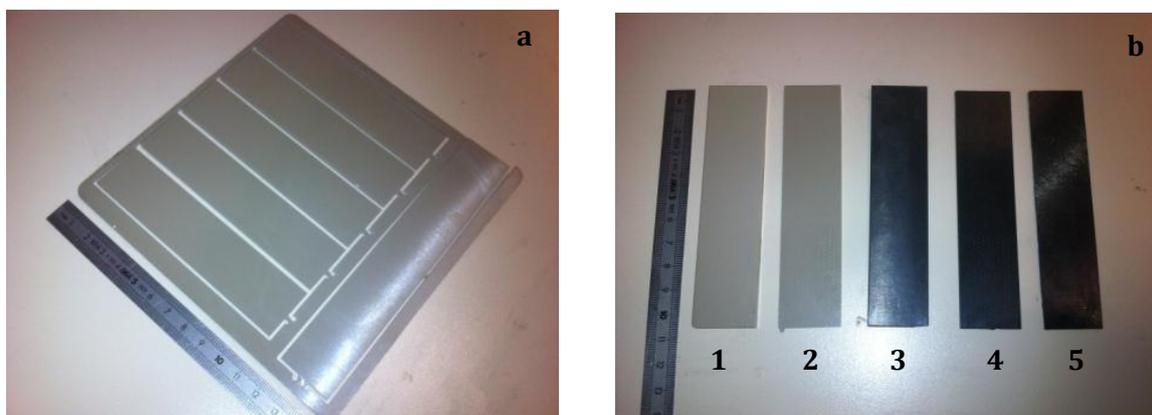
Fréquence (Hz)	0.1	0.3	1	3	10
Colle 3M 9323 B/A	92	94	96	99	100

Tableau IV. 2. Température de la relaxation  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ) en fonction des fréquences de sollicitation pour la colle 3M 9323 B/A. Les valeurs sont en (°C).

## II.3. Technique de fabrication des éprouvettes

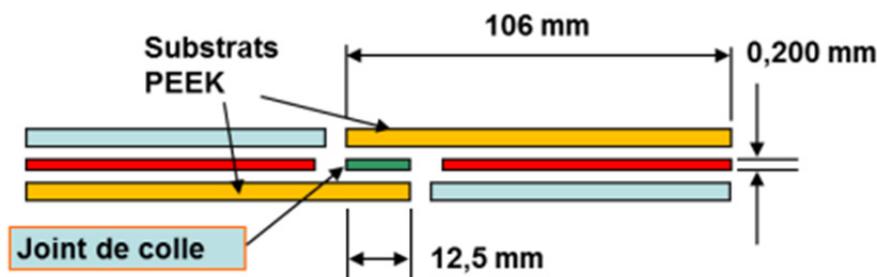
### II.3.1. Découpe des échantillons

Les matériaux réalisés à partir du PEEK 90G et le composite stratifié quasi-isotrope ont été retenus pour l'étude du comportement mécanique des assemblages collés. Les éprouvettes ont été réalisées à partir des plaques des matériaux en utilisant la technique de découpage à jet d'eau à haute pression, qui offre des tolérances dimensionnelles appréciables (cf. *Figure IV. 9*). La découpe s'est effectuée en prenant compte de l'alignement des fibres. Les matériaux obtenus chez Victrex® ont été découpés selon le sens de l'injection (la longueur de l'éprouvette est parallèle au sens des fibres (PEEK 90G)). Le composite PEEK quasi-isotrope a été découpé soit parallèlement à la direction des fibres au niveau de la fibre neutre, et dans ce cas le pli extérieur est orienté à 45°, soit à 45° par rapport à la direction des fibres au plan neutre et dans ce cas le pli extérieur est orienté à 90°.



*Figure IV. 9. a) Exemple de découpe d'éprouvettes destinées pour les essais de cisaillement à simple recouvrement (PEEK 90GL30), (b) éprouvette découpées ; 1) PEEK 90G, 2) PEEK 90GL30, 3) PEEK 90CA30, 4) PEEK 90HMF40 et 5) PEEK quasi - isotrope*

Les dimensions des éprouvettes de l'essai à simple recouvrement sont définies dans la norme internationale ISO 4587 de 2003 : substrats (106,25mm x 25mm) ; recouvrement de la surface collée (12,5mm x 25mm) ; épaisseur du joint (200 $\mu$ m  $\pm$  40 $\mu$ m). Après assemblage, l'éprouvette finale présente une longueur totale de 200mm (cf. *Figure IV. 10*).

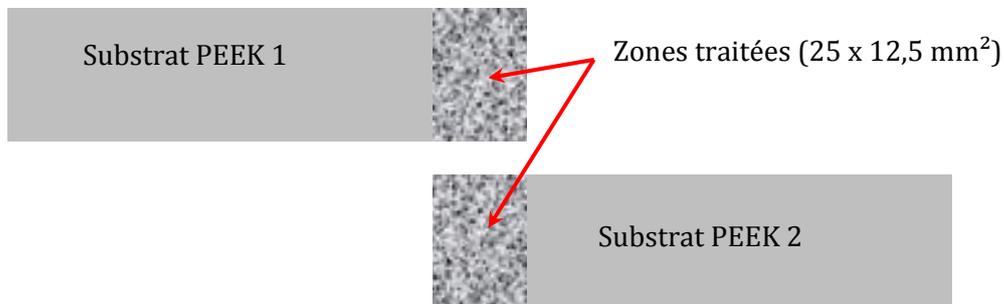


*Figure IV. 10. Dimensions des éprouvettes à simple recouvrement.*

### II.3.2. Préparation des surfaces

Dans le but de la compréhension de l'effet de la topographie de surface sur la résistance du joint collé, différentes conditions de traitement par sablage ont été analysées. L'analyse morphologique de surface a montré que le temps de projection de particules a peu d'influence sur la topographie de surface (chapitre 2). Par conséquent, seuls deux temps de traitement ont été retenus (5 secondes et 45 secondes). En revanche, la variation de la granulométrie moyenne pour un temps de projection fixé génère des différences morphologiques notables. Les trois granulométries moyennes des particules ont été utilisées ( $50\mu\text{m}$ ,  $110\mu\text{m}$  et  $250\mu\text{m}$ ).

Avant collage et après découpe des échantillons, les parties à coller sont traitées par sablage comme le montre la *Figure IV. 11*. Le traitement a été effectué dans la sableuse dans les conditions décrites précédemment.



*Figure IV. 11. Diagramme schématique montrant les zones traitées par sablage avant collage. Echelle non respectée.*

Juste après traitement, les échantillons sont lavés à l'eau pendant 5 secondes afin d'éliminer les particules de sable qui peuvent rester en surface. L'utilisation de l'eau a été choisie d'une part pour sa non-réactivité avec le PEEK et sa bonne stabilité chimique et d'autre part pour son efficacité d'enlèvement de particules par l'action de la pression et le frottement de l'eau en surface sans altération de la morphologie de surface. Les échantillons sont ensuite séchés rapidement avec de l'air comprimé puis nettoyés à l'éthanol pendant 15 minutes dans un bain ultrasonique. Après séchage, les joints collés sont réalisés. L'opération de collage s'effectue le jour même du traitement de surface dans le but d'éviter les contaminations ultérieures après nettoyage.

Dans le cas des composites à fibres continues PEEK APC2/AS4, l'analyse morphologique de surface a montré qu'ils présentent une anisotropie morphologique en surface complexe. Afin de mettre en évidence l'effet de cette anisotropie sur le comportement de l'assemblage par collage deux configurations de premier pli ont été étudiées. Dans le premier cas, le pli extérieur est orienté à  $45^\circ$  par rapport à la direction de sollicitation et dans le second cas, il est orienté à  $90^\circ$  suivant la direction de sollicitation.

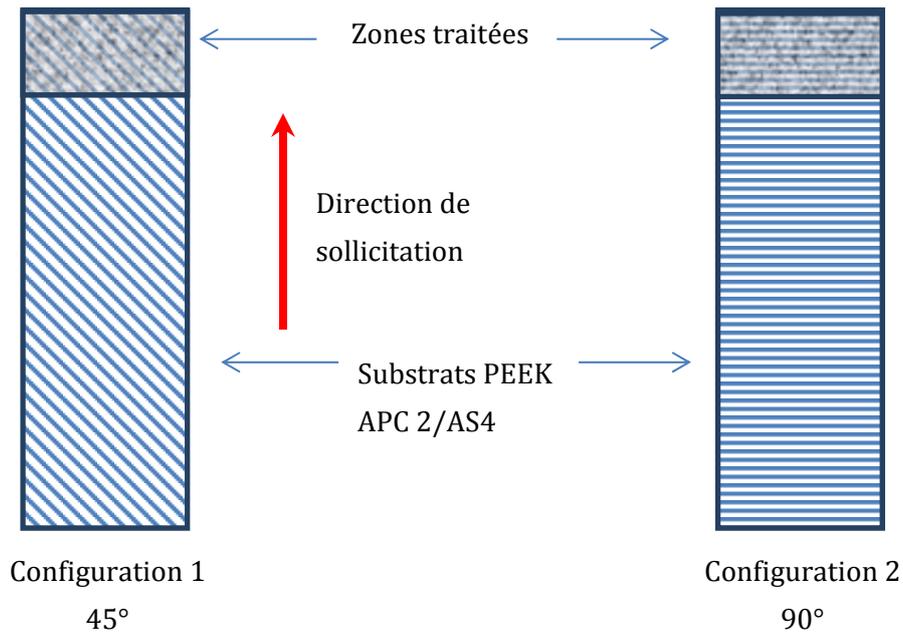


Figure IV. 12. Configurations de traitement et orientation du premier pli pour le composite PEEK APC-2/AS4. Echelle non respectée.

### II.3.3. Fabrication des éprouvettes

Un montage spécial a été conçu et élaboré au laboratoire permettant la fabrication des éprouvettes collées (cf. Figure IV. 13). Ce montage permet de maîtriser l'alignement des deux parties à coller ainsi que l'épaisseur du joint de colle en utilisant des cales en acier de même épaisseur que le joint de colle. En outre, le nettoyage de l'excédent de colle avant réticulation est possible.

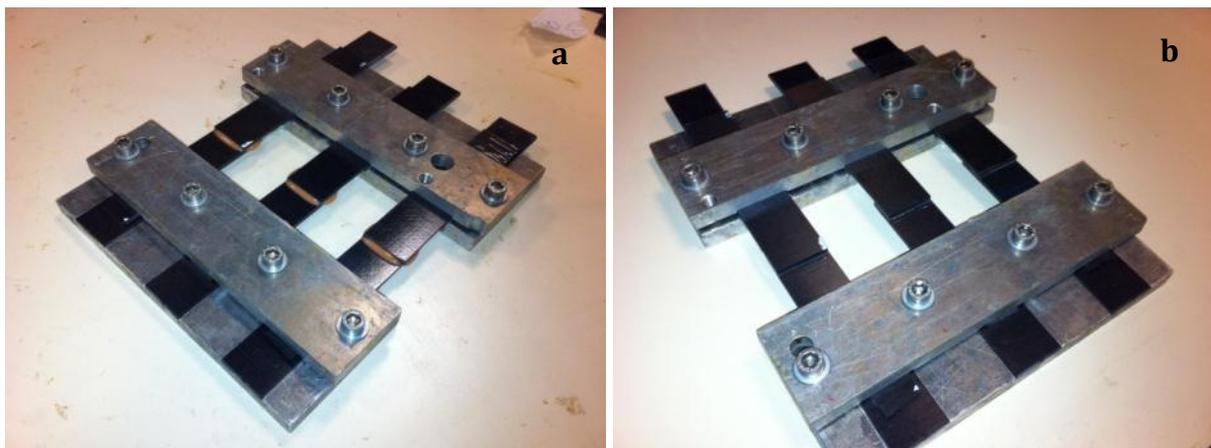
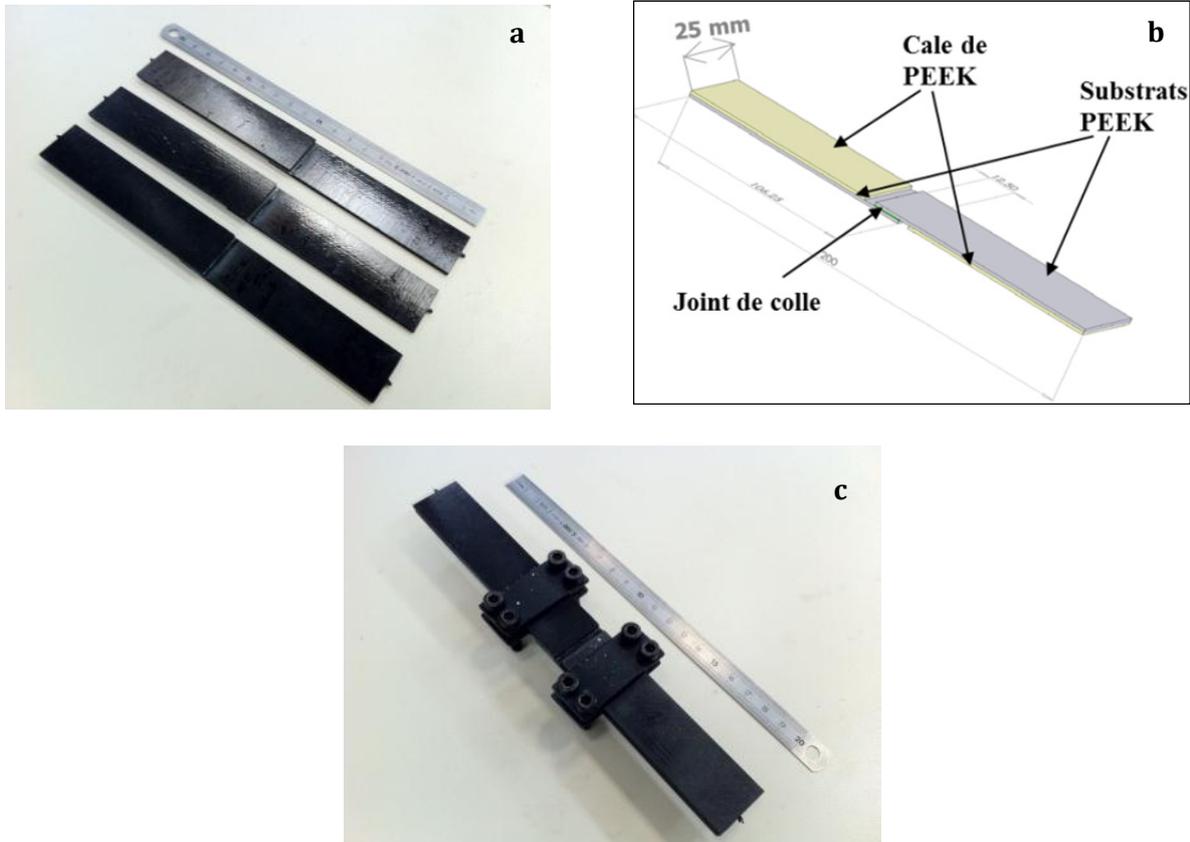


Figure IV. 13. Montage de fabrication d'éprouvette de collage : a) avant nettoyage de la colle, (b) après nettoyage.

Les montages sont placés dans une étuve pour la réticulation de la colle. Après, le cycle de cuisson le joint collé est refroidi à l'air.

Dans un souci de symétrie des éprouvettes et afin de réduire au maximum les contraintes de flexion générées aux extrémités du joint de colle deux cales sont fixées aux éprouvettes de part et d'autre. Une des cales a la même épaisseur que le clinquant en acier, et l'autre présente la même épaisseur et la même nature que les substrats à tester (cf. *Figure IV. 14*). Les cales sont maintenues par des brides des deux côtés de l'éprouvette afin de pouvoir les utiliser dans d'autres tests (cf. *Figure IV. 14*).



*Figure IV. 14. Eprouvettes destinées pour les essais mécaniques de collage : (a) Eprouvette après réticulation, (b) vue schématique de l'éprouvette et (c) éprouvette finale.*

#### **II.4. Protocole d'essai de cisaillement à simple recouvrement**

Les essais de cisaillement à simple recouvrement ont été menés sur une machine de traction (MTS® de type Bionix®) à déplacement et force contrôlés, dont la charge maximale est de 25 KN. Ce système est une machine multi-axiale permettant une sollicitation monotone ou cyclique et en traction et/ou en torsion (cf. *Figure IV. 15*). Les tests ont été effectués en conditions monotones avec une vitesse de déplacement de la traverse contrôlée de 1 mm/min pour toutes les configurations et tous les matériaux testés. Un montage spécial a été conçu pour adapter une étuve sur la machine de traction afin de maintenir une température quasiment constante pour toutes les configurations testées (température ambiante 23°C ±1°C). Le déplacement et la force

sont enregistrés automatiquement au cours des essais. Un suivi des évènements d'Emission Acoustique (EA) a été réalisé pendant les essais dans certains cas à l'aide du système Mistras 2001 de Physical Acoustics Corporation (PAC) (Annexe II). Les signaux d'EA sont détectés à l'aide d'un capteur piézoélectrique (nano 30) relié à l'échantillon par une graisse de type silicone à l'aide d'un montage spécifique. Les signaux sont amplifiés par un pré et un post-amplificateur avec un gain total de 70dB. Le seuil de détection de l'EA a été fixé à 35dB.



Figure IV. 15. Dispositif expérimental pour la caractérisation mécanique des joints collés.

## II.5. Evolution de la contrainte maximale à rupture en fonction des conditions de traitement

### II.5.1. Composites PEEK 90G renforcés par des fibres discontinues

Les quatre matériaux à base de PEEK 90G, la matrice pure PEEK 90G, et PEEK 90HMF40 et le composite renforcé par des fibres de verre PEEK 90GL30 ont été testés. Trois éprouvettes correspondantes pour chaque configuration de traitement de surface (durée de projection et granulométrie moyenne) ont été caractérisées. La valeur de la contrainte maximale est la résultante de la moyenne géométrique des trois éprouvettes sollicitées, et les barres de dispersions correspondent aux écarts maximum et minimum par rapport à la moyenne.

La Figure IV. 16 montre un exemple de courbes contrainte-déplacement pour les matériaux composites à base de PEEK avant et après traitement pour le PEEK 90CA30. Les résultats montrent que le traitement par sablage (projection de particules) améliore considérablement la résistance en cisaillement du joint de colle. Le traitement permet une augmentation d'un facteur 5 après traitement (25 MPa) par rapport au substrat non traité (5 MPa).

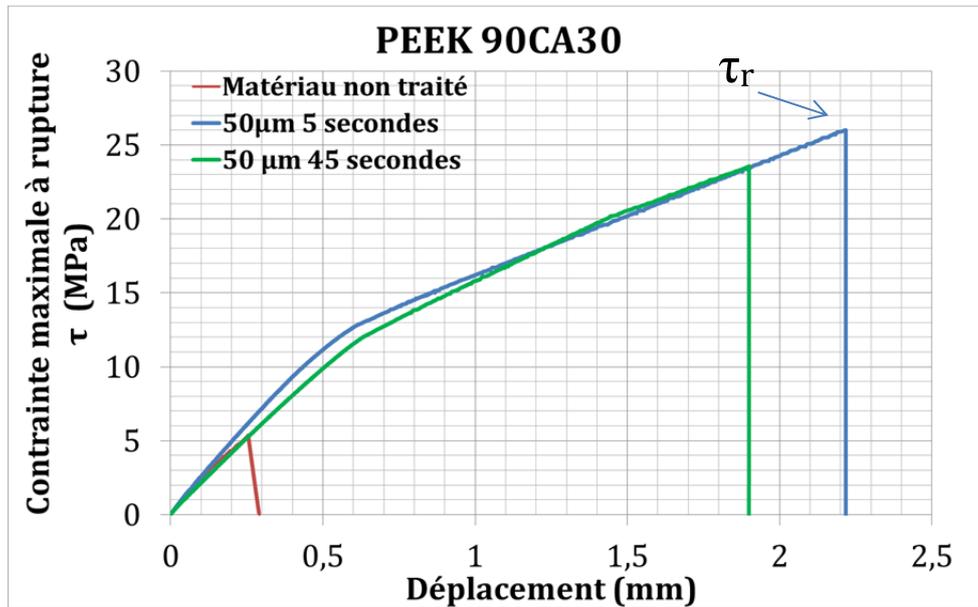


Figure IV. 16. Exemple de courbes contraintes de cisaillement en fonction du déplacement du (PEEK 90CA30) avant et après traitement.

Dans le cas de la matrice pure PEEK 90G et après traitement par sablage la rupture a lieu dans le substrat quelle que soit la configuration du traitement comme le montre la Figure IV. 17. Ce type de rupture est dû aux contraintes de flexion aux bords du joint de colle introduites par la déformation de l'éprouvette.



Figure IV. 17. Rupture d'éprouvette PEEK90G dans le substrat.

Ces résultats mettent en évidence l'effet bénéfique du traitement sur le comportement de l'assemblage par collage. Cependant, afin de relier, ce comportement aux modifications morphologiques dû au sablage et aux paramètres associés, seuls les matériaux PEEK 90CA30, PEEK 90GL30 et PEEK 90HMF40 ont été étudiés dans la suite.

### II.5.1.1. Influence des paramètres de projection

La contrainte de cisaillement à rupture ( $\tau_r$ ) a été tracée en fonction de la taille moyenne des particules et deux durées de projection (5 et 45 secondes) pour les composites renforcés par des fibres discontinues à base de PEEK 90G (Figure IV. 18). Les résultats montrent clairement une augmentation de la contrainte de cisaillement après application de traitement pour tous les matériaux étudiés quels que soit la nature des fibres et le taux de fibres. En outre, les résultats obtenus sont quasiment similaires pour les deux durées de traitement pour une granulométrie donnée. Par conséquent, le temps de projection n'a pas d'influence notable sur la résistance du joint de colle au-delà de quelques secondes de traitement. En revanche, la taille moyenne des particules a un effet non négligeable sur le comportement mécanique du joint de colle. L'utilisation de particules fines ( $50\mu\text{m}$ ) conduit à une résistance à la rupture la plus élevée...L'application du traitement de surface par sablage modifie l'état de surface en termes de topographie en créant des pics et creux en surface conduisant ainsi à une augmentation de la surface spécifique des zones traitées. Par conséquent, l'accroissement de la résistance du joint de colle est probablement lié à cette augmentation. Cependant, pour bien comprendre les raisons de cette augmentation de ( $\tau_r$ ) une étude de corrélation entre les paramètres morphologiques (rugosité) et le comportement de l'assemblage par collage a été effectuée.

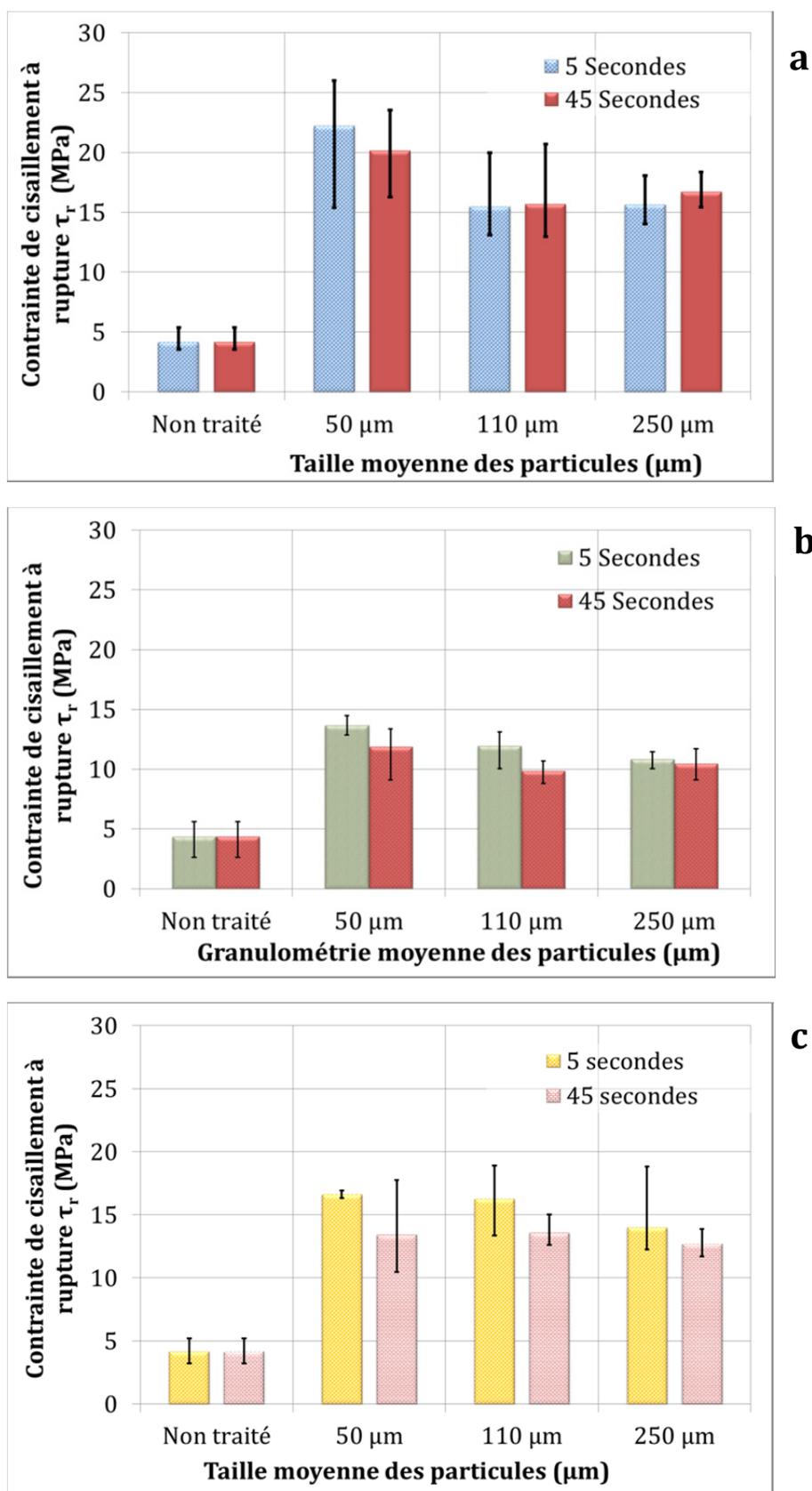
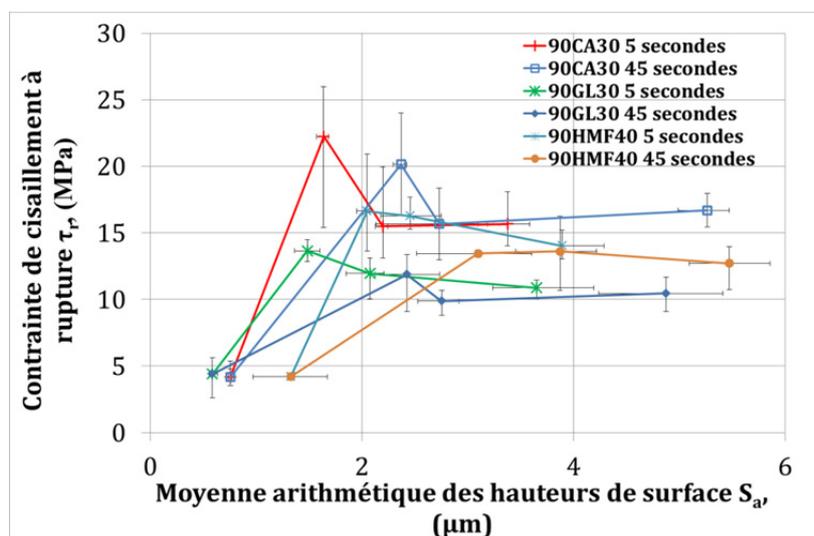


Figure IV. 18. Evolution de la contrainte de cisaillement à rupture en fonction de la granulométrie moyenne des particules pour deux temps de projection 5 et 45 secondes : (a) PEEK 90CA30, (b) PEEK 90GL30, et (c) PEEK 90HMF40.

### II.5.1.2. Contrainte de cisaillement à rupture ( $\tau_r$ ) versus paramètres morphologiques

L'analyse morphologique des surfaces après traitement de surface montre une grande augmentation de l'anisotropie. Il a été montré dans le cas de surfaces sablées que les résultats donnant la rugosité sont quasi similaires en analyse morphologique en 3D ou en 2D. C'est la raison pour laquelle seuls les paramètres morphologiques calculés à partir des topographies 3D sont utilisés.

Généralement dans la littérature et dans l'analyse des assemblages par collage en lien avec la morphologie le paramètre utilisé est le ( $S_a$ ), moyenne arithmétique des hauteurs de surface. La *Figure IV. 19* montre l'évolution de la contrainte de cisaillement à rupture en fonction du ( $S_a$ ) pour les trois composites renforcés en fibres discontinues étudiés et toutes les conditions de traitement.



*Figure IV. 19. Evolution de la contrainte à rupture en fonction du paramètre morphologique  $S_a$  densité des sommets pour deux temps de projection 5secondes et 45 secondes. a) PEEK 90CA30, b) PEEK 90GL30, et c) PEEK 90HMF40.*

L'allure de l'évolution de la contrainte à rupture ( $\tau_r$ ) en fonction du ( $S_a$ ) est similaire pour tous les matériaux étudiés. La contrainte de cisaillement à rupture augmente en fonction du ( $S_a$ ) jusqu'à une certaine valeur seuil puis a tendance à diminuer. L'augmentation du ( $S_a$ ) a pour conséquence l'augmentation de la surface spécifique ce qui est à priori l'une des cause de l'accroissement de la zone de contact entre la colle est le substrat. Cependant après une valeur seuil du ( $S_a$ ) la contrainte diminue Ce résultat indique qu'en dehors de l'augmentation de la surface spécifique, d'autres paramètres morphologiques peuvent intervenir dans le comportement de la résistance du joint de colle, sachant comme il a été mentionné dans le chapitre II que le sablage n'engendre pas de modifications chimiques majeures. D'après l'analyse

morphologique effectuée au chapitre II, l'un des paramètres qui peut donner des informations sur les changements morphologiques est le  $S_{ds}$ , qui décrit la densité des sommets par unité de surface.

L'évolution de ( $\tau_r$ ) a été tracée en fonction du paramètre  $S_{ds}$  pour les composites renforcés à 30% en masse par des fibres de carbone (PEEK 90CA30 cf. *Figure IV. 20.a*) et des fibres de verre (PEEK 90GL30 cf. *Figure IV. 20.b*) et le composite renforcé à 40% en masse par des fibres de carbone haut module (PEEK 90HMF40 cf. *Figure IV. 20.c*) pour une taille de particules donnée (50 $\mu$ m). Les résultats montrent que l'augmentation de la densité des sommets conduit à un accroissement de la contrainte maximale à rupture. La variation du temps de projection donnent des résultats similaires en termes de contrainte pour tous les matériaux étudiés.

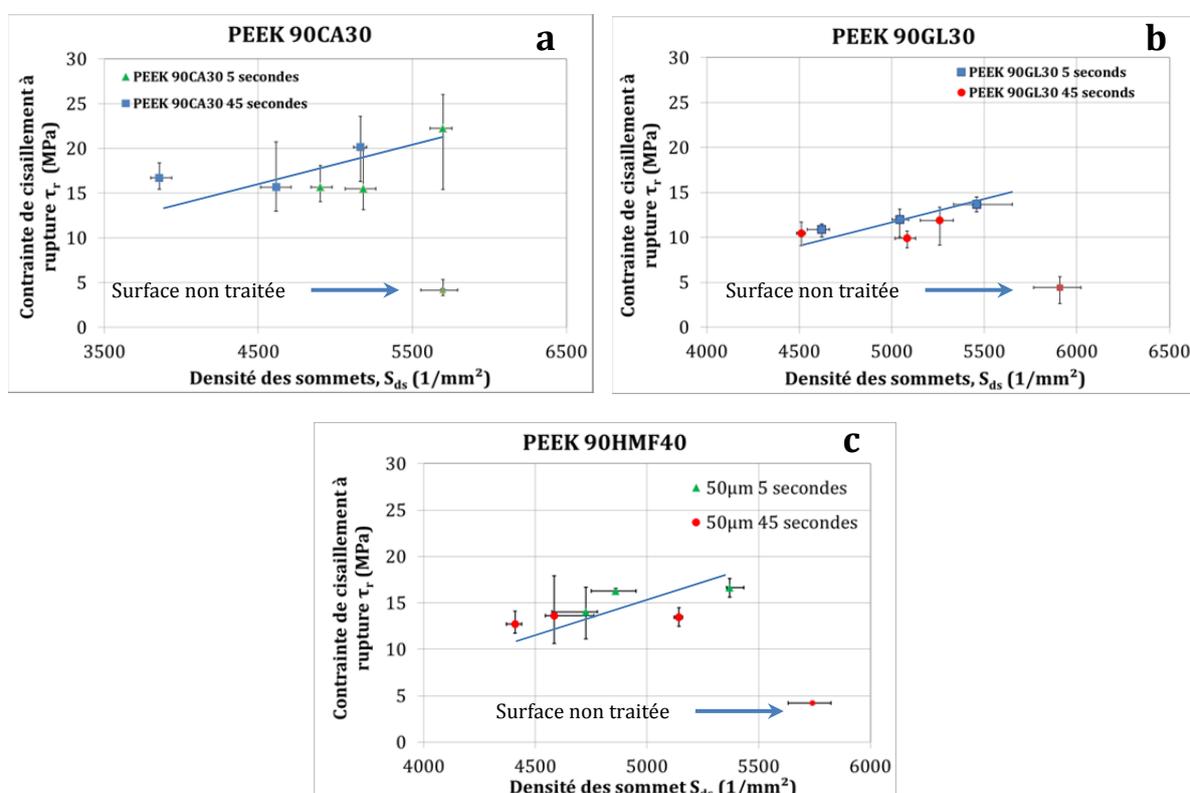
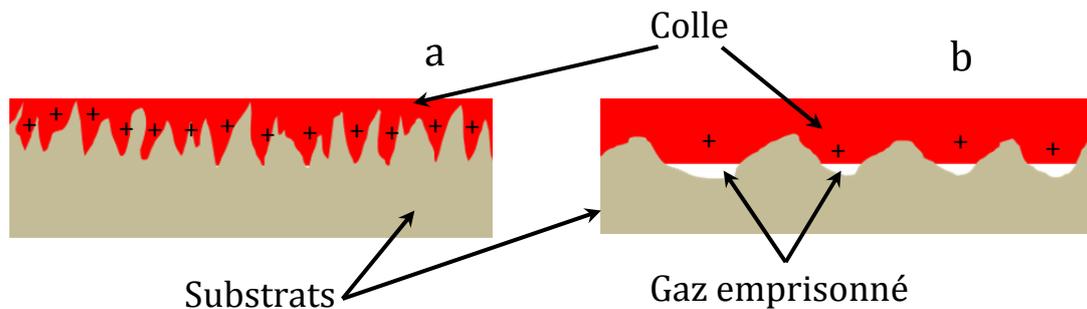


Figure IV. 20. Evolution de la contrainte à rupture en fonction du paramètre morphologique  $S_{ds}$  densité des sommets pour deux temps de projection 5secondes et 45 secondes. a) PEEK 90CA30, b) PEEK 90GL30, et c) PEEK 90HMF40.

L'augmentation de la densité des sommets se traduit par une augmentation des sites d'accrochage mécanique entre le substrat et la colle réticulée. Dans le cas où la densité de sommets est élevée les sites d'accrochage mécanique sont plus élevés ce qui augmente la surface de résistance perpendiculaire à la direction de la force de sollicitation ; chaque vallée d'un pic représente une résistance potentielle à la force appliquée à l'échelle microscopique, comme le montre la Figure IV. 21 où les sites potentiels d'accrochage mécanique sont représentés par le signe (+). Pour que ces sites jouent leur rôle d'ancrage mécanique pleinement deux autres conditions nécessaires. Tout d'abord un bon mouillage est essentiel. Dans le Chapitre III, il a été

montré qu'une densité de sommets élevée, est favorable au mouillage des produits sur le substrat (cf. *Figure IV. 21*). D'autre part l'amplitude des hauteurs est aussi un facteur primordial ; en effet si la hauteur des pics n'est pas suffisante l'accrochage mécanique sera faible, du fait d'une faible résistance à la force appliquée (diminution de la surface des vallées). Ce phénomène est illustré sur la *Figure IV-16* qui montre que les surfaces non traitées se caractérisent par une densité de sommets avec cependant une à contrainte de cisaillement à rupture faible.



*Figure IV. 21. Mouillage et accrochage mécanique de deux surfaces avec des densités de sommets différentes  $S_{ds}$  ( $a$ ) >  $S_{ds}$  ( $b$ ).*

Les deux paramètres morphologiques  $S_a$  et  $S_{ds}$  pris séparément ne décrivent donc pas la morphologie globale de surface, comme expliqué dans le chapitre précédent. L'introduction du paramètre  $S_r = \sqrt{S_a^2 * S_{ds}}$  combinaison des deux paramètres précédents permet de représenter la morphologie de surface en termes d'amplitude des hauteurs de surface et la population et distribution de sommets. La *Figure IV. 22* présente l'évolution de la contrainte de cisaillement à rupture en fonction du facteur ( $S_r$ ) pour deux durées de projection de particules 5 et 45 secondes, pour le PEEK 90CA30 (a), PEEK 90GL30 (b) et PEEK 90HMF40.

Les résultats montrent que l'augmentation du ( $S_r$ ) conduit à une chute de la contrainte de cisaillement à rupture. En réalité, comme expliqué dans le chapitre III, le ( $S_r$ ) est lié aux hauteurs des surfaces et la densité des sommets ce qui peut représenter la pente moyenne des motifs en surface. Une augmentation du ( $S_r$ ) dans le cas du traitement de surface par sablage se traduit par un accroissement de la distance entre les pics significatif réduisant ainsi les sites d'ancrage mécanique fonctionnels responsable de l'augmentation de la résistance mécanique du joint de colle en cisaillement.

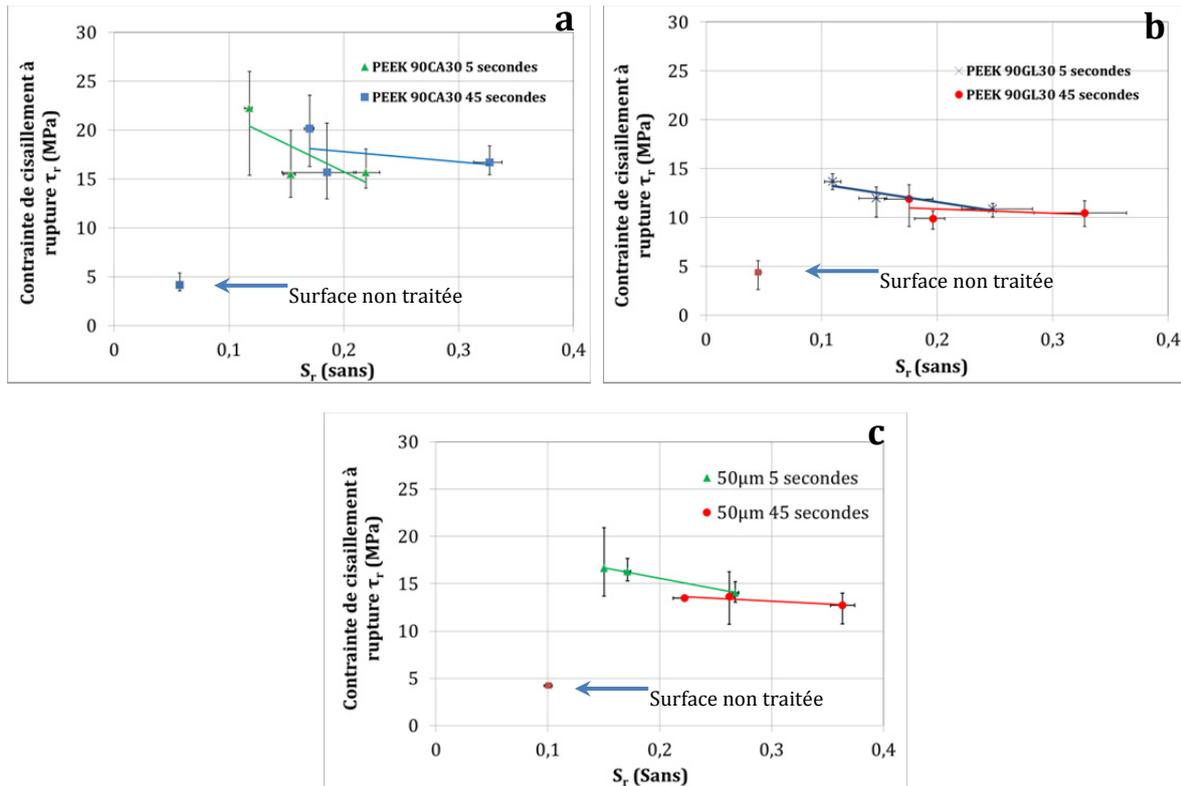


Figure IV. 22. Evolution de la contrainte à rupture en fonction du facteur  $S_r$  pour deux temps de projection 5 secondes et 45 secondes. a) PEEK 90CA30, b) PEEK 90GL30, et c) PEEK 90HMF40.

### II.5.1.3. Analyse des faciès de rupture

L'application d'une force sur le joint de colle par l'intermédiaire des substrats conduit à partir d'un niveau critique à la création de fissures dans le système substrat/colle puis à leur propagation conduisant à la rupture. Il existe plusieurs types de ruptures possibles dans le système substrat/colle :

- Rupture cohésive, dans le cas où les fissures s'initient dans la colle et se propagent dans le cœur de l'adhésif (cf. Figure IV. 23.a).
- Rupture adhésive : l'initiation des fissures dans ce cas se produit dans l'interface adhésif/substrat et se propagent dans l'interface (cf. Figure IV. 23.b).
- Rupture mixte, l'initiation des fissures s'effectue soit dans l'interface ou dans l'adhésif, et se propagent d'une zone à l'autre (cf. Figure IV. 23.c).
- Rupture cohésive dans le substrat (cf. Figure IV. 23.d).

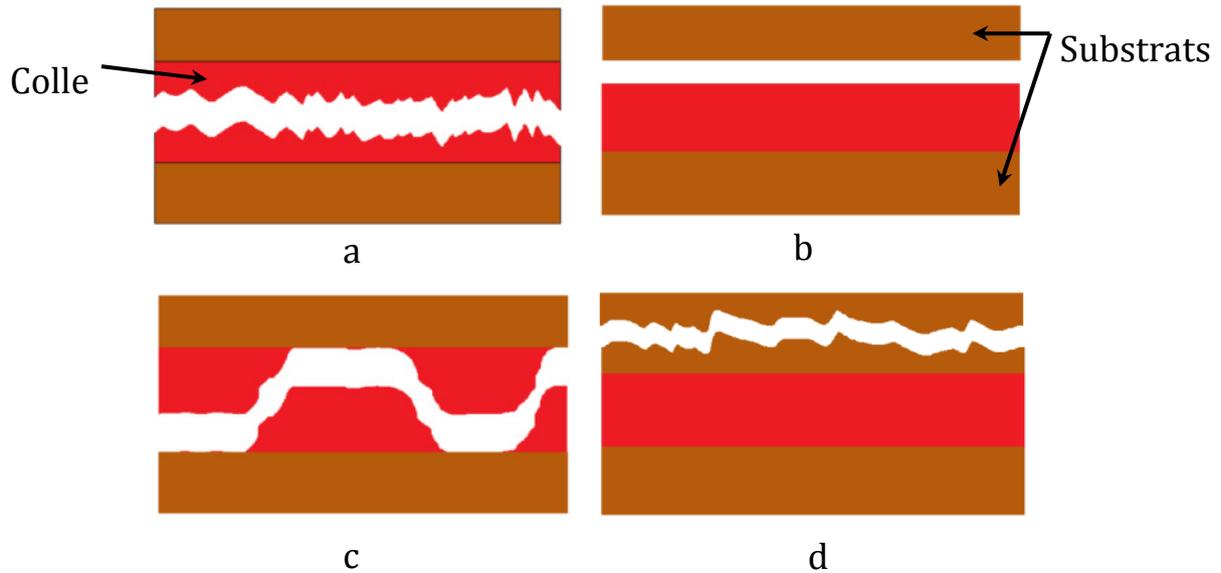


Figure IV. 23. Modes de rupture dans un système d'assemblage par collage : a) rupture cohésive dans l'adhésif, b) rupture adhésive, c) rupture mixte et d) rupture cohésive dans le substrat.

Deux techniques d'analyse, la loupe binoculaire et la microscopie électronique à balayage ont été utilisées pour l'observation des faciès de rupture. Les résultats montrent que dans les cas des surfaces non traitées la rupture est dans tous les cas purement adhésive, ce qui signifie que l'accrochage mécanique est faible comme le montre la *Figure IV. 24.a et b*. En revanche, dans le cas des surfaces traitées deux types de rupture ont été mises en évidence, rupture mixte et rupture adhésive à l'interface substrat/colle. Dans la plupart des cas des surfaces traitées le mode de rupture est mixte comme le montre la *Figure IV. 24.c, d, e et f*. Dans le cas d'une rupture mixte les fissures s'initient généralement dans la colle puis elles se propagent à travers le chemin le moins énergétique, associé par exemple à la présence de défauts tels que les bulles d'air, puis elles se propagent à travers l'interface colle substrat (Qian 1998; Dean 2004) jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

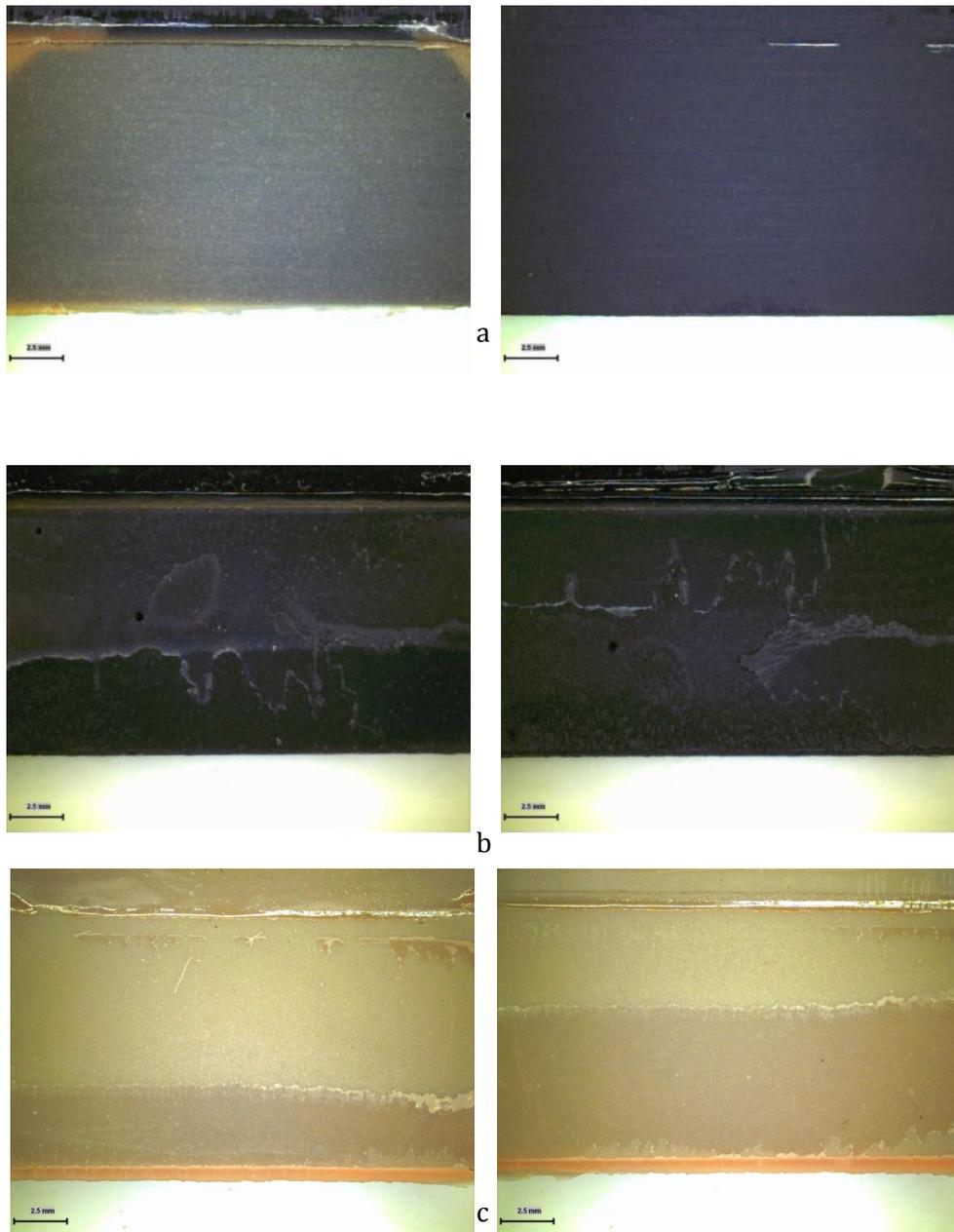


Figure IV. 24. Faciès de rupture après essai de cisaillement à simple recouvrement pour le PEEK 90CA30 : a) surface non traitée et b) surface traitée pendant 45 secondes en utilisant des particules de granulométrie moyenne de 250µm. la barre d'échelle correspond à 2.5 mm.

Afin de valider cette hypothèse un essai a été effectué sur le PEEK 90HMF40, traité pendant 45 secondes avec des particules de 50µm, jusqu'à atteindre une contrainte définie juste inférieure (14 MPa) à la contrainte de cisaillement à rupture. Après l'essai, une coupe transversale perpendiculaire au sens de la sollicitation est effectuée sur l'éprouvette au milieu du joint. L'analyse au microscope optique du joint de colle a révélé la présence de micro-fissures au niveau du joint de colle comme le montre la Figure IV. 25. Ces microfissures constituent le départ de la propagation qui suit le chemin le moins énergétique pour ensuite atteindre l'interface et se propager.

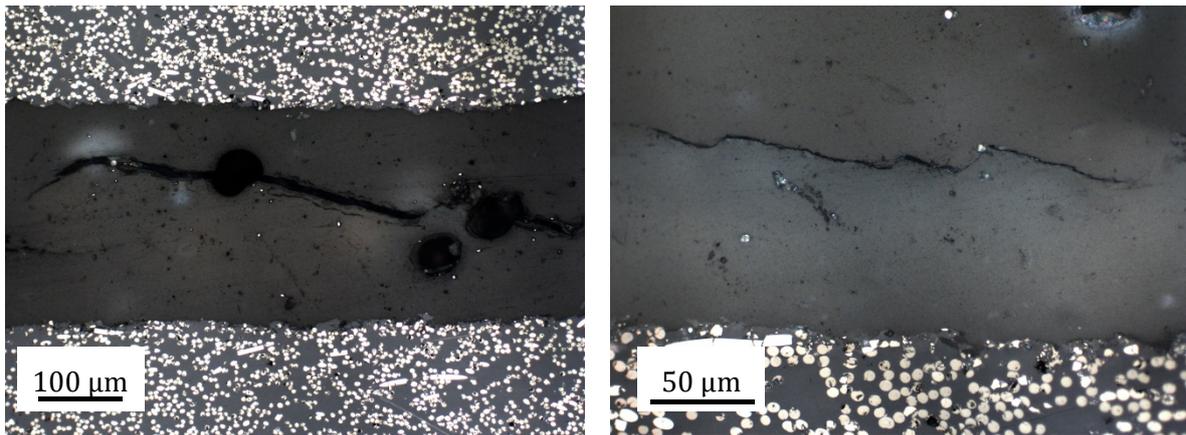


Figure IV. 25. Micrographies optiques d'une coupe transversale perpendiculaire au sens de la sollicitation d'une éprouvette collée du PEEK 90HMF40.

Les résultats des essais à simple recouvrement montrent que les joints réalisés avec les substrats renforcés par des fibres de carbone présentent des contraintes de cisaillement à rupture plus élevées que dans le cas des substrats renforcés par des fibres de verre. Les micrographies MEB (cf. Figure IV. 26) des faciès de rupture dans le cas des substrats carbone mettent en évidence la présence des fibres de carbone dans l'adhésif après rupture et des empreintes laissées par celles-ci du côté du composite indiquant la bonne adhérence des fibres de carbone avec le joint de colle.

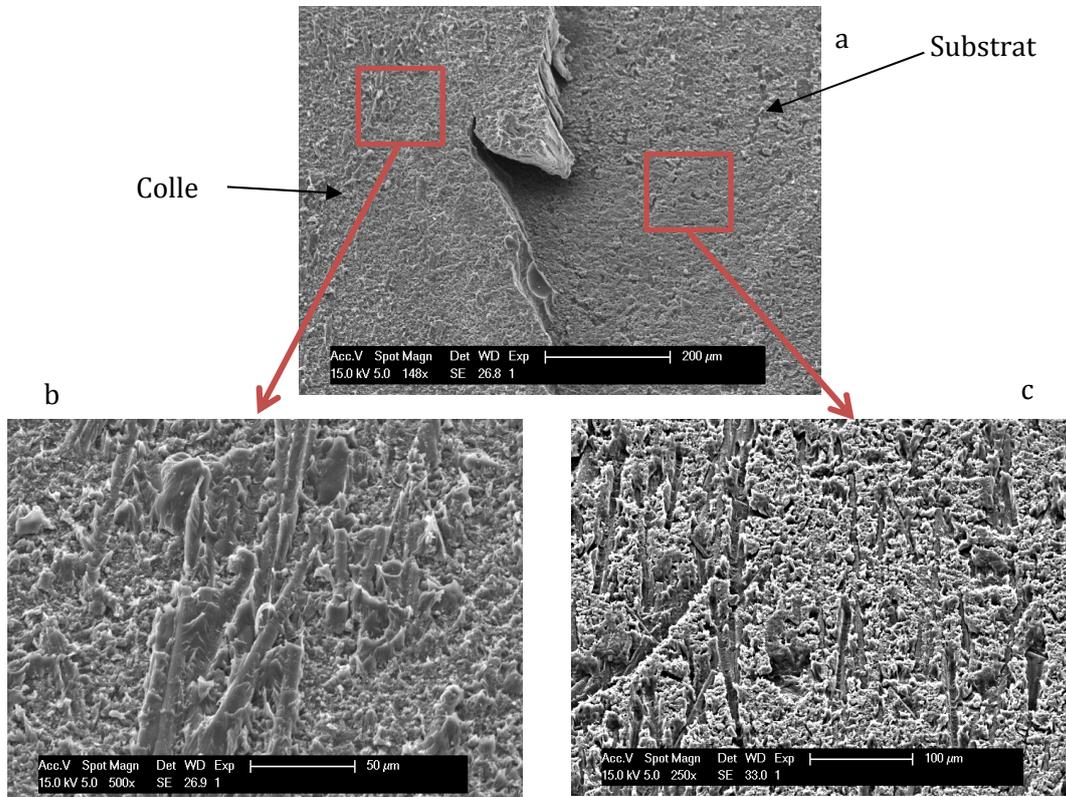


Figure IV. 26. Micrographies MEB montrant les faciès de rupture du composite PEEK 90CA30 : a) Vue globale substrat/colle, b) côté colle et c) côté substrat.

Pour les matériaux renforcés par des fibres de verre ce phénomène n'est pas constaté (et Figure IV. 27), d'où des contraintes à rupture plus faibles. Ce résultat peut être associé à la nature des fibres et/ou taux de fibres.

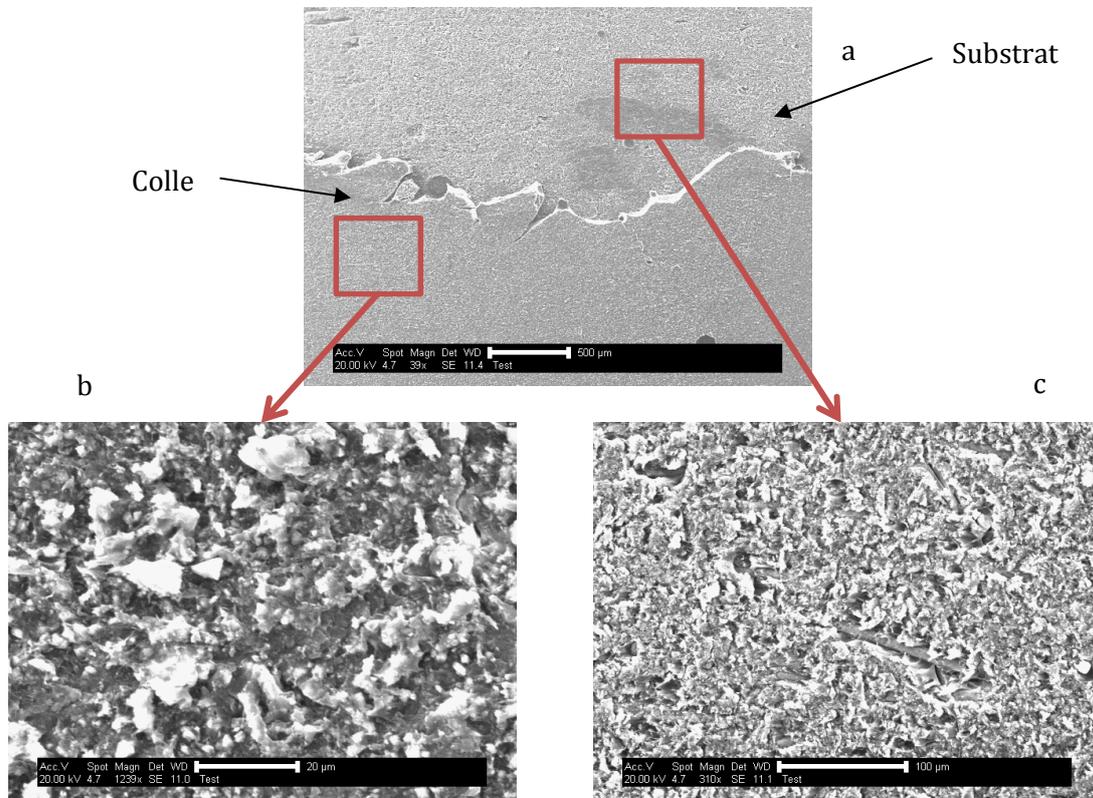


Figure IV. 27. Micrographies MEB montrant les facies de rupture du composite PEEK 90GL30 : a) Vue globale substrat/colle, b) coté colle et c) coté substrat.

## II.5.2. Composites renforcés en fibres continues

Le même protocole d'essai de cisaillement à joint à simple recouvrement a été choisi pour les composites quasi-isotropes PEEK APC2/AS4. Cependant, dans ce cas, un seul temps de durée de projection a été choisi dû à la limitation de la quantité d'éprouvettes. La durée de traitement de surface choisie est de 5 secondes et l'influence des trois granulométries de particules a été étudiée.

Les essais ont été effectués sur les deux configurations d'orientation des fibres décrites précédemment (section préparation de surface), c'est-à-dire une configuration où le premier pli est orienté à 45° et une seconde où le premier pli est orienté à 90° par rapport à la sollicitation.

Un exemple de courbe d'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du déplacement pour un assemblage collé avec le premier pli du stratifié PEEK APC2 orienté à 45° est montré Figure IV. 28. Dans ce cas, le traitement utilisé pour cette configuration est le suivant : projection de particules pendant 5 secondes avec des particules de granulométrie moyenne 50μm.

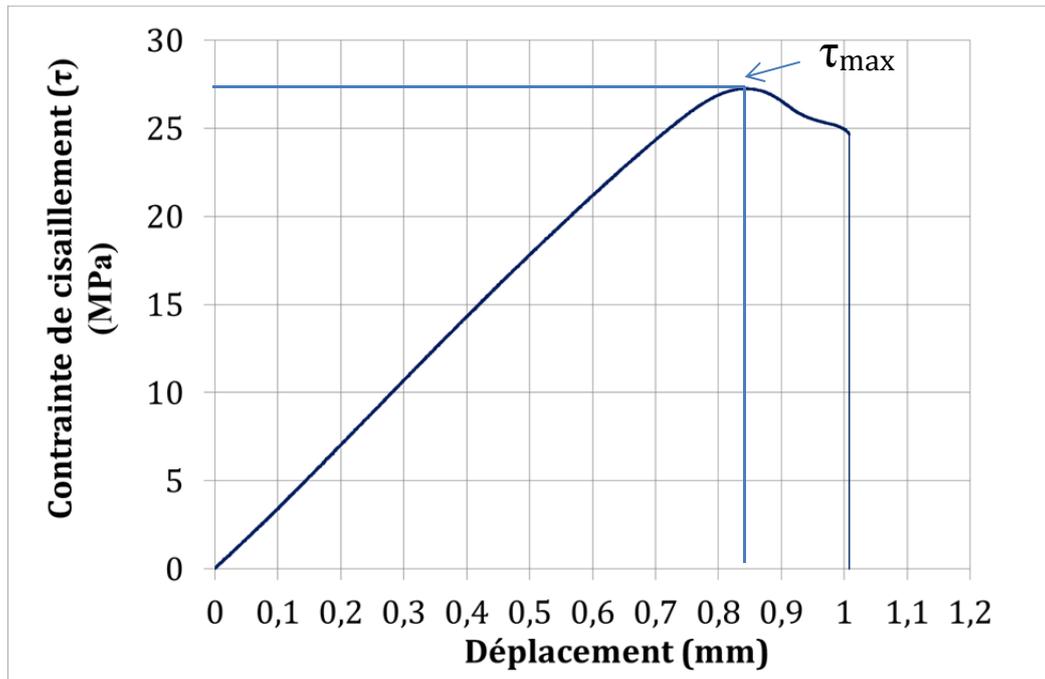


Figure IV. 28. Exemple de courbe contrainte-déplacement de l'assemblage collé PEEK APC2/AS4, 1<sup>er</sup> pli orienté à 45°, traitement pendant 5 secondes en utilisant des particules de taille de 50μm.

Cette courbe se décompose en trois parties :

- La première partie, pour un déplacement inférieur à 0,8 mm, le joint présente un comportement linéaire. Une analyse par Emission Acoustique (cf. annexe II) met en évidence dans cette phase quelques événements acoustiques ayant la signature de ruptures matricielles, probablement dans le joint.
- La seconde partie, pour des déplacements entre 0,8 et 0,93 mm, est reliée aux déformations viscoplastiques de l'adhésif pour la vitesse de chargement (1 mm/min). Dans cette zone on observe un ralentissement des événements acoustiques.
- La troisième partie de la courbe, pour des déplacements supérieurs à 0,93 correspond aux processus de rupture, la force continue à diminuer en fonction du déplacement jusqu'à rupture totale du matériau.

Dans le cas des substrats stratifiés la contrainte maximale ne correspond pas exactement à la contrainte à la rupture ( $\tau_r$ ). De ce fait, la comparaison du comportement mécanique du joint de colle en fonction des conditions de traitement est basée sur la contrainte maximum enregistrée au cours de l'essai ( $\tau_{max}$ ).

### II.5.2.1. Influence de la taille moyenne des particules sur ( $\tau_{max}$ )

- a) Cas d'orientation du premier pli à 90°

La contrainte maximale enregistrée a été tracée sous forme d'histogramme en fonction de la taille moyenne des particules Figure IV. 29.

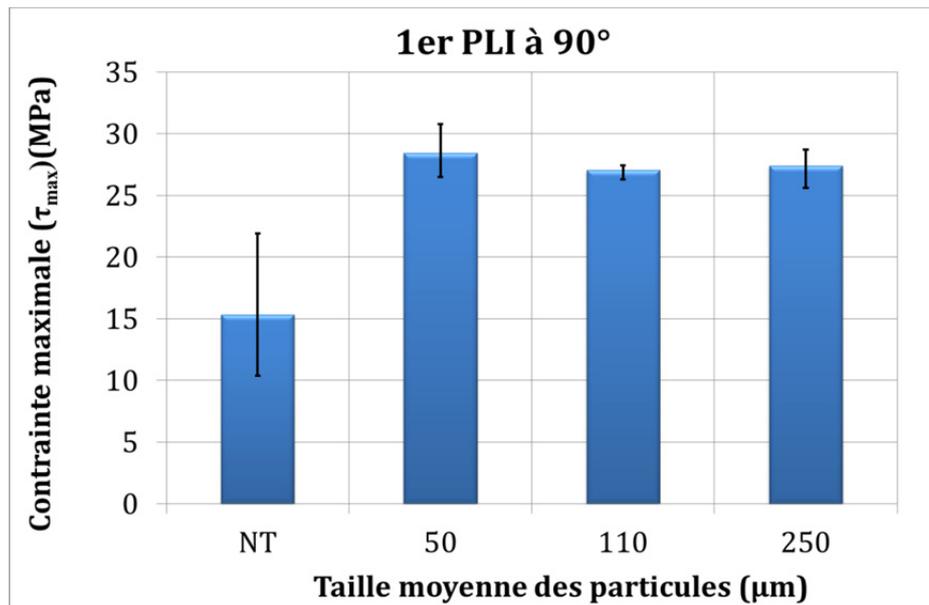


Figure IV. 29. Evolution de la contrainte maximale en fonction de la granulométrie moyenne des particules pour le PEEK-APC2, premier pli orienté à 90°.

Les résultats montrent que la contrainte maximale augmente considérablement après traitement. L'augmentation est proche de 100%. Cependant, en dehors du cas de substrats non traités, la contrainte maximale est quasiment équivalente, quel que soit le traitement la rupture ayant toujours lieu dans le substrat par délaminage entre les plis du composite comme le montre la figure ci-dessous.

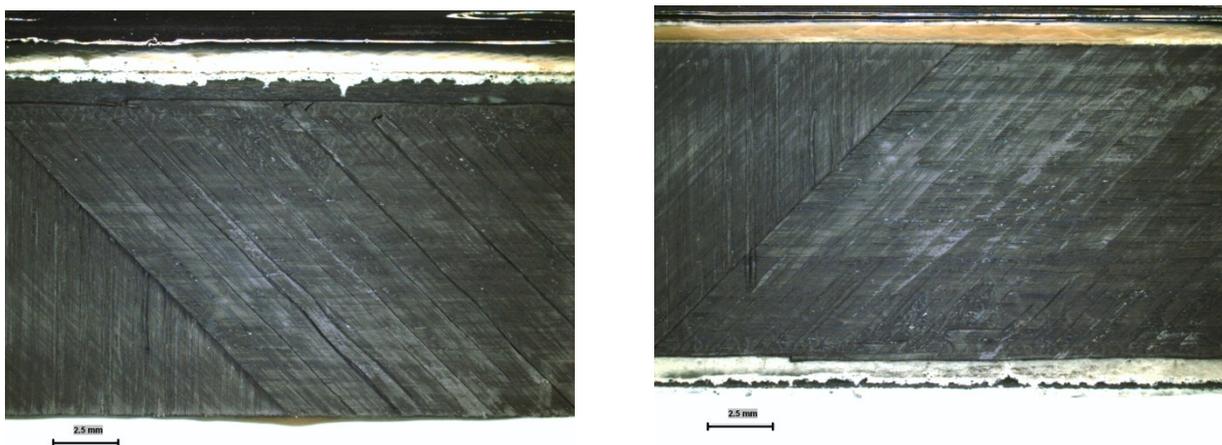
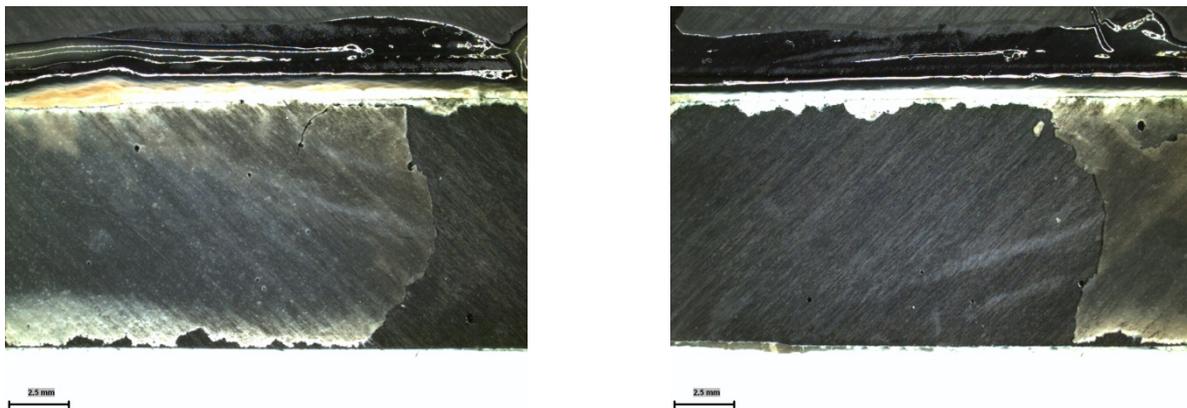


Figure IV. 30. Faciès de rupture après essai de cisaillement à simple recouvrement du PEEK APC2/AS4 orienté à 90° au 1<sup>er</sup> pli, traité pendant 5 secondes avec des particules de 50 μm de taille moyenne. La barre d'échelle correspond à 2.5 mm.

Au vu de ces résultats, l'orientation du premier pli par rapport à la sollicitation dans le cas des composites stratifiés réalisés par empilement de nappes UD est à prendre en considération pour le dimensionnement des assemblages collés. Cette configuration ne permettant pas de prendre en compte la morphologie de surface sur le comportement du joint n'a pas été poursuivie dans la suite en particulier dans les essais de durabilité.

b) Cas d'orientation du premier pli à 45°

Dans cette configuration et contrairement à la configuration à 90° la rupture a eu lieu dans le joint de colle comme le montre la *Figure IV. 31*.



*Figure IV. 31. Faciès de rupture après essai de cisaillement à simple recouvrement du PEEK APC2/AS4 orienté à 45° au 1<sup>er</sup> pli, traité pendant 5 secondes avec des particules de 50 µm de taille moyenne. La barre d'échelle correspond à 2.5 mm.*

Les résultats de la résistance du joint de colle sont présentés dans la *Figure IV. 32*. Cette figure montre clairement que, comme pour les cas précédents, le traitement de surface a un effet favorable sur la contrainte de cisaillement maximale. Par ailleurs, la taille moyenne des particules de 50 à 250 µm a peu d'influence sur la résistance du joint de colle contrairement à ce qui est observé pour les composites injectés.

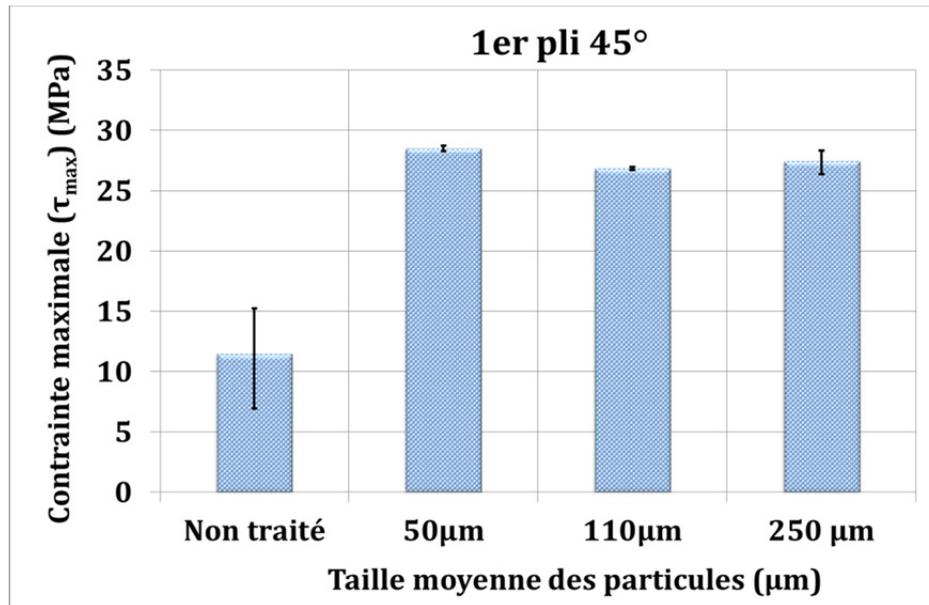


Figure IV. 32. Evolution de la contrainte maximale en fonction de la granulométrie moyenne des particules pour le PEEK-APC2, premier pli orienté à 45°.

L'analyse morphologique effectuée dans le chapitre II a montré que ce type de matériau se caractérise par une morphologie multi échelles (ondulations et microrugosité) due aux mécanismes d'érosion présentés dans le même chapitre. En effectuant la séparation morphologique de forme en 3 dimensions, nous avons constaté que les paramètres morphologiques calculés à partir des 3 surfaces (surface totale, d'ondulation et de microrugosité) peuvent être discriminants vis-à-vis du procédé de génération de surface. Par exemple, à partir des surfaces de microrugosité la signature de la taille de particule a pu être détectée. En revanche, la taille moyenne des particules n'a pas ou peu d'effet sur les variations morphologiques telles que l'amplitude des hauteurs de surface dans le cas des surfaces totales ou des ondulations.

La caractérisation mécanique de deux configurations se distinguant par l'orientation du premier pli (45° et 90°) par rapport au chargement ayant conduit à des modes de rupture différents indique que le comportement du joint est lié à la combinaison morphologique de la surface d'ondulation et la surface de microrugosité. Les caractérisations menées sur les composites à fibre discontinues ont montré que les paramètres morphologiques essentiels intervenant dans la résistance du joint de colle sont l'amplitude des surface et la densité de sommets. Or dans le cas de la surface de microrugosité l'amplitude de surface est faible mais la densité des sommets est élevée ; en revanche dans le cas des surfaces d'ondulation la densité des sommets est faible mais l'amplitude des hauteurs de surface est assez élevée. Par conséquent l'action mutuelle de la densité de sommets et de l'amplitude des hauteurs de surface se traduit pour la surface totale par une densité de sommets et une amplitude des hauteurs de surface élevées. Ce phénomène explique l'augmentation de la contrainte maximale de cisaillement après traitement de surface et l'influence négligeable de la taille moyenne des particules.

## II.6. Conclusion partielle

Dans cette partie, l'analyse du comportement mécanique des assemblages par collage des composites PEEK a été étudiée. Le test de cisaillement à simple recouvrement a été utilisé comme essai pour caractériser la résistance du joint de colle en termes de contrainte maximale de cisaillement.

Deux types de composites à base de PEEK ont été utilisés comme substrats, les composites PEEK injectés renforcés par des fibres discontinues et les composites PEEK stratifiés.

L'effet des conditions de traitement des substrats sur la résistance des joints de colle a été mis en évidence. Dans le cas des composites renforcés par des fibres courtes, l'utilisation de particules de taille moyenne 50  $\mu\text{m}$  et pour un temps de traitement de 5 secondes donne le résultat le plus intéressant en ce qui concerne la résistance du joint de colle avec une augmentation d'un facteur 2 à 5 (suivant le composite) par rapport au cas non traité. Dans le cas des composites à fibres continues, l'augmentation de la résistance du joint de colle par rapport au cas brut est de l'ordre d'un facteur 2. Cependant dans ce cas l'augmentation est quasiment équivalente quelle que soit la taille moyenne des particules.

Les changements morphologiques générés par le traitement de surface ont été exprimés en termes de paramètres de rugosité calculés à partir des topographies 3D. Les deux paramètres pertinents et complémentaires permettant l'amélioration de la résistance du joint de colle sont le ( $S_a$ ) et le ( $S_{ds}$ ). Ces deux paramètres peuvent être représentés par un seul paramètre morphologique ( $S_r$ ). L'optimisation et la fonctionnalisation de surface pour une application de collage réside dans l'optimisation du paramètre ( $S_r$ ).

La nature des fibres du renfort des composites a une importance dans le comportement mécanique des joints de colle. En effet, il a été constaté que les composites injectés renforcés par des fibres de carbone présentent un meilleur comportement au collage que les composites renforcés par des fibres de verre.

L'orientation des fibres du pli au niveau de l'interface colle/substrat dans le cas de composites stratifiés réalisés à partir de nappes UD est un facteur important pour le dimensionnement du joint de colle. Une orientation mal adaptée peut produire des endommagements (délaminages) au sein du composite lui-même.

## Partie III

### Durabilité des assemblages par collage

#### (Essais de fatigue)

Les essais de fatigue ont pour but principal de déterminer le comportement à long terme des composites à base de PEEK vis-à-vis du traitement de surface par sablage. Ce type d'essai de durabilité mécanique consiste à solliciter l'assemblage collé en contrainte ou déformation cyclique jusqu'à la rupture. Ce type d'essai permet l'accès aux courbes de Wöhler ou courbes ((S-N) *Stress-cycle Number at failure*) permettant l'estimation de la durée de vie.

Les composites présentant les performances les plus élevées en terme de sollicitation monotones ont été choisis, soit le PEEK renforcé par des fibres de carbone discontinues (PEEK90CA30) et le PEEK quasi-isotrope APC2/AS4 avec le 1<sup>er</sup> pli orienté à 45°.

#### III.1. Présentation de l'essai de fatigue

La fatigue est définie comme la réponse d'un matériau à une sollicitation cyclique en contrainte ou en déplacement. Pour les essais de fatigue la sollicitation est souvent prise sous la forme d'une sinusoïde décrite par l'équation suivante :

$$S(t) = \frac{\Delta S}{2} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{Eq.IV. 2}$$

Où S est la fonction cyclique imposée en fonction du temps, qui peut être la contrainte, la force, le déplacement ou la déformation. Le rapport de charge appelé souvent (R) ou ( $R=S_{\min}/S_{\max}$ ), c'est le rapport entre la charge minimale et la charge maximale, qui définit le mode de sollicitation soit en traction-compression ou traction-traction comme le montre la *Figure IV. 33*.

L'essai de fatigue peut être décrit par les variables suivantes :

- La période ou la fréquence de sollicitation
- Le type d'ondulation (constante ou variable)
- Le rapport de charge R.
- La charge maximale.

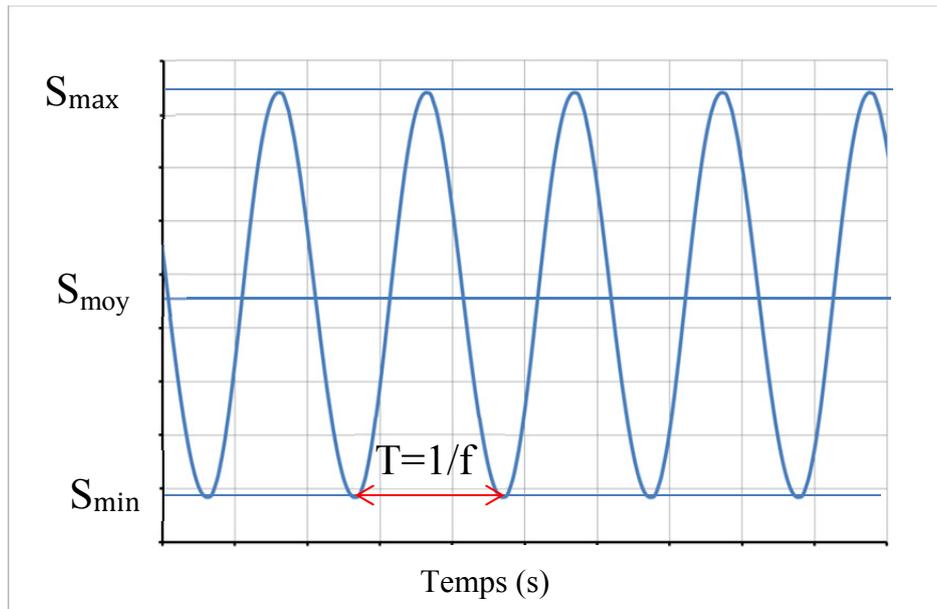


Figure IV. 33. Evolution de la fonction appliquée en fonction du temps.

Dans cette étude le pilotage de la fonction imposée s'effectue en force, qui est équivalent à la contrainte de cisaillement dans le joint (cf. Eq.IV.1). Les contraintes maximales de chargement sont déterminées à partir des essais de cisaillement à simple recouvrement en monotone.

### III.2. Configuration et préparation de surface des matériaux choisis

Pour le PEEK 90CA30 une seule configuration de traitement de surface a été retenue : durée de projection de particules 5 secondes et taille moyenne des particules de  $50\mu\text{m}$ . Cette configuration a été choisie en se basant sur les résultats des essais monotones qui ont montré que cette la configuration est la plus performante en termes de résistance mécanique du joint de colle.

Dans le cas du PEEK quasi-isotrope APC2/AS4 orienté à  $45^\circ$  au niveau du 1<sup>er</sup> pli extérieur, les résultats de traction monotones ont montré que la taille moyenne des particules a une influence modérée sur la résistance mécanique du joint de colle. Cependant, il est connu que les essais de fatigue sont souvent plus discriminants vis-à-vis de certaines propriétés que les essais monotones (effet temps). Pour cette raison, trois configurations de traitement de surface ont été retenues : une durée de traitement fixe de 5 secondes et trois tailles moyennes des particules ( $50$ ,  $110$  et  $250\mu\text{m}$ ).

### III.3. Protocole d'essai de fatigue

Les éprouvettes de cisaillement à simple recouvrement ont été utilisées pour les essais de fatigue comme pour les essais monotones. Ainsi, le même protocole de préparation de surface et de fabrication des éprouvettes que celui des tests monotones a été utilisé. Enfin, l'outil métrologique est identique à celui utilisé dans les essais monotones.

La sollicitation cyclique est pilotée en force imposée à amplitude constante. Les éprouvettes sont sollicitées en traction impliquant une contrainte de cisaillement dans le joint de colle. Dans le but de construire les courbes de Wöhler (courbes S-N) les niveaux du taux de chargement suivants : 70, 60, 50, 40 et 30% de la contrainte maximale de cisaillement déterminée à partir des essais monotones ont été retenus. La force maximale considérée comme la force à rupture est fixée pour les deux matériaux à  $F_{\max}=7000\text{N}$ , correspondant à une contrainte  $\tau_{\max} = 22.5 \text{ MPa}$ .

Le rapport de charge choisi pour tous les niveaux de changement et toutes les configurations de traitement est  $R = \frac{F_{\min}^*}{F_{\max}^*} = 0.1$ , afin de maintenir une sollicitation en traction-traction, ou  $F_{\max}^*$  et  $F_{\min}^*$  correspondent respectivement aux forces maximum et minimum pendant le chargement. La fréquence choisie est de 10Hz. Tous les essais sont réalisés à température et humidité relative ambiante (23°C et environ 40%HR). Le critère de fin de vie retenue est la rupture du joint.

Six éprouvettes ont été testées pour chaque taux de chargement, matériau et configuration de traitement de surface.

Taux de chargement (%)	Rapport de charge (R)	Force maximale $F_{\max}^*$ (N)	Contrainte maximale $\tau_{\max}^*$ (MPa)
70	0.1	4900	15.7
60	0.1	4200	13.4
50	0.1	3500	11.2
40	0.1	2800	8.9
30	0.1	2100	6.7

Tableau IV. 3. Les forces et contraintes maximales correspondantes au taux de chargement.

Au début de l'essai de fatigue la charge est augmentée progressivement jusqu'à atteindre les valeurs de force max et min imposées comme le montre la Figure IV. 34. Par conséquent, les 50 premiers cycles ne sont pas pris en compte dans l'analyse.

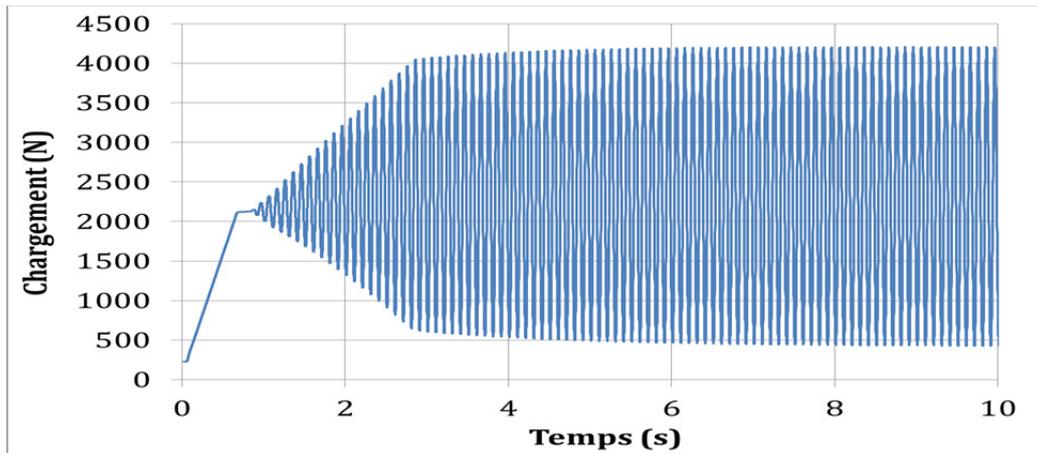


Figure IV. 34. Début de chargement dans un essai de fatigue.

### III.4. Exploitation des essais de fatigue

Les essais effectués jusqu'à rupture permettent de tracer les courbes de Wöhler, donnant ainsi un aperçu sur la durée de vie des assemblages par collage des couples composite PEEK/Epoxyde.

La force et le déplacement sont enregistrés en continu pendant un essai de fatigue permettant ainsi de tracer les courbes (force/déplacement) à chaque instant, et ainsi obtenir les cycles de fatigue. La Figure IV. 35 montre un exemple de cycle de fatigue pour un matériau viscoélastique. A partir de ces cycles plusieurs données physiques peuvent être calculées (Lazan 1968).

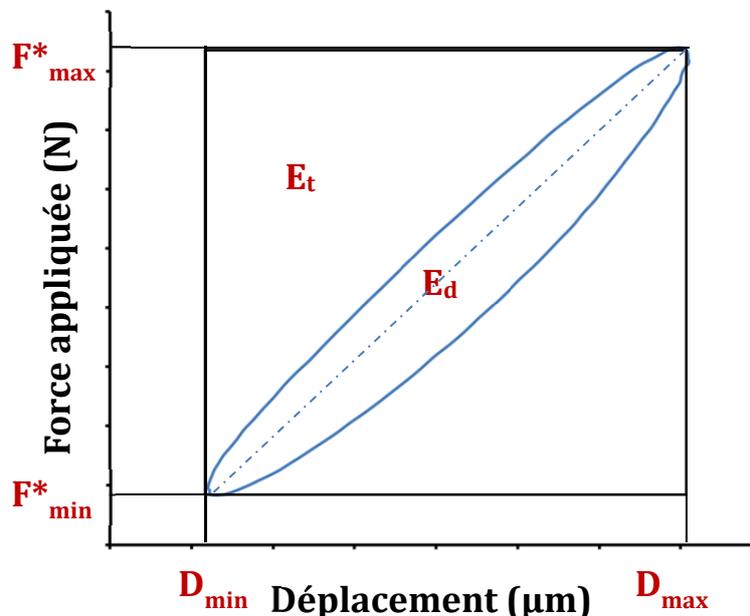


Figure IV. 35. Représentation schématique d'un cycle de fatigue elliptique dans le cas d'un matériau viscoélastique.

- $E_t$  : Energie élastique ou énergie totale fournie au système ( $\Delta F \times \Delta D$ ) [J].

- $E_d$  : Energie dissipée du système correspondant à l'aire intérieure du cycle [J].
- $R$  la raideur dynamique du système  $R = \frac{F_{max}^* - F_{min}^*}{D_{max} - D_{min}}$  [N/m]. Cette raideur est définie par la pente de la droite joignant les deux points  $(D_{min}, F_{min}^*)$  et  $(D_{max}, F_{max}^*)$ .
- $A = E_d / E_t$  Energie relative dissipée ou capacité d'amortissement.

Ces grandeurs sont caractéristiques du système ou d'un matériau. Leur variation au cours d'un essai de fatigue (en fonction du nombre de cycles) peut être une information à prendre en considération. Cette variation peut être liée à un changement structural à l'échelle microscopique dans le couple substrat/colle ou dans l'un des composants, ainsi qu'à la propagation d'un endommagement microscopique (formation et propagation de fissures par exemple) (Blanchard 1996).

### III.4.1. Courbes de Wöhler

Après chaque essai de fatigue sur les éprouvettes collées de PEEK APC2/AS4 et PEEK 90CA30, le nombre de cycles à rupture a été déterminé pour les taux de charge 70%, 60%, 50% et 40%. Pour le niveau de charge de 30% les essais ont été arrêtés à  $10^6$  cycles sans rupture. Les figures (Figure IV. 36) et (Figure IV. 37) présentent respectivement les courbes (S-N) des composites PEEK APC2/AS4 et PEEK 90CA30.

Ces courbes d'endurance mettent en évidence une dispersion des résultats plus prononcée à fort taux de charge (domaine oligocyclique) que dans le domaine des grands nombres de cycles contrairement à ce qui est généralement observé dans le domaine des matériaux. Ce résultat est peut-être associé à la complexité de l'éprouvette et aux contraintes de pelage aux extrémités du joint de colle, d'autant plus fortes que le chargement est élevé.

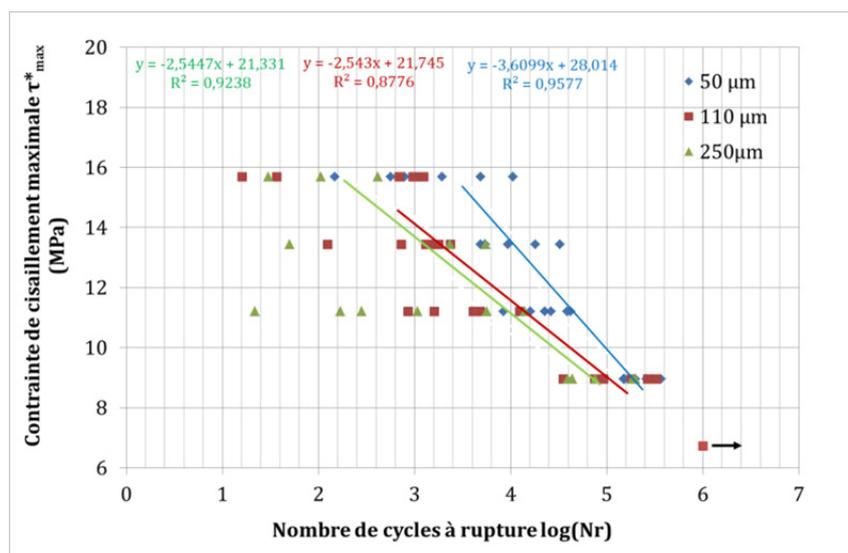


Figure IV. 36. Courbes de Wöhler du couple PEEK APC2-Epoxyde, en fonction de la taille moyenne des particules pour un temps de traitement de 5 secondes.

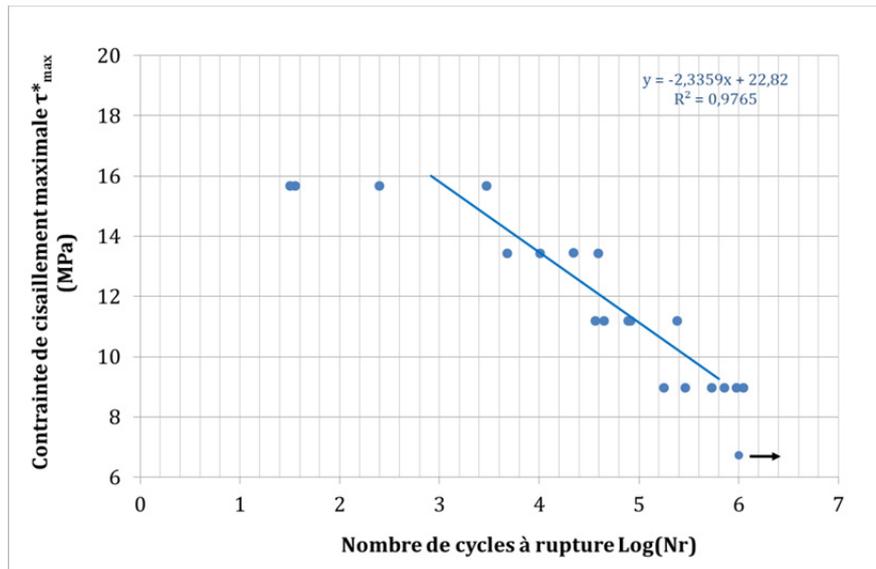


Figure IV. 37. Courbe de Wöhler du couple PEEK 90CA30-Epoxyde, pour un temps de traitement de 5 secondes.

Dans le cas du PEEK quasi-isotrope, les courbes de Wöhler montrent un comportement en fatigue différent suivant la taille moyenne des particules utilisées pendant le traitement de surface contrairement avec ce qui a été mis en évidence lors des essais monotones. Les composites traités avec des particules de taille moyenne de 50  $\mu\text{m}$  observent le meilleur comportement à fatigue quel que soit le taux de chargement, mais cette tendance diminue avec le taux de chargement. En effet, les courbes d'endurance ont tendance à se couper dans le domaine du « long terme ». Il est possible que ce comportement soit associé au fait qu'une interface substrat/joint de bonne qualité, résistant dans le domaine oligocyclique se détériore plus vite qu'une interface à plus faible résistance mais plus tenace. Ce type de comportement est à rapprocher de celui observé dans les composites UD sollicité en flexion (Salvia, 1997).

### III.4.2. Suivi de l'endommagement

Les cycles de fatigue (force/déplacement) permettent de déterminer les caractéristiques d'amortissement et/ou de raideur reliées au système de l'assemblage collé sollicité (cf. Figure IV. 38).

Deux critères, l'un mécanique et l'autre énergétique, ont été choisis afin de suivre l'endommagement au cours d'un essai de fatigue. La variation de la raideur du système qui peut être considérée comme un critère mécanique a été suivie en fonction du nombre de cycles.

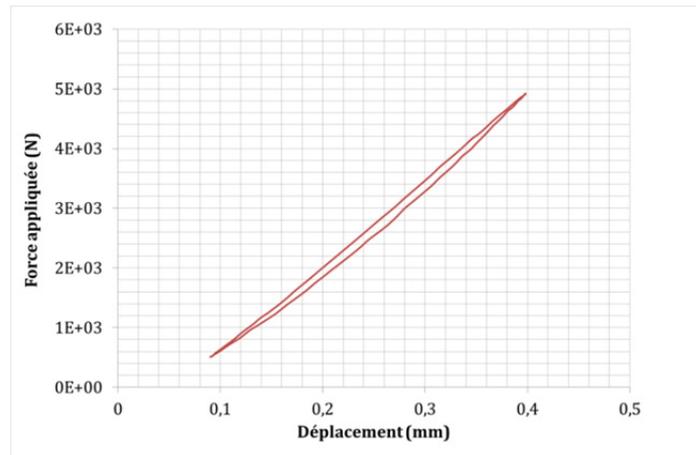


Figure IV. 38. Exemple d'un cycle de fatigue  $N=200$  sous chargement à 70%, PEEK APC2/AS4 traité pendant 5 secondes avec des particules de  $250\mu m$ .

Comme décrit précédemment, l'énergie dissipée pour un cycle de sollicitation correspond à l'aire à l'intérieur du cycle ; au cours d'un essai de fatigue la variation de l'énergie dissipée peut se traduire par une ouverture ou fermeture des cycles. Par ailleurs, la raideur correspond à la pente du cycle.

#### III.4.2.1. Evolution de l'énergie dissipée et la raideur du système

Les figures *Figure IV. 39* et *Figure IV. 40* présentent les évolutions des énergies dissipées ( $E_d$ ) par cycle en fonction des nombres de cycles jusqu'à rupture, pour le composite PEEK quasi-isotrope APC2/AS4 pour un taux de chargement de 40%, et le PEEK 90CA30 pour un taux de chargement de 50%. Les résultats montrent une diminution de l'énergie dissipée dès que le système est sollicité jusqu'à atteindre une valeur minimale seuil où l'énergie augmente jusqu'à la rupture du joint. Cette évolution est observée pour toutes les configurations étudiées et tous les traitements de surface utilisée et pour les deux substrats.

La diminution de l'énergie dissipée au cours d'un essai de fatigue peut être expliquée par plusieurs hypothèses. Ces hypothèses sont fondées sur des changements structuraux au niveau de l'adhésif. L'action de la sollicitation cyclique sur un joint de colle peut introduire une élévation de température due aux frottements locaux des chaînes macromoléculaires ( $\tan \delta$ ). Il est possible que cette élévation de température puisse entraîner une éventuelle post-cuisson de la colle, correspondante à une réticulation additionnelle. Cependant, pour pouvoir activer la réticulation de l'adhésif il faut que la température dans le joint dépasse la température de transition vitreuse afin de dévitrifier le système. L'adhésif époxyde utilisé possède une transition vitreuse de l'ordre de  $66\text{ }^\circ\text{C}$ .

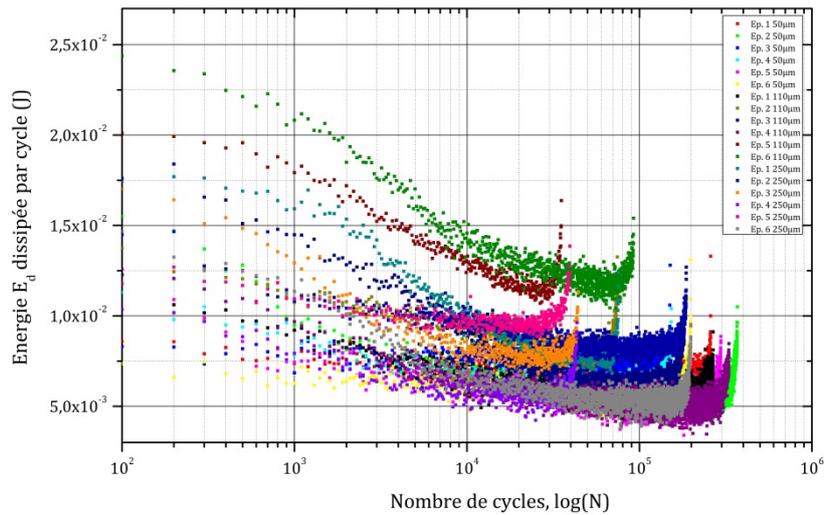


Figure IV. 39. Evolution de l'énergie dissipée en fonction du nombre de cycles. Du composite PEEK APC2/AS4 sous une sollicitation à 40% de la charge maximale. 6 éprouvettes pour chaque granulometrie moyenne sont présentées.

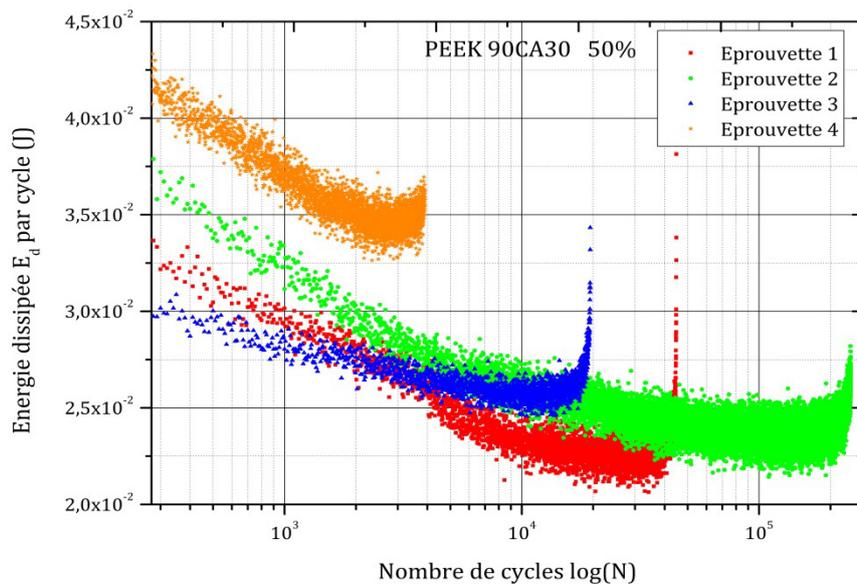


Figure IV. 40. Evolution de l'énergie dissipée en fonction du nombre de cycles. Du composite PEEK 90CA30 sous une sollicitation à 50% de la charge maximale.

Dans notre cas la température de l'essai est de l'ordre de 23°, mais un phénomène d'échauffement d'un joint de colle peut avoir lieu associé au caractère viscoélastique de celui-ci comme mentionné plus haut. Si l'on considère en première approximation que l'énergie dissipée moyenne  $E_d$  ( $2 \cdot 10^{-2}$ J/cycle) est totalement transformée en chaleur et que le système est en conditions adiabatiques, on peut approximer l'accroissement de température par cycle par la relation suivante :

$$E_d = \rho \cdot C_p \cdot V \cdot \Delta T \quad \text{Eq.IV.3}$$

Où :

$\rho$  : masse volumique de l'adhésif (1200 kg.m<sup>3</sup>)

$C_p$  : capacité calorifique à pression constante de l'adhésif (1800 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$V$  : volume du joint (12,5mm x 25mm x 200µm)

Le calcul donne un accroissement de température de l'ordre de 1.8 10<sup>-3</sup>°C/cycle. Cette valeur est bien entendu loin d'être réaliste car les conditions ne sont pas adiabatiques et la relation mentionnée plus haut ne tient pas compte des échanges thermiques avec l'extérieur, mais, néanmoins un échauffement du joint n'est donc pas à exclure.

Cependant si l'on considère l'évolution de l'amortissement de l'adhésif mesuré en DMA, on observe une augmentation rapide de celui-ci à partir d'environ 50°C, ce qui va à contrario avec l'évolution observée. L'énergie dissipée devrait augmenter dans un premier temps avant une éventuelle post-cuisson.

Une autre hypothèse est envisageable : le réarrangement des chaînes macromoléculaires à une certaine température proche de la température de transition vitreuse au niveau de l'adhésif, qui se traduit par un vieillissement physique par relaxation structurale (Perez, 2001). Le réseau étant dans un état hors équilibre thermodynamique à l'état vitreux, les chaînes macromoléculaires ont tendance à se réorganiser avec le temps pour se rapprocher de la configuration d'équilibre. Ce phénomène va se traduire par une compaction et une densification du réseau, ainsi que par une évolution des propriétés physiques et mécaniques. Plus l'adhésif sera maintenu à la température de vieillissement, plus les modifications de propriétés seront importantes. Si la température au niveau du joint dépasse la transition vitreuse le vieillissement physique est effacé.

L'évolution de la raideur du système, définie précédemment, a été tracée en fonction du nombre de cycles (cf. *Figure IV. 41*) dans le cas du composite PEEK quasi-isotrope APC2/AS4, sous 50% de charge maximale et pour les trois granulométries moyennes utilisées dans le traitement de surface. Les résultats montrent que la raideur du système augmente légèrement au cours de l'essai de fatigue jusqu'à une certaine valeur seuil où elle chute brusquement jusqu'à la rupture. Ce résultat corrobore avec la diminution de l'énergie dissipée.

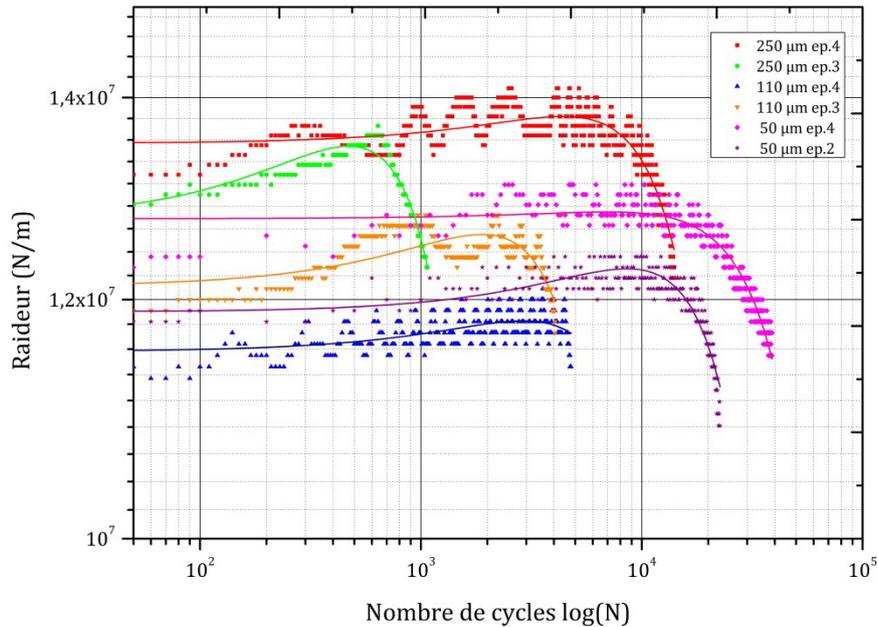


Figure IV. 41. Evolution de la raideur du système au cours des essais de fatigue en fonction de nombre de cycles pour le composite PEEK APC2/AS4 pour un chargement de 50% de la charge maximale à rupture. La taille moyenne des particules est variée de 50 à 250µm

L'une des méthodes pouvant mettre en évidence un vieillissement physique ou une post-cuisson dans un polymère est la DSC. Dans le cas d'un matériau qui présente un vieillissement physique la variation du flux de chaleur présente un pic endothermique au niveau de la transition vitreuse. Afin de vérifier l'hypothèse du vieillissement physique, des prélèvements au niveau du joint de colle ont été effectués sur des éprouvettes testées en monotone qui seront considérées comme la référence et sur des éprouvettes testées en fatigue. Ces prélèvements ont été testés en DSC avec une rampe de température de 10°C/min. la Figure IV. 42 montre un exemple de thermogramme DSC des deux joints de colle. L'échantillon référence ne met pas en évidence de vieillissement physique contrairement au joint prélevé dans des éprouvettes testées en fatigue. Il est donc envisageable qu'un vieillissement physique ait lieu favorisé, probablement par un éventuel accroissement de température associé à l'énergie dissipée dans le joint et qu'il soit responsable du phénomène de consolidation observé. Par ailleurs, l'observation du pic endothermique dans le joint montre que l'échauffement n'a pas été supérieur à la température de transition vitreuse de l'adhésif et donc qu'un phénomène de post-cuisson est à exclure.

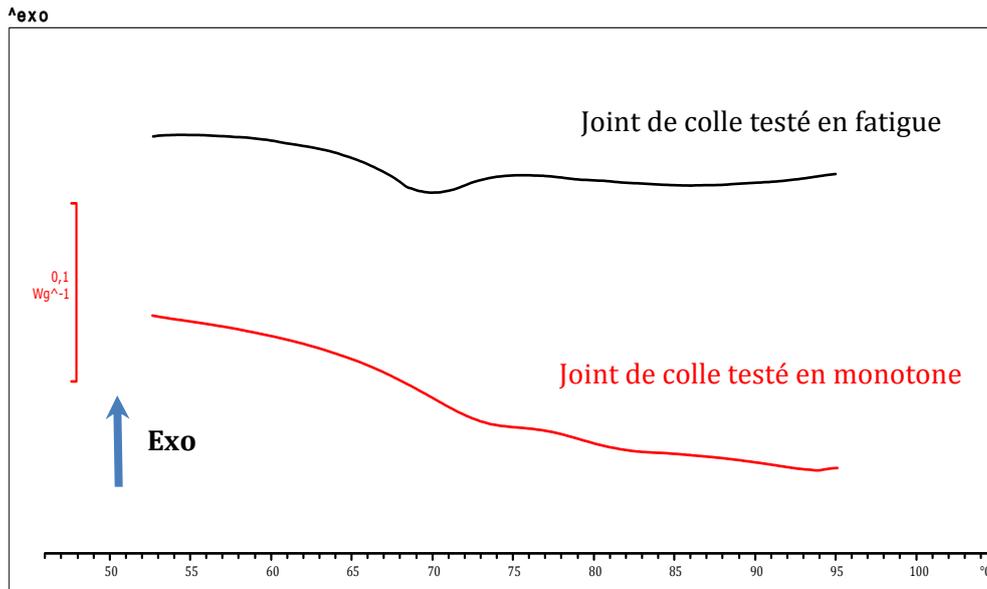


Figure IV. 42. Thermogrammes DSC montrant la comparaison entre un joint de colle sollicité en fatigue (noir) et en monotone (rouge).

A partir de ces résultats d'analyse d'énergie dissipée et de la raideur du système, deux stades de fatigue sont constatés (cf. Figure IV. 43) :

- Le stade I correspondant à la chute de l'énergie dissipée et l'augmentation de la raideur du système. Ce stade est donc associé à une évolution des propriétés structurales de l'adhésif sous l'action d'une contrainte mécanique de cisaillement répétée provoquant un échauffement. L'un des phénomènes pouvant expliquer les variations physiques observées dans ce stade est le vieillissement physique de l'adhésif.
- Le stade II correspond à l'augmentation de l'énergie dissipée et une chute de la raideur du système. Ce stade coïncide probablement à la formation massive des microfissures et la propagation de celles-ci sous l'effet de la sollicitation cyclique. La Figure IV. 44 montre les faciès de rupture d'un l'assemblage collé PEEK quasi-isotrope avec une surface traitée pendant 5 secondes avec des particules de 50 $\mu$ m de taille moyenne, sollicité à 40% de la charge maximum et qui s'est rompue après 369600 cycles. Cette figure présente un exemple typique de microfissuration et propagation de fissures. L'apparition des fissures s'effectue dans le joint puis elles se propagent perpendiculairement à la direction de la sollicitation.

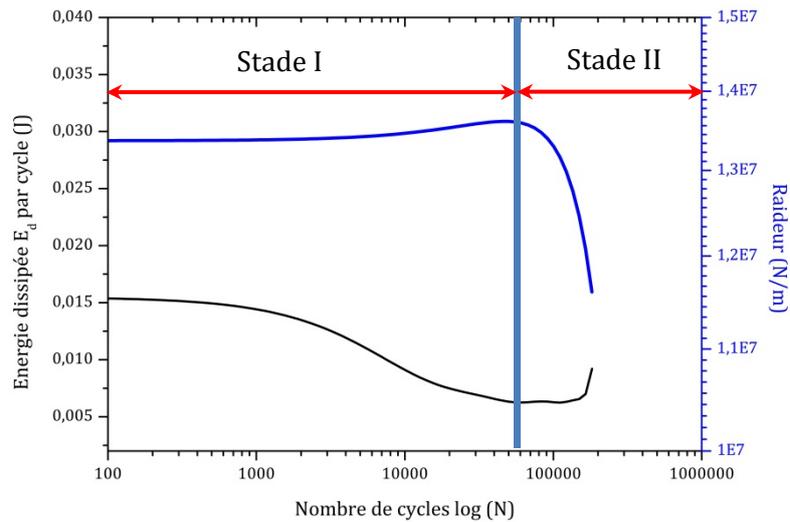


Figure IV. 43. Représentation du cycle de vie des assemblages par collage sous une sollicitation en fatigue d'un joint à simple recouvrement.

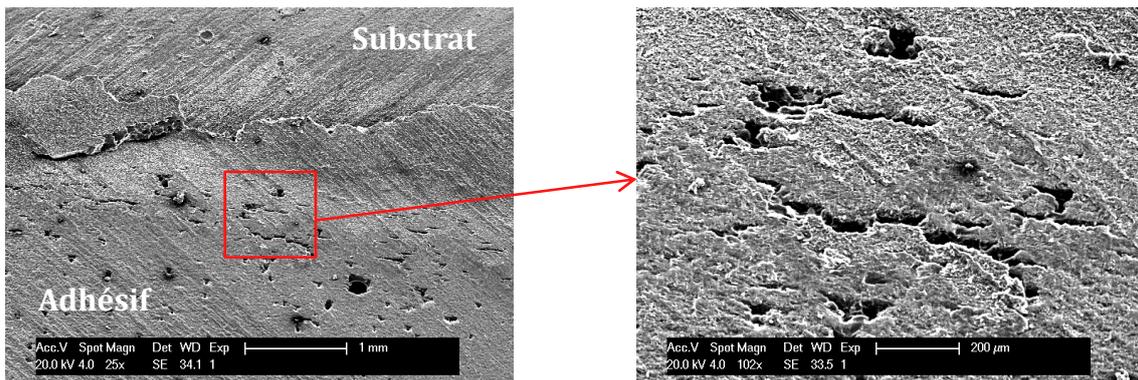


Figure IV. 44. Micrographies obtenues par MEB d'un faciès de rupture du PEEK APC2/AS4, traité pendant 5 secondes avec des particules de granulométrie moyenne de 50  $\mu\text{m}$ . taux de charge 40%.  
Rupture à 369600 cycles.

### III.4.2.2. Analyse des faciès de rupture

La microscopie optique binoculaire a été utilisée pour analyser les faciès de rupture des assemblages collés après les essais de fatigue. L'analyse a montré deux modes de rupture. Une rupture mixte où la fissuration est au milieu du joint, et une rupture adhésive où la rupture se produit à l'interface composite/adhésif. La (Figure IV. 45) montre un exemple de faciès de rupture d'assemblage collé du composite PEEK APC2/AS4 avec différents traitements de surface et taux de charge : granulométrie moyenne 50  $\mu\text{m}$  taux de charge 40% (a) et granulométrie moyenne 250 $\mu\text{m}$  taux de charge 60% (b).

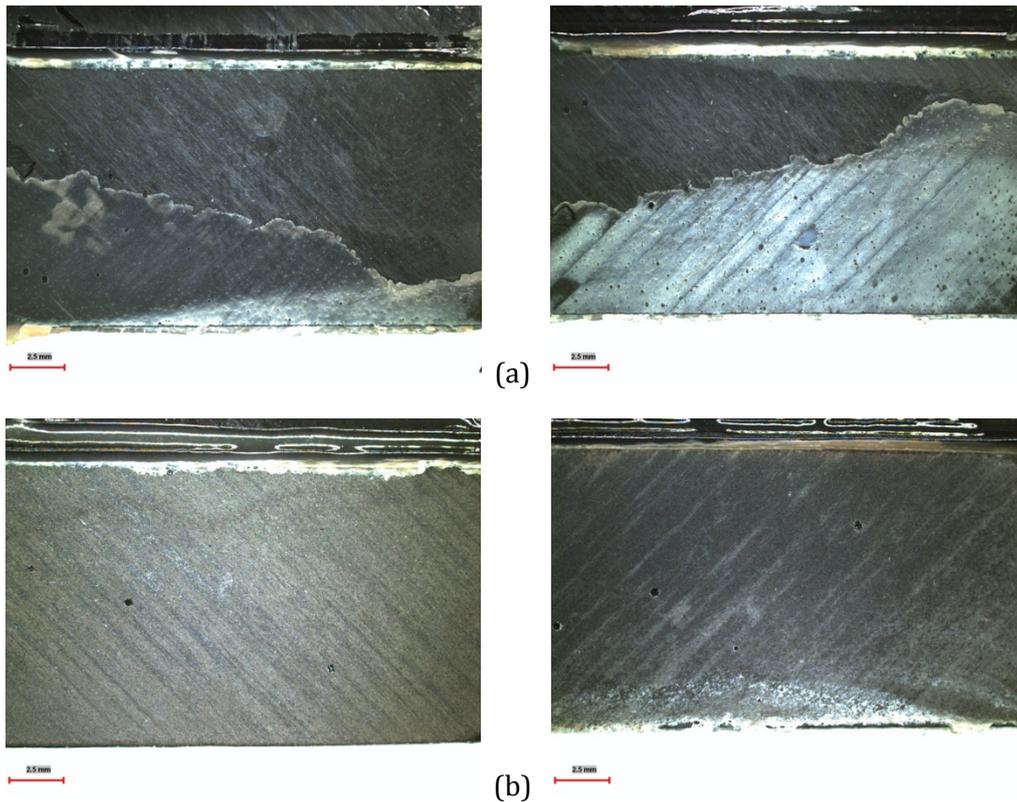


Figure IV. 45. Faciès de rupture de l'assemblage collé PEEK APC2/AS4 : (a) surface traitée avec des particules à  $50\mu\text{m}$  de granulométrie moyenne, taux de charge en fatigue 40% montrant une rupture mixte. (b) surface traitée avec des particules à  $250\mu\text{m}$  de granulométrie moyenne, taux de charge en fatigue 60 % montrant une rupture adhésive. La barre d'échelle correspond à 2.5mm.

La Figure IV. 46, présente la réponse acoustique des deux éprouvettes de la Figure IV. 45 (a et b) et de celle d'un assemblage collé avec le même adhésif mais avec des substrats en alliage d'aluminium (c) sous forme d'un histogramme donnant les salves cumulées en fonction de l'amplitude. Cette Figure montre qu'il n'apparaît aucun évènement acoustique au-delà de 60dB, et que les diagrammes mettent en évidence trois distributions d'amplitudes, centrées sur environ 38dB, 45dB et 52-55 dB (flèches sur la figure) et ce pour les deux types de substrats. Cette analyse montre, dans un premier temps, que les évènements sont, même dans le cas des substrats composites, principalement associés à des mécanismes ayant lieu au niveau du joint. D'autre part, si l'on fait une analogie avec les réponses en amplitude observées dans les matériaux composites (Ceysson 1996), il ressort que l'ordre de grandeur des amplitudes mises en jeu correspond à des fissurations dans la matrice ou des délaminages et aux phénomènes de frottements qui leurs sont associés. Les distributions aux plus basses énergies, centrées sur 38 et 45 dB sont liées respectivement à de la multi-microfissuration, et de la coalescence des microfissures dans le joint. Le type d'évènements qui apparait à plus haute énergie est représentatif de phénomènes de frottement interfacial associé au délaminage entre le substrat et le joint (zone de rupture adhésive). Même si dans les trois cas, les différents phénomènes sont

observés, la plupart de ces événements ayant lieu dans l'éprouvette (a) (50  $\mu\text{m}$  taux de charge 40%) sont associés aux phénomènes intra joint. Dans les deux autres cas, la distribution centrée aux plus hautes énergies est bien dissociée indiquant que les phénomènes intra-joints sont réduits et que la rupture de l'assemblage est principalement gouvernée par une décohésion interfaciale. Ce résultat est cohérent avec les analyses micrographiques précédentes qui mettent en évidence un faciès mixte associé à de nombreuses micro-fissures avant rupture de l'assemblage sur l'éprouvette (a) et une rupture adhésive sur l'éprouvette (b).

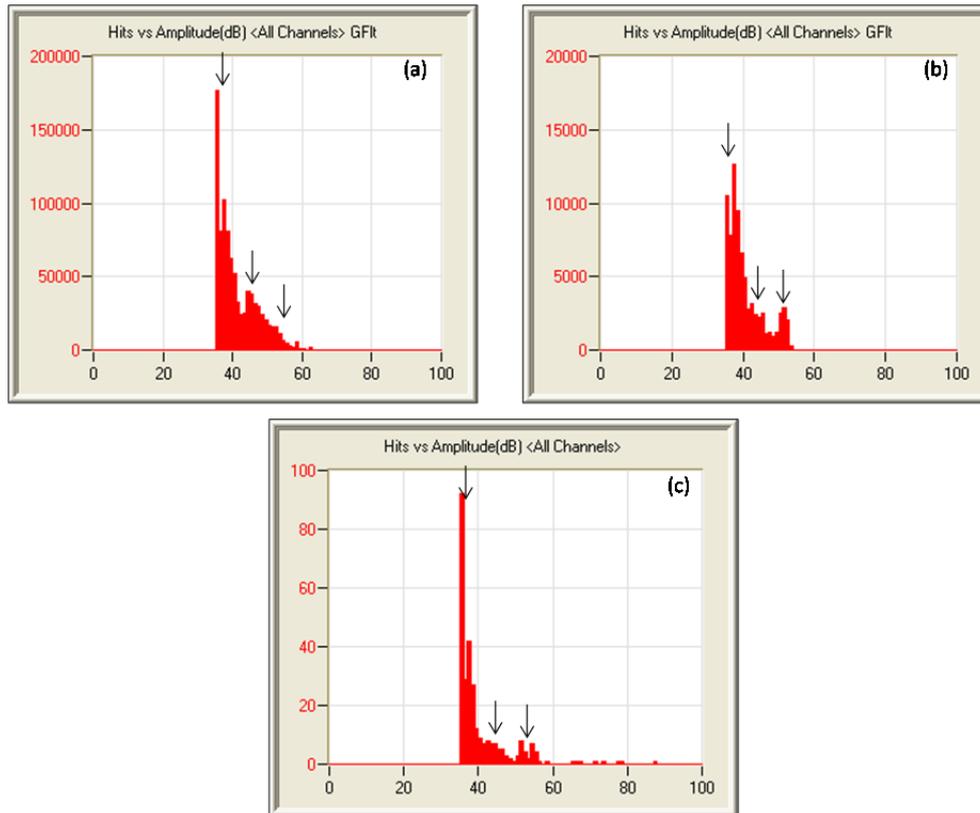


Figure IV. 46. Distribution en amplitude des évènements EA pour des assemblages collés avec substrat PEEK APC2/AS4 (a) surface traitée avec des particules à 50 $\mu\text{m}$  de granulométrie moyenne, taux de charge en fatigue 40% montrant une rupture mixte. (b) surface traitée avec des particules à 250  $\mu\text{m}$  de granulométrie moyenne, taux de charge en fatigue 60 % montrant une rupture adhésive, (b) et avec substrat en alliage d'aluminium (c) montrant une rupture quasi adhésive.

### III.5. Conclusion partielle

Un récapitulatif des modes de ruptures pour les deux composites étudiés est présenté dans le Tableau IV. 4. Ce tableau montre qu'aucune tendance claire n'a, cependant, été mise en évidence concernant les modes de rupture en fonction du taux de charge ou bien de la taille moyenne des

particules. On note, néanmoins, qu'en diminuant le taux de charge jusqu'à 40% la rupture mixte est dominante pour tous les matériaux étudiés et les granulométries moyennes utilisées. En revanche, l'analyse des courbes d'endurance indique que les composites PEEK APC-2 traités avec des particules de taille moyenne de 50  $\mu\text{m}$  observent le meilleur comportement à la fatigue même si cette tendance diminue avec le taux de chargement. Les essais de fatigue sont donc plus discriminants que les essais monotones vis-à-vis des conditions de traitement. En effet, dans le cas d'une sollicitation monotone, la taille moyenne des particules n'a pas d'influence notable sur la résistance mécanique du joint contrairement aux cas des composites injectés pour lesquels la taille des particules optimale pour le traitement de surface est de (50 $\mu\text{m}$ ). Cette constatation est d'ailleurs à mettre en relation avec les résultats des essais de fatigue du composite APC-2. En effet, comme mentionné ci-dessus c'est aussi cette taille de particules qui donne les résultats les plus satisfaisants. Il est donc probable que la morphologie des surfaces des substrats ait une influence sur comportement mécanique à long terme.

Ce résultat va dans le même sens que ce qui a été constaté dans le cas des composites injectés.

La sollicitation sous moyenne ou faible charge correspond à un domaine de fatigue à grand nombre de cycles où les changements structuraux au sein de l'adhésif sont importants. Ces derniers conduisent à une rigidification de l'adhésif par vieillissement physique comme expliqué dans les sections précédentes entraînant ainsi une fragilisation du matériau et de l'interface et conduisant probablement à une réduction de la vie en fatigue du joint.

	PEEK APC2/AS4						PEEK 90CA30	
	250 $\mu\text{m}$		110 $\mu\text{m}$		50 $\mu\text{m}$		50 $\mu\text{m}$	
charge	RA	RM	RA	RM	RA	RM	RA	RM
70%	67 %	33%	17%	83%	14%	86%	73%	27%
60%	100%	0%	43	57%	43%	57%	20%	80%
50%	50%	50%	50	50%	17%	83%	57%	43%
40%	17%	83%	17	83%	0%	100%	0%	100%

Tableau IV. 4. Récapitulatif des modes de rupture (RA) adhésive et mixte (RM).



# Conclusion générale et perspectives

Le développement de nouveaux systèmes tente aujourd'hui de répondre aux nouvelles exigences des marchés utilisateurs, en apportant des performances croissantes permettant aux industriels d'envisager des solutions techniques innovantes et concurrentielles. Un des enjeux majeur actuel est, en particulier, la réduction des consommations énergétiques. C'est la raison pour laquelle les matériaux composites se développent de façon très significative notamment dans les domaines aéronautique, naval et automobile. A cette exigence s'ajoute celle du "produire propre". Afin de répondre à ce challenge, les composites à matrice thermoplastique tel que le polyéther(ether)ketone (PEEK) doivent être envisagés. Cette classe de matériaux concurrence d'un point de vue mécanique les matériaux composites traditionnels à matrice thermodurcissable mais surtout, sont plus résilients et présentent une réelle aptitude au recyclage. Par ailleurs, la conception des structures doit être au maximum simplifiée afin de réduire les coûts de production.

Pour répondre à de tels enjeux et améliorer la performance des machines et des équipements, l'allégement des structures par l'intégration et l'assemblage de multimatériaux par collage constitue une solution pertinente. Une étude de la DIGITIP (<http://www.industrie.gouv.fr/pdf/collage.pdf>) a montré que le collage permet environ 40% de gain sur le coût de production et un gain de masse de 50% dans le cas des structures aéronautiques. La technologie du collage souffre néanmoins de verrous technologiques (Figure 1) et ne présente pas, comme le rivetage par exemple, cet aspect sécurisant lié au fait que les éléments de liaisons ne sont pas visibles. Cependant, l'assemblage des matériaux composites fait fréquemment appel au collage (collages de raidisseurs dans l'aéronautique par exemple), car il présente l'avantage de pouvoir d'assembler ce type de matériau sans les endommager.

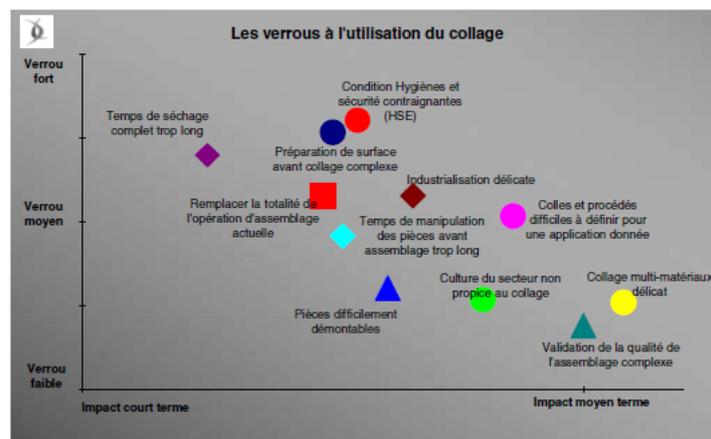


Figure 1 Verrous à l'utilisation du collage (<http://www.industrie.gouv.fr/pdf/collage.pdf>)

Afin d'obtenir un système (multi-matériaux) à haute performance, la problématique scientifique et technique doit être concentrée sur la jonction entre les éléments à assembler. En effet, la qualité de cette jonction est de la plus haute importance car elle doit permettre un transfert

optimal des contraintes thermomécaniques lorsque l'assemblage est soumis à ses conditions d'usage. Elle doit de surcroît être durable pour que la durée de vie du système corresponde aux exigences requises du domaine industriel d'utilisation.

Dans le cas des matériaux thermoplastiques et du PEEK en particulier, la faible énergie de surface et la grande stabilité chimique des polymères rendent l'assemblage par collage difficile comparativement aux matériaux thermodurcissables. Dans ce cas le verrou "préparations de surface » avant assemblage par collage complexe est donc primordial.

Ainsi, l'objectif principal de ce travail était, dans le cas de matériaux supports (substrats) à base PEEK, l'optimisation des traitements de fonctionnalisation mécanique de la surface des supports par la technique de projection de particules ou sablage, par la compréhension du rôle de la morphologie de surface sur le comportement de l'interface et sur la transmission des efforts entre les substrats et le joint en vue d'une meilleure maîtrise de la durabilité des systèmes.

A cet effet, une démarche basée sur la topologie de la théorie des ensembles en termes de propriétés physiques des surfaces a été menée. Différents matériaux à base de PEEK ont été caractérisés. Il s'agit de matrices pures se différenciant par leur masse molaire, des composites renforcés par des fibres de carbone ou de verre discontinues mis en œuvre par injection et enfin d'un composite stratifié réalisé à partir de nappes UD à base de fibres de carbone haute résistance (quasi-isotrope) en autoclave.

Dans le premier chapitre les propriétés structurales thermiques, thermomécaniques et physico-chimiques des différents matériaux à base de PEEK ont été présentées.

Ces analyses ont montré l'importance des propriétés intrinsèques des polymères sur les produits finaux destinés à une application d'assemblage par collage. En particulier, l'influence de la masse moléculaire de la matrice sur l'architecture des renforts en surface des composites réalisés par injection a été mise en évidence (structure cœur/peau). Cette structure est responsable de l'anisotropie morphologique en surface ainsi que de l'anisotropie des propriétés mécaniques.

La comparaison des analyses DSC et infrarouge a mis en évidence un gradient du taux de la phase cristalline plus marqué pour certaines nuances, avec un taux de cristal plus faible en surface que dans le cœur.

Enfin, les propriétés mécaniques en surface des différents matériaux ont été dégagées par des tests de microdureté et de sclérométrie. Ces analyses ont montré l'influence de la présence et de la nature des fibres sur le comportement mécanique des surfaces en termes de taux de recouvrance élastique. Les composites à base de PEEK présentent le taux de recouvrance le plus élevé dû à un comportement élastique des fibres.

Dans la partie suivante, l'effet du traitement de surface par sablage sur la morphologie de surface des matériaux à base de PEEK a été présenté.

L'application d'un tel traitement de surface par sablage modifie considérablement la morphologie de surface. Afin d'évaluer ces variations morphologiques en surface une étude de l'effet des conditions de traitement a été effectuée. A cet effet, la profilométrie sans contact a été utilisée pour mettre en évidence les variations morphologiques en termes de paramètres de rugosités. L'évolution des paramètres pertinents a été montrée en suivant deux approches d'analyse ; la première est basée sur les paramètres morphologiques calculés à partir des topographies 3D (surface), tandis que la seconde utilise les paramètres calculés à partir de profils 2D.

Les résultats montrent que dans le cas des matériaux injectés (matrices sans renfort et les composites) la morphologie de surface se stabilise juste après quelques secondes de traitement. En revanche, l'augmentation de la taille moyenne des particules influence considérablement cette morphologie. L'évolution morphologique en fonction des conditions de traitement est très différente dans le cas du composite PEEK renforcé par des fibres continues (PEEK APC2/AS4). Une corrélation entre les mécanismes d'abrasion par projection de particules et les paramètres morphologiques a été effectuée. La prise en compte de plusieurs paramètres morphologiques d'amplitudes, spatiaux et hybrides conduit à une meilleure description de la morphologie de surface.

La phase suivante de ce travail, est consacrée au comportement au mouillage des surfaces des matériaux à base de PEEK en relation avec les conditions du traitement par sablage. Les résultats ont montré que la rugosité de surface a une influence essentielle sur le comportement au mouillage des matériaux à base de PEEK. Dans le but de mieux comprendre cette évolution une corrélation statistique a été effectuée entre les paramètres morphologiques (2D et 3D) et l'évolution du comportement au mouillage en termes d'angle de contact. L'analyse statistique a montré que le comportement au mouillage est directement lié à la configuration des pics en surface. En effet, les paramètres morphologiques pertinents intervenant dans le comportement au mouillage sont la hauteur des surfaces et la distribution et densité des pics exprimées respectivement par les paramètres ( $S_a$ ) et ( $S_{ds}$ ) dans le cas des analyse 3D et ( $1/Kr$ ) pente moyenne des motifs de rugosité dans le cas de l'analyse 2D. Cependant, les paramètres ( $S_a$ ) et ( $S_{ds}$ ) pris séparément ne décrivent pas complètement la morphologie de surface. Un nouveau facteur ( $S_r$ ), combinaison des deux paramètres précédents, a été proposé. Ce facteur décrit bien le comportement au mouillage des surfaces rugueuses.

En outre, la comparaison de différents matériaux à base de PEEK a mis en évidence que le comportement au mouillage n'est pas seulement gouverné par la morphologie de surface. La

physico-chimie de surface initiale, en termes de taux de la phase cristalline, présence de fibres et nature des fibres, semble avoir une influence sur le comportement au mouillage.

Enfin, dans une dernière partie, une analyse expérimentale du comportement mécanique et de la durabilité des assemblages par collage avec comme substrats des composites à base de PEEK a été menée en fonction des conditions du traitement et donc des paramètres morphologiques. Le type d'assemblage retenu est le test de cisaillement à simple recouvrement du fait de sa simplicité et de son utilisation industrielle.

Les résultats des essais de cisaillement ont montré que le traitement par sablage améliore considérablement la résistance des joints de colle d'un facteur d'ordre 2 à 5 selon le cas. Il s'avère que l'optimisation de la jonction entre substrats par collage réside dans l'optimisation du paramètre ( $S_r$ ) avec le contrôle des amplitudes de surface afin d'activer l'ancrage mécanique et l'augmentation de la densité des sommets afin de multiplier les sites d'accrochages mécaniques et d'améliorer le comportement au mouillage.

La nature des fibres du renfort des composites a une importance dans le comportement mécanique des joints de colle. En effet, il a été constaté que les composites injectés renforcés par des fibres de carbone présentent un meilleur comportement au collage que les composites renforcés par des fibres de verre.

Dans le cas des composites stratifiés quasi-isotropes, l'orientation du pli en surface par rapport à la sollicitation a une importance essentielle et ce résultat devra être considéré avec attention dans le dimensionnement des joints collés. Une orientation mal adaptée peut produire des endommagements (délaminages) au sein du composite lui-même.

La deuxième phase de cette partie a été consacrée au comportement à long terme (fatigue) des assemblages collés avec des substrats composites renforcés par des fibres de carbone continues et discontinues.

Le comportement en fatigue des composites stratifiés a été analysé pour différentes conditions de traitement de surface (variation de la granulométrie moyenne des particules). Les courbes d'endurance (S-N) ont permis la discrimination du comportement à long terme de ce composite en fonction de la taille moyenne des particules. En effet, les surfaces traitées avec des particules de taille moyenne de  $50\mu\text{m}$  présentent le meilleur comportement en fatigue.

Par ailleurs, l'analyse de l'évolution des cycles de fatigue a permis d'établir deux critères pour le suivi d'endommagement : un critère énergétique (Energie dissipée par cycle) et l'autre mécanique (Raideur du système). A partir de ces deux critères deux stades de fatigue ont été identifiés:

- Le stade I correspondant à la chute de l'énergie dissipée et l'augmentation de la raideur du système. Ce stade a été associé à une évolution des propriétés structurales de

l'adhésif sous l'action d'une contrainte mécanique de cisaillement répétée provoquant un échauffement. L'un des phénomènes pouvant expliquer les variations physiques observées dans ce stade est le vieillissement physique par relaxation structurale de l'adhésif.

- Le stade II correspond à l'augmentation de l'énergie dissipée et une chute de la raideur du système. Ce stade coïncide à la formation massive des microfissures et à la propagation de celles-ci sous l'effet de la sollicitation cyclique. Ce dernier point a été confirmé par analyse de l'émission acoustique et par micrographie post-mortem.

Les travaux de cette étude ont montré la complexité multidisciplinaire intervenant dans la compréhension de la fonctionnalisation des surfaces dans le but de l'amélioration du comportement mécanique des joints de colle. A cet effet, plusieurs propriétés doivent être prises en compte : de la fabrication des matériaux de base jusqu'à l'assemblage final en passant par l'interface. Néanmoins, l'un des facteurs clés de la qualité des joints de colle est la morphologie de surface. Dans le cadre de ce travail la relation entre cette morphologie et le comportement des joints collés sollicités en monotone a été bien mise en évidence. Concernant, le comportement à long terme l'influence de la morphologie de surface semble avoir une influence dans le domaine oligocyclique mais cet effet paraît s'estomper pour les grands nombres de cycles. La compréhension des raisons de ce phénomène représenterait une poursuite intéressante de ce travail.

# Références Bibliographiques

- Arcan L., M. Arcan M., Daniel L., 1987, SEM fractography of pure and mixed mode interlaminar fracture in graphite/epoxy composites, ASTM Tech. Publ., Vol. 948, 41-67
- Attwood T. E., Dawson P. C., Freeman J. L., Hoy L. R., Rose J. B., Staniland P. A., 1981, Synthesis and properties of polyaryletherketones, Polymer, Vol. 20, 1204.
- Aufray M. and Roche A.A., 2006, Residual Stresses and Practical Adhesion: Effect of Organo-metallic Complex Formation and Crystallization., Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 20, 1889-1903.
- Azari S., Papini M., Schroeder J.A., Spelt J.K., 2010, Fatigue threshold behaviour of adhesive joints, International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 30, 145-159.
- Azari S., Papini M., Spelt J.K., 2011, Effect of adhesive thickness on fatigue and fracture of toughened epoxy joints – Part I: Experiments, Engineering Fracture Mechanics, Vol. 78, 153-162.
- Bahbou M., Nylén P., Wigren J., 2004, Effect of grit blasting and spraying angle on the adhesion strength of a plasma-sprayed coating, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 13, N° 4, 508-514.
- Ballara A., Trotignon J.P., Verdu J., 1986, Skin-core structure of polyetheretherketone injection moulded parts from DSC measurements, Journal of Materials Science Letters, Vol. 5, 706-708.
- Banea M.D. and da Silva L.F.M., 2009, Adhesively bonded joints in composite materials: an overview Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications 2009 223: 1 DOI: 10.1243/14644207JMDA219.
- Barkoula N.-M., Karger-Kocsis J., 2002, Effects of fiber content and relative fiber-orientation on solid particle erosion of GF/PP composites, Wear, Vol. 252, 80-87.
- Barkoula N.M., Karger-Kocsis J., 2002, Review processes and influencing parameters of the solid particle erosion of polymers and their composites, Journal of materials science, Vol. 37, 3807-3820.
- Barkoula N.M., J. Karger-Kocsis J., 2002, Solid particle erosion of unidirectional reinforced EP composites with different fiber/matrix adhesion, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 21, N°15, 1377-1388.
- Barkoula N.-M., Gremmels J., Karger-Kocsis J., 2001, Dependence of solid particle erosion on the cross-link density in an epoxy resin modified by hydrothermally decomposed polyurethane, Wear, Vol. 247, 100-108.
- Bassett D.C., Olley R.H., Al Raheil I.A.M., 1988, On crystallization phenomena in Peek, Polymer, Vol. 29, 1745-1754.
- Beaumont M., Farris T.N., Sun C.T., 1997, Scratch testing of advanced composite surfaces, Composites Part A, Vol. 28, 683-686.
- Belloy E., Sayah A., Gijs M.A.M., 2001, Oblique powder blasting for three-dimensional micromachining of brittle materials, Sensors and Actuators A, Vol. 92, 358-363.
- Bishopp J., 2011, Adhesives for Aerospace Structures, Handbook of Adhesives and Surface Preparation, William Andrew Publishing, Oxford, 301-344.
- Blanc J., Grime D., Blateyron F., 2011, Surface characterization based upon significant topographic features, Journal of Physics: Conference Series 311 012014.

- Blanchard C., 1996, Proposition d'une méthodologie pour la caractérisation dynamique d'assemblages collés, Thèse Ecole Centrale de LYON (N° ECL 96-04)
- Blundell D.J., Crick R.A., Fife B., Peacock J., 1989, Spherulitic morphology of the matrix of thermoplastic PEEK/carbon fibre aromatic polymer composites, *Journal of materials science*, Vol. 24, 2057-2064.
- Blundell D.J., Osborn B.N., 1985, Crystalline morphology of the matrix of PEEK-carbon fiber aromatic polymer composites, II- Crystallisation behavior, *Sampe Quarterly*, Vol. 17, N°1, 1-6.
- Blundell D.J., Osborn B.N., 1983, The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone), *Polymer*, Vol. 24, N°8, 953-958.
- Borruto A., Crivellone G., Marani F., 1998, Influence of surface wettability on friction and wear tests, *Wear*, Vol. 222, N°1, 57-65.
- Brandstädter S.A., Goretta K.C., Roubort J.L., Groppi D.P., Karasek K.R., 1991, Solid particle erosion of bismaleimide polymers, *Wear*, Vol. 147, 155-164.
- Brewis D.M., 1995, Mathieson I., Wolfensberger M., Treatment of low energy surfaces for adhesive bonding, *Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 15, 87-90.
- Buggy M., Carew A., 1994, The effect of thermal ageing on carbon fibre-reinforced polyetheretherketone (PEEK), *Journal of Materials Science*, Vol. 29, N°7, 1925-1929.
- Campbell F.C., 2004, *Manufacturing Processes or Advanced Composites*, 532.
- Candia F., Michele A., Renzulli A., 1994, Molecular motions in polyetheretherketone (PEEK): NMR analysis of the low-temperature relaxation mechanism, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol. 33, N° 3-4, 307-316
- Cassie A.B.D., Baxter S., 1944, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 40, 546-551.
- Cebe P., Huo P.P., 1994, Dielectric relaxation as a probe of interphase structure, *Thermochimica Acta*, Vol. 238, 229-255.
- Cebe P., Chung S.Y., Hong S., 1987, Effect of thermal history on mechanical properties of polyetheretherketone below the glass transition temperature, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 33, 487-503.
- Cebe P., Hong S.-D., 1986, Crystallisation behavior of Poly(ether-ether-ketone), *Polymer*, Vol. 27, 1183-1192.
- Ceysson O., Salvia M., Vincent L., 1996, Damage Mechanisms Characterisation of Carbon Fibre / Epoxy Laminates by both Electrical Resistance Measurements and Acoustic Emission Analysis", *Scripta Materialia*, vol. 34, n°8, p.1273-128.
- Chalmers J.M., Everall N.J., Hewitson K., Chesters M.A., Pearson M., Grady A., 1998, Fourier transform infrared microscopy: some advances in techniques for characterisation and structure-property elucidations of industrial material, *Analyst*, Vol. 123, 579-586.
- Chen M., Chao S.-C., 1998, Thermal stability and non-isothermal crystallization of short fiber reinforced poly (ether ether ketone) composites, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, Vol. 36, N°12, 2225-2235.
- Chen M., Chung C.-T., 1998, Crystallinity of non-isothermally crystallized poly(ether ether ketone) composites, *Polymer Composites*, Vol. 19, N°6, 689-697.
- Cheng S.Z.D., Kao M.K., Wunderlich B., 1986, Glass transition and melting behaviour of PEEK, *Macromolecules*, Vol. 19, 1868.
- Cheuk P.T., Tong L., Wang C.H., Baker A., Chalkley P., 2002, Fatigue crack growth in adhesively bonded composite-metal double-lap joints, *Composite Structures*, Vol. 57, 109-115.
- Chow T.S., 1998, Wetting of rough surfaces, *Journal of Physics: Condensed matter*, Vol. 10, N° 27, 445-451.

- Cognard J-Y., Science et technologie du collage. Presses polytechniques et universitaires romandes: Lausanne, 2000, 319.
- Cognard J-Y., Sohier L., Gineste B., Davies P., 2005, Development of an improved adhesive test method for composite assembly design. *Composites Science and Technology*, Vol. 65, 359-368.
- Cognard J-Y., 2006, Some recent progress in adhesion technology and science, *C. R. Chimie*, Vol. 9, 13-24.
- Comyn J., Mascia L., Xiao G., 1996, Plasma-treatment of polyetheretherketone (PEEK) for adhesive bonding, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 16, 97-104.
- Critchlow G.W., Brewis D.M., 1995, Influence of surface macroroughness on the durability of epoxide – aluminum joints, *International Journal of Adhesion Adhesives*, Vol. 15, N°3, 173-176.
- Darque-Ceretti E., Felder E., 2003, *Adhésion, Adhésion et adhérence*. CNRS EDITIONS, Paris, 2003, 65-121.
- Davies P., 1993, Bonding and repair of thermoplastic composites, *Advanced Thermoplastic Composites*, editeur: Kausch H.H., Hanser, Munich, 337-366.
- Dawson P.C., Blundell D.J., 1980, X-ray data for poly(aryl ether ketones), *Polymer*, Vol. 21, N°5, 577-578.
- Day M., Deslandes Y., Roovers J., Suprunchuk T., 1991, Effect of molecular weight on the crystallization behaviour of poly (aryl ether ether ketone): a differential scanning calorimetry study, *Polymer*, Vol. 32, N°7, 1258-1266.
- De Gennes P.G., 1971, Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *Journal of Chemical Physics*, vol. 55, 572-579.
- Dean G., Crocker L., Read B., ET Wright L., 2004, Prediction of deformation and failure of rubber-toughened adhesive joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 24, 295-306.
- Deryagin B.V. ET Krotova N.A., 1948, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 61, 849.
- Dettre R.H., Johnson R.E., 1964, Contact angle, Wettability and Adhesion, *Advances in Chemistry Series*, Vol. 43, 136.
- Devaux J., Delimoy D., Daoust D., Legras R., Mercier J.P., 1985, Strazielle C., On the molecular weight determination of a poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK), *Polymer*, Vol. 26.
- Djamai A., Zaidi H., Chin K. J., Mathia T.G., 2006, Damage identification of DLC coating by microscratch test, Chapitre 11 dans "Scratching of Materials & Applications" – Sujeet. Sinha S. K., *Tribology and Interface Engineering Series*, N°51, 223-231.
- Dorval F., Denoyelle A., Joud J-C, 2001, Influence d'un primaire d'adhésion à fonction amine sur le vieillissement en milieu humide d'un assemblage colle epoxy/acier inoxydable, 196-199.
- Eymard S., Ourahmoune R., Bouvier S., Prunier J., Ignaszak Z., Mathia T.G., 2012, New approach for surface metrology via sclero-topometric discrimination strategy applied to valorization of waste oil case study of ductile cast iron, ICSM3 Annecy, France.
- Ferreira J.A.M, Reis P.N, Costa J.D.M, Richardson M.O.W, 2002, Fatigue behaviour of composite adhesive lap joints, *Composites Science and Technology*, Vol. 62, 1373-1379.
- Folkes M. J., Russell D. A. M., 1980, Orientation effect during the flow of short fibre reinforced thermoplastics, *Polymers*, Vol. 21, 1252-1258.
- Fratini A.V., Cross E.M., Whitaker R.B., Adams W.W, Refinement of the structure of PEEK fibre in an orthorhombic unit cell, 1986, *Polymer*, Vol. 27, 861.
- Friedrich K., 1986 Erosive wear of polymer surfaces by steel ball blasting, *Journal of Materials Science*, Vol. 21, N° 9, 3317-3332

- Friedrich K., Sue H.J., Liu P., Almajid A.A., 2011, Scratch resistance of high performance polymers, Original Research Article Tribology International, Vol. 44, N°9, 1032-1046.
- Friedrich K., 1986, Erosive wear of polymer surfaces by steel ball blasting, Journal of Materials Science, Vol. 21, 3317-3332.
- Gao S.-L., Kim J.-K., 2000, Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion, Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 31, N°6, 517-530.
- de Gennes P. G., 1985, Wetting : statics and dynamics, Reviews of modern Physics, Vol. 57, N°3, Part I.
- Genzer J., Efimenko K., 2006, recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: A review, Biofouling, Vol. 22, N°5, 339-360.
- Gilibert Y., Verchery G., 1982, Influence of surface roughness on mechanical properties of joints, Adhesive joints formation, characteristics, and testing, éditeur : Mittal K.L, New York: Plenum Press.
- Glaesemann G.S., Jakus K., Ritter J.E., 1987, Strength variability of indented soda lime glass, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 70, N°6, 441-444.
- Goodwin A.A., Hay J.N., A. A., 1998, Dielectric and Dynamic Mechanical Relaxation Studies on Poly (aryl Ether Ketone)s, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 36, 851-859.
- Guedes Pinto A.M., Magalhaes A.G., Gomes Da Silva F., Monteiro-Baptista. A.P., 2008, Shear strength of adhesively bonded polyolefins with minimal surface preparation, International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 28, 452- 456.
- Ha S.-W, 1997, Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for bio medical applications, Surface and coatings technology, Vol. 96, 293-299.
- Häger A., Friedrich K., Dzenis Y.A., Paipetis S.A., 1995, Study of erosion wear of advanced polymer composites, Proceedings of the ICCM-10, éditeur: Street K., Whistler B.C. Canada Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 155-162.
- Hallmann L., 2012, The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments, Applied Surface Science, Vol. 258, 7213- 7218.
- Harris A.F., Beevers A., 1998, The effect of Grit blasting of surfaces for adhesive bonding, Conf Proc Structural Adhesives in Engineering V, Institute of Materials, Bristol.
- Harsha A.P., Tewari U.S., Venkatraman B., 2003, Solid particle erosion behaviour of various polyaryletherketone composites, Wear, Vol. 254, 693-712.
- Hassoune-Rhabbour B., Nassiet V., Baziard Y., 2009, Le test couronne pour la mesure de l'adhérence substrat-adhésif, Matériaux & Techniques, Vol. 97, 123-132.
- Hattali M.L., Valette S., Ropital F., Mesrati N., Tréheux D., 2010, Fem calculations and experimental determination of residual stresses in alumina/nickel alloy joints. Optimization of fabrication parameters, Advanced Materials Research, Vol. 89-91, 238-243.
- Hay J.N., Langford J.I., Lloyd J.R., 1989, Variation in unit cell parameters of aromatic polymers with crystallization temperature, Polymer, Vol. 30, 489-493.
- Hay J.H., Kemmisch D.J., Langford J.I., Rae A.I.M, 1984, The structure of crystalline peek, Polymer Communications, Vol. 25, 175-178.

- Hegemann D., Brunner H., Oehr C., 2003, Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 208, 281-286.
- Heitz J., Arenholz E., Kefer T., Bauerle D., Hibst H., Hagemeyer A., 1992, Enhanced adhesion of metal films on PET after UV-laser treatment, Applied Physics A Solids and Surfaces, Vol.55, 391.
- Hourdakis G., Hontzopoulos E., 1991, Excimer laser surface treatment of ceramics, Excimer lasers and applications III, SPIE Vol. 1503, 249-255.
- Hull D., Clyne T.W, 1981, An introduction to composite materials, Cambridge solid state science series, Cambridge University Press, Cambridge, 157.
- Hutchings I.M., 1992, Transitions, threshold effects and erosion maps, Key Engineering Materials, Vol. 71, 75-92.
- Hutchings I.M., Deuchar D.W.T., Muhr A.H., 1987, Erosion of unfilled elastomers by solid particle impact, Journal of Materials Science, Vol. 22, 4071-4076.
- Iannelli P., 1993, Molecular structure refinement of poly(aryl ether ether ketone) by means of the whole fiber x-ray diffraction pattern analysis, Macromolecules, Vol. 26, N°9, 2309-2314.
- Iqbal T.,Briscoe B.J., Luckham P.F, 2011, Scratch deformations of poly(etheretherketone), Original Research Article Wear, Vol. 271, N°7-8, 1181-1193.
- Jar P.-Y.B., Mulone R., Davies P. & Kausch, H.H., 1993, A study of the effect of forming temperature on the mechanical behaviour of carbon fibre/PEEK composites, Composites Science and Technology, Vol. 43, N°1, 7-19.
- Jardret V., 1996, Apport des techniques sclérométriques à la caractérisation des comportements mécaniques des surfaces, Thèse de École Centrale de Lyon.
- Jennings C.W., 1971, Surface roughness and bond strength of adhesive, American Chemical Society Division Organic Chemistry, Vol.31, N°2, 184-192.
- Johnson R. E., Dettre E. I., 1969, Wettability and contact angles, Surface and Colloid Science, éditeur : Maijevic E., New York : WILEY-INTERSCIENCE, Vol. 2, 85-153.
- Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A, Hale, W. F., Merriam C. N., 1967, Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution, Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol. 5, N°9, 2375-2398.
- Jonas A., Legras R., Scherrenberg R., Reynaers H., 1993, Peek oligomers - a model for the polymer physical behavior .2. structure and thermal-behavior of linear monodisperse oligomers, Macromolecules, Vol. 26, N°3,526-538.
- Jones D.P., Leach D. C. and Moore D. R., 1985, "Mechanical Properties of Poly(ether-ether-ketone) for Engineering Applications" Polymer, 26, 1385-1393.
- Katona T.R., Batterman S.C., 1983, Surface roughness effects on the stress analysis of adhesive joints, International Journal of Adhesion Adhesives, Vol.3, N°2, 85-91.
- Keller T., Vallee T., 2005, Adhesively bonded lap joints from pultruded GFRP profiles. Part I: stress-strain analysis and failure modes, Composites: Part B, Vol. 36, 331-340.
- Kechaou B., Salvia M., Benzarti K., Turki C., Fakhfakh Z., Tréheux D., 2011, Role of fiber/matrix interphases on dielectric, friction, and mechanical properties of glass fiber-reinforced epoxy composites, Journal of Composite Materials, Vol. 46, N° 2, 131-144.
- Khalili S.M.R., Shokuhfar A., Hoseini S.D., Bidkhorji M., Khalili S., Mittal R.K., 2008, Experimental study of the influence of adhesive reinforcement in lap joints for composite structures subjected to mechanical loads, International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 28, 436- 444.

- Kim J.K., Lee D.G., 2002, Characteristics of plasma surface treated composite adhesive joints at high environmental temperature, *Composite Structures*, Vol. 57, 37-46.
- Kinloch A.J., 1987, *Adhesion and Adhesives*. Chapman and Hall, 441.
- Kirmann J., Roizard X., Pagetti J., Halut J., 1998, Effects of the alkaline permanganate etching of epoxy on the peel adhesion of electrolessly plated copper on a fibre- reinforced epoxy composite, *J. Adhes. Sci. Technol*, Vol.12, N°4, 383-397.
- Kodokian G.K.A., Kinloch A.J.,1988, Surface pretreatment and adhesion of thermoplastic fibre-composites, *Journal of Materials Science Letters*, Vol.7, N°6, 625-627.
- Kubiak K.J., Bigerelle M., Mathia T.G., Wilson M.C.T., Carras S., Surface metrology in modelling wetting dynamics of rough interfaces for bio-applications, 2012, *Proceedings of International conference on surface metrology*, Annecy, France.
- Kubiak K.J., Wilson M. C. T., Mathia T. G., Carras S., 2011, Dynamic of contact line motion during the wetting of rough surfaces and correlation with topographical surface parameters, *Scanning*, Vol. 33, 370-377.
- Kubiak K.J., Wilson M. C. T., Mathia T. G., Carval P., 2010, Wettability versus roughness of engineering surfaces, *Wear*, Vol. 271, N° 3-4, 523-528.
- Kubiak K.J., Mathia T.G., Wilson M.C.T., 2009, *Proceedings of 14th international Congress of metrology Paris*, 22-25.
- Kumar S., Anderson P., Adams W.W., 1986, Crystallization and morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone), *Polymer*, Vol.27, N°3, 329-336.
- Kuo M.C., 2010, On the crystallization behavior of the nano-silica filled PEEK composites, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 123, N°2-3 471-480.
- Large-Toumi B., Salvia M., Vincent L., 1996, Fiber/matrix interface effect on monotonic and fatigue behavior of unidirectional carbon/epoxy composites. *ASTM STP 1290*, 182-200.
- Laurens P., 1998, Enhancement of the adhesive bonding properties of PEEK by excimer laser treatment, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 18, 19-27.
- Lawn B., 1993, *Fracture of brittle solids*, Cambridge University Press, 2nd edition.
- Lazan B.J., 1968, *Damping of materials and members in structural mechanics*, Pergamon press, first edition.
- Lee S.-H., Zahouani H., Caterini R., Mathia T.G. , 1998, Morphological characterization of engineered surfaces by wavelet transform, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, Vol. 38, N°5-6, 581-589.
- Lee W.I., Talbott M.F., 1987, Effects of cooling rate on the crystallinity and mechanical properties of thermoplastic composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 6, N°1, 2-12.
- Leonardi A., Dantras E., Dandurand J., Lacabanne C., Dielectric relaxations in PEEK by combined dynamic dielectric spectroscopy and thermally stimulated current, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
- Levy A., 1983, *Erosion Mechanisms in Ductile and Brittle Materials*, International Conference on Erosion by Liquid and Solid Impact, Cambridge.
- Lovinger A.J., Davis D.D., 1986, Solution crystallization of poly(ether ether ketone), *Macromolecules*, Vol.19, N°7, 1861-1867.
- Maksimov R.D, Kubat J., 1997, Time and temperature dependent deformation of poly(ether ether ketone) (PEEK), *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 33, N°6, 517-525.

- Mandich N.V., Chemistry of solvent conditioning prior to permanganate etching of PCB's, Transactions of The Institute of Metal Finishing, Vol. 72, 41-44.
- Mathia T.G., Pawlus P., Wiczorowski M., Recent trends in surface metrology, Wear, Vol. 271, 3-4, 2011, 494-508.
- Mathia T.G., Encrenaz E., 1981, Hysteresis in abrasive wear of brittle solids. Wear, Vol. 73, N° 1, 77-78.
- Matsui K., 1990, Size-effects on average ultimate shear stresses of adhesive-bonded rectangular or tubular lap joint under tension shear, Journal of Adhesion, Vol. 10, N°2, 81-89.
- Mazumdar S.K., 2001, Chapter 2 : Raw Materials for Part Fabrication, Materials, Product, and Process Engineering, Composites Manufacturing, CRC Press.
- May R., 1988, Polyetheretherketones. In: Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI, editors. Encyclopedia of polymer science and engineering. New York: Wiley; 313-20.
- MC. Bain and J.W. Hopkins D.G., 1925, On adhesives and adhesive action. Journal of Physical Chemistry, vol. 29, 188-204.
- Meyera B.C., Katsiropoulosb C.V., Pantelakis S.G., 2009, Hot forming behavior of non-crimp fabric peek/c thermoplastic composites, Composite Structures, Vol. 90, N°2, 225-232.
- Miyazaki N., Takeda N., 1993, Solid particle erosion of fibre reinforced plastics, Journal of Composite Materials, Vol. 27, 21-31.
- Molitor P., Barron V., Young T., 2001, Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review, International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 21, N°2, 129.
- Monaghan P. F., Brogan M. T., Oosthuizen P. H., 1991, Heat transfert in an autoclave for processing thermoplastic composites, Composites Manufacturing, Vol. 2, N° 3/4, 233-242.
- Montois P., Nassiet V., Petit J. A., Baziard Y., 2006, Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases: Part I: Thermal and thermomechanical behaviour. International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 26, 391-399.
- Nandan B., L.D Kandpal L.D., Mathur G.N., 2003, Glass transition behaviour of poly(ether ether ketone)/poly(aryl ether sulphone) blends: dynamic mechanical and dielectric relaxation studies, Polymer, Vol. 44, 1267-1279.
- Nguyen H.X, Ishida H., 1986, Molecular analysis of the melting behavior of poly(aryl-ether-etherketone), Polymer, Vol. 27, 1400-1405.
- Nowicki B., 1985, Multiparameter representation of surface roughness, Wear , Vol. 69, 161-176.
- Ostrovskaya L., Podestà A., Milani P., Ralchenko V., 2003, Influence of surface morphology on the wettability of cluster-assembled carbon films, Europhysics Letters, Vol. 63, N°3, 401.
- Ouadou M., Mathia T.G., 1991, Sclérométrie appliquée à la caractérisation des propriétés rhéologiques de surface. Les Cahiers de Rhéologie pp29-33, Vol. 9 N° Hors-Série, Novembre, 29-33.
- Ouadou M., Mathia T.G., 1991, Fully-Computarized Sclero-Topometer for Simulations and Modelling of Abrasive Wear, Surface and Coating Technology, Vol. 45, 33-42.
- Ouadou M., Mathia T.G., 1988, La sclérométrie informatisée- Les Avantages Techniques - Les Difficultés Scientifiques - Perspectives d'une Normalisation, Le vide, les couches minces, Supplément au N° 243, Octobre, 21-27.
- Patel K., Doyle C. S., Yonekura DJames., B. J., 2010, Effect of surface roughness parameters on thermally sprayed PEEK coatings, Surface & Coatings Technology, Vol. 204, N°21-22, 3567-3572.

- Pawlowski A.-G., Belloy E., Sayah A., Gijs M.A.M., 2003, Powder blasting patterning technology for microfabrication of complex suspended structures in glass, *Microelectronic Engineering*, 67-68, 557-565.
- Perez J., 2001, *Matériaux non cristallins et science du désordre*, PPUR presses polytechniques.
- Petrie E.M., 2000, *Handbook of adhesives and sealants*, New York: McGraw-Hill.
- Phalippou J., 2001, *Verres - propriétés et applications*, Techniques de l'Ingénieur, AF 3601.
- Pittman A.G., Ludwig B.A., 1969, Effect of polymer crystallinity on the wetting properties of certain fluoro alkyl acrylates, *Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry*, Vol. 7, N°11, 3053-3066.
- Pons M.N., Vivier H., Belaroui K., Bernard-Michel B., Cordier F., Oulhana D., Dodds J.A., 1999, Particle morphology : from visualisation to measurement, *Powder Technology*, Vol. 103, 44-57, 86.
- Pool K.V., Dharan C.K.H., Finnie I., 1986, Erosive wear of composite materials, *Wear*, Vol. 107, 1-12.
- Qian Z. and Akisanya A. R., 1998, An experimental investigation of failure initiation in bonded joints. *Acta's Material*, vol. 46, 4895-4904.
- Qianshu L., Zhenguo Y., Xiaohui L., Shilei J., 2009, Poly(ether ether ketone) of different molecular weights, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, 2060-2070.
- Rajesh J.J., Bijwe J., Tewari U.S., Venkataraman B., 2001, Erosive wear behavior of various polyamides, *Wear*, Vol. 249, 702-714.
- Rasheva Z., 2010, A correlation between the tribological and mechanical properties of short carbon fibers reinforced PEEK materials with different fiber orientations, *Tribology International*, Vol. 43, N°8, 1430-1437.
- Rigby RB., (1985), Polyetheretherketone. In: Margolis JM, editor. *Engineering thermoplastics: properties and applications*. New York: Marcel Dekker, Inc., 299-314.
- Robert W., Messler Jr., 2004, *Joining of Materials and Structures: From Pragmatic Process to Enabling Technology*, Ed. Elsevier Butterworth-Heinemann, ISBN: 0-7506-7757-0, P. 192.
- Roche A.A., Behme A.K., Solomon J.S., 1982, A three-point flexure test configuration for improved sensitivity to metal/adhesive interfacial phenomena. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 2, N° 4, 249-254
- Roche A.A., Aufray M., Bouchet J., 2006, The Role of the Residual Stresses of the Epoxy-Aluminum Interphase on the Interfacial Fracture Toughness, *The Journal of Adhesion*, Vol. 82, 861-880.
- Rotel M., Zahavi J., Tamir S., Buchman A., Dodiuk H., 2000, Pre-bonding technology based on excimer laser surface treatment, *Applied Surface Science*, 154-155, 610-616.
- Roucoules V., Gaillard F., T. Mathia, P. Lanteri, 2002, Hydrophobic mechano chemical treatment of metallic surfaces. Wettability measurements as a means of assessing homogeneity, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 97, N°1-3, 177-201.
- Rueda D.R., Ania F., Richardson A., Ward I.M., Calleja B., 1983, Polymer communications: X-ray diffraction study of die drawn poly (aryletherketone) (PEEK), *Polymer Communications*, Vol. 24, N°9, 258-260.
- Salvia M., Fiore L., Fournier P., Vincent L., 1997, Flexural fatigue behaviour of UDGFPR experimental approach *International journal of fatigue*, vol. 19, no3, 253-262
- Sancaktar E., Babu S.V., D'Conto W.M., D'Conto G.S., Lipshitz H., 1993, *Proceedings. of the Adhesion Society Meeting*, 203-205.

- Sanchis R., Fenollar O., Garcia D., Sanchez L., Balart R., 2008, Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 28, 445–451.
- Sarasua J.R., Remiro P.M., Pouyet J., 1996, Effects of thermal history on mechanical behaviour of PEEK and its short fibre composites, *Polymer Composites*, Vol. 17, N°3, 468-477.
- Sargent J. P., 1994, Adherent surface morphology and its influence on the peel strength of adhesive joints bonded with modified phenolic and epoxy structural adhesives, *International Journal of Adhesion Adhesives*, Vol. 14, N°1, 21–30.
- Schmidlin R., Stawarczyk B., Wieland M., Attin T., Hämmerle C-H-F., Fischer J., 2010, Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK", *dental materials*, Vol. 26, 553-559.
- Shahid M., Hashim S.A., 2000, Cleavage strength of steel/composite joints, *Journal of Adhesion*, Vol. 73, 365-384.
- Shanahan M.E.R., 1987, *GFP* 7, 247.
- Sheng E., 1995, Effects of the chromic acid etching on propylene polymer surfaces *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 9, 47–60.
- Slikkerveer P.J., 1999, Mechanical etching of glass by powder blasting, *Thèse*, p.81.
- Slikkerveer P.J., Bouten P.C.P., in't Veld H.F., Scholten H., 1998, Erosion and damage by sharp particles, *Wear*, Vol. 217, 237-250.
- Soboyejo W., 2003, *Mechanical Properties of Engineered Materials*, Marcel Dekker, Inc., New York: NY.
- Stachowiak G.W., Batchelor A.W, 1993, *Engineering Tribology*, Tribology Series 24, 586-872.
- Staniland P.A., 1992, Synthesis, characterization and study of the thermal properties of new polyarylene ethers., *Polymer*, Vol. 33, N°9, 1976-1981.
- Suresh A., Harsha A.P., Ghosh M.K., 2009, Solid particle erosion of unidirectional fibre reinforced thermoplastic composites, *Wear*, Vol. 267, 1516–1524.
- Suresh A., Harsha A.P., Ghosh M.K, 2009, Solid particle erosion studies on polyphenylene sulfide composites and prediction of erosion data using artificial neural networks, *Wear*, Vol. 266, 184–193.
- Suresh A., Harsha A.P, Ghosh M.K., 2008, Solid-particle erosion behavior of high-performance thermoplastic polymers, *Journal of Materials Science*, Vol. 43, 1757-1768.
- Sykes J.M., 1982, Surface treatments for steel, *Surface analysis and pretreatment of plastics and metals*, éditeur : Brewis D.M. London: Applied Science Publishers, 153–174.
- Tan S., Su A., Luo J., Zhou E., 1999, Crystallization kinetics of poly (ether ether ketone) from its metastable melt, *Polymer*, Vol. 40, N°5, 1223-1231.
- Terekhina S., Salvia M., S. Fouvry, 2011 Contact fatigue and wear behaviour of bismaleimide polymer subjected to fretting loading under various temperature conditions, *Tribology International*, Vol. 44, N° 4, 396-408.
- Tewari U.S., Harsha A.P., Häger A.M., Friedrich K., 2003, Solid particle erosion of carbon fiber and glass fiber-epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.*, Vol.63, 549–557.
- Tewari U.S., Harsha A.P., Häger A.M., Friedrich K., 2002, Solid particle erosion of unidirectional carbon fiber reinforced polyetheretherketone composites, *Wear*, Vol. 252, 992–1000.
- Thorm C.E., Walsh M.K., 1991, The mechanisms of permanganate desmear, *Print Circuits Fabrication*, Vol. 25, 30–32.

- Tilly G.P., Sage W., 1970, The interaction of particle and material behaviour in erosion process, *Wear*, Vol. 16, 447–465.
- Tomaiulo F., Montangero P., 1986, Alkaline permanganate treatment in etch-back processes, *Transactions of The Institute of Metal Finishing*, Vol. 64, 80-84.
- Tsiang T.H., 1989, Test Methods for Design Allowables for Fibrous Composites, ASTM STP 1003, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 55.
- Tsiang T.-H., 1986, *Journal of Composite Technology and Research*, Vol. 8, N°4, 154.
- Turki C., Kechaou B., Tréheux D., Fakhfakh Z., Salvia M., Fretting behaviour of unidirectional glass fibre–epoxy composites, influence of electric charge effects, 2004, *Wear*, Vol. 257, N° 5–6, 531-538.
- Velisaris C.N., Seferis J.C., 1986, Crystallization kinetics of polyetheretherketone (peek) matrices, *Polymer Engineering and Science*, Vol.26, N°22, 1574– 1581.
- Verma R., Marand H., Hsiao B., 1996, Morphological changes during secondary crystallisation and subsequent melting in poly (ether ether ketone) as studied by real time small angle X-ray scattering, *Macromolecules*, Vol. 29, N°24, 7767- 7775.
- Voyutskii S.S., 1957, *Rubber Chemical Technology*, Vol. 30, 531.
- Waddon A.J., Keller A., Blundell D.J., 1992, A comparison of oligomers and polymers in poly(aryl ketone): effect of chain folding on crystal morphology and generalizations therefrom, *Polymer*, Vol.33, N°1, 27-33.
- Waddon A.J., M.J. Hill, A. Keller, and D.J. Blundell, 1987, On the crystal texture of linear polyaryls (PEEK, PEK and PPS), *Journal of Materials Science*, Vol.22, N°5, 1773-1784.
- Wakelyn N.T., 1987, Variation of unit cell parameters of poly(arylene ether ether ketone) film with annealing temperature, *Journal of Polymer Science*, Vol.25, 25-28.
- Wakelyn N.T., 1984, On the Structure of Poly(etheretherketone) (PEEK) *Polymer Communitions*, Vol. 25, 306.
- Walley S.M., Field J.E., Scullion I.M., Heukensfeldt Jansen F.P.M., Bell D., 1987, Dynamic, strength properties and solid particle erosion behaviour of a range of polymers, *Proceedings of the Seventh International Conference on Erosion by Liquid and Solid Impact*, éditeur : Field J.E., Dear J.P., Cavendish Laboratory, Cambridge, papier 58, 58.
- Wang J., Alvarez M., Zhang W., Wu Z., Li Y., Chu B., 1992, Synchrotron small angle X-ray scattering study of crystalline structures and isothermal crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketones) *Macromolecules*, Vol. 25, 6943.
- Wang W., Qi Zongneng, Jeronimidis G., 1991, Studies on interface structure and crystal texture of poly(ether-etherketone)-carbon fibre composite, *Journal of Materials Science*, Vol. 26, 5915-5920.
- Watanabe H., Takata T., 1994, Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fiber by excimer light, Vol. 12, N°8, 1425-1437.
- Wei Q.F., 2004, Surface characterization of plasma-treated polypropylene fibers, *Materials characterisation*, Vol. 52, N°3, 231-235.
- Wenzel R. N., 1936, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 28, N°8, 988–994.
- William A., 2012, Polyketone, Polyetheretherketone (PEEK), *Chemical Resistance of Specialty Thermoplastics*, William Andrew Publishing, Oxford, 640-714.

- Xu R., Di Guida O.A., 2003, Comparison of sizing small particles using different technologies, *Powder Technology*, Vol. 132, 145-153.
- Zahavi J., Schmitt Jr. G.F., 1981, Solid particle erosion of reinforced composite materials, *Wear*, Vol. 71, 179-190.
- Zahouani H., 1998, Spectral and 3D motifs identification of anisotropic topographical components, Analysis and filtering of anisotropic patterns by morphological rose approach, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, Vol. 38, N°5-6, 615-623.
- Zaidi H., Djamai A., Chin K.J., Mathia T.G., 2006, Characterisation of DLC coating adherence by scratch testing, *Tribology International*, N°39, 124-128.
- Zhang G., 2010, Friction and wear variations of short carbon fiber (SCF)/PTFE/graphite (10 vol.%) filled PEEK: Effects of fiber orientation and nominal contact pressure, *Wear*, Vol. 268, N°7-8, 893-899.
- Zhang G., Schlarb A.K., 2009, Correlation of the tribological behaviors with the mechanical properties of poly-ether-ether-ketones (PEEKs) with different molecular weights and their fiber filled composites, *Wear*, Vol. 266, N°1-2, 337-344.
- Zhang G., 2006, Correlation of crystallization behavior and mechanical properties of thermal sprayed PEEK coating, *Surface & Coatings Technology*, Vol.200, N°24, 6690-6695.
- Zanni-Deffarges M.P., 1994, Assemblage d'acier inoxydables par un adhésif structural époxydique : effet du vieillissement hygrothermique. Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.



# Liste des figures

Figure A. 1. Illustration schématique des différents mécanismes pouvant intervenir dans l'action de l'adhésion dans un assemblage par collage : ancrage mécanique (a) collage secondaire par adsorption avec un propre mouillage par l'effet des énergies de surface (b) attraction électrostatique à la séparation des charges (c) inter-diffusion d'atomes ou des molécules entre l'adhésif et le substrat (d) formation de couche de faible cohésion entraînant à la rupture du joint (Robert 2004) .....	11
Figure A. 2. Diagramme topologique de fonctionnalisation de surface.....	12
Figure I.1 Structure chimique du PEEK .....	20
Figure I. 2. Réaction de polymérisation du PEEK à haut poids moléculaire (Attwood 1981).....	20
Figure I. 3. Représentation schématique d'un sphérolite dans un polymère semi-cristallin (Cowie 1991) .....	21
Figure I. 4 Structure cristalline du PEEK (Dawson 1980) .....	22
Figure I. 5. A) Représentation schématique d'un sphérolite, b) Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un sphérolite et c) Image obtenue par microscopie optique polarisée montrant les sphérolites de PEEK (Kuo 2010) .....	23
Figure I. 6. Thermogramme du PEEK obtenu par DSC. (Zhang 2006).....	24
Figure I. 7. Différents constituants d'un composite .....	25
Figure I. 8. Exemple de composites à matrice organique PEEK renforcée en fibre de carbone. a) discontinues et b) continues.....	25
Figure I. 9. Principe du moulage par injection à haute pression. (Echelle non respectée).....	26
Figure I. 10. Orientation des fibres dans un composite renforcé en fibres courtes discontinues. ....	27
Figure I. 11. Diagramme schématique du procédé de remplissage du moule durant l'injection, montrant la déformation d'un élément de fluide initialement carré dans des positions successives de l'avancement de la face d'écoulement (Folkes 1980).....	27
Figure I. 12. Schéma de principe (échelle non respectée) d'un assemblage drapé type sous bâche à vide (Campbell 2004) .....	28
Figure I. 13. Exemple de cycle de consolidation de composite à matrice PEEK renforcé en fibres de carbone continues APC-2 (Monaghan 1991).....	29
Figure I. 14. Représentation schématique des différents types d'empilements du drapage des composites fabriqués à partir de pré-imprégnés. A) Unidirectionnel, b) $[0/90^{\circ}]_s$ , c) $[+45/-45^{\circ}]_s$ et d) Quasi-isotrope. ....	30
Figure I. 15.a) Diagramme schématique montrant la croissance de sphérolites hautement orientés à partir d'une fibre (Gao 2000).....	31
Figure I. 16. Plaque injectée du PEEK 90G.....	33
Figure I. 17. Plaques de composite renforcé en fibres discontinues ; a) Fibre de carbone PEEK 90CA30 et b) Fibre de verre PEEK 90GL30.....	36

Figure I. 18. Représentation schématique du drapage du PEEK APC 2. (Échelle non respectée).....	36
Figure I. 19. Micrographies optiques montrant la coupe transversale (partie proche de l'interface) par rapport au sens de l'injection et une vue d'en haut des composites à base de matrice PEEK 90G : a, c) composite renforcé en fibres discontinues de carbone (PEEK 90CA30) et b, d) Composite renforcé en fibres discontinues de verre (PEEK 90GL30). .....	38
Figure I. 20. Micrographie optique montrant la coupe longitudinale du composite PEEK 90HMF40 renforcé à 40% en masse en fibres de carbone. ....	39
Figure I. 21. Exemple schématique des coupes analysées. (Échelle non respectée).....	40
Figure I. 22. Micrographies optiques montrant la coupe transversale par rapport au sens de l'injection des composites à base de matrice PEEK 450G : a) composite renforcé en fibres discontinues de carbone (PEEK 450CA30) et b) Composite renforcé en fibres discontinues de verre (PEEK 450GL30). ....	40
Figure I. 23. Microscopies optiques montrant la coupe transversale du PEEK APC 2/AS4.....	41
Figure I. 24. Représentation du taux massique et volumique des différents composites étudiés.....	43
Figure I. 25. Analyse d'images pour la détermination du taux de fibres : a) image optique au milieu du pli, b) image numérisée. ....	43
Figure I. 26. Principe schématique de la DSC. ....	44
Figure I. 27. Thermogramme DSC d'un PEEK quasi-amorphe, chauffage à 10°C/min puis un refroidissement à -10°C/min. ....	45
Figure I. 28. Calorimètre différentiel à balayage METTLER-TOLEDO® DSC 1.....	46
Figure I. 29. Thermogramme DSC du PEEK 450CA30, chauffage à 10°C/min puis un refroidissement à -10°C/min. ....	47
Figure I. 30. Différents points de détermination de la transition vitreuse par DSC. Source Mettler Toledo® STARe® documentation. ....	48
Figure I. 31. Exemple de détermination de la transition vitreuse du PEEK 90G, à partir de tracé de thermogramme obtenu en DSC. ....	49
Figure I. 32. Thermogramme de DSC en dynamique du PEEK 90G, PEEK 90CA30 et PEEK 90GL30. Rampe de chauffage de 10°/min. ....	50
Figure I. 33. Thermogramme de DSC en dynamique du PEEK 450G, PEEK 450CA30 et PEEK 450GL30. Rampe de chauffage de 10°/min. ....	50
Figure I. 34. Thermogramme de DSC en dynamique du PEEK APC 2/AS4. Rampe de chauffage de 10°/min. ....	51
Figure I. 35. Thermogramme de DSC en dynamique du PEEK quasi-amorphe. Rampe de chauffage de 10°/min. ....	51
Figure I. 36. Comparaison du taux de la phase cristalline pour tous les matériaux étudiés.....	52
Figure I. 37. Profils d'excitation et de réponse pour un test de DMA. ....	53
Figure I. 38. DMA 50N METRAVIB. ....	54
Figure I. 39. Evolution du module de Young ( $E'$ ) et de la tangente de l'angle perte ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température à différentes fréquences pour : pour : a) PEEK 90G b) PEEK 90ca30 et c) PEEK 90GL30. et d) PEEK 90HMF40. ....	56
Figure I. 40. Evolution du logarithme de la fréquence de sollicitation en fonction de l'inverse de la température de la relaxation ( $\alpha$ ), pour les matériaux PEEK à base de résine 90G. ....	57

Figure I. 41. Evolution du module de Young ( $E'$ ) et la tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température à différentes fréquences pour : a) PEEK 450G b) PEEK 450ca30 et c) PEEK 450GL30.....	58
Figure I. 42. Evolution du logarithme de la fréquence de sollicitation en fonction de l'inverse de la température de la relaxation ( $\alpha$ ), pour les matériaux PEEK à base de résine.450G.....	58
Figure I. 43. Evolution du module réel ( $E'$ ) et la tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température pour le PEEK quasi isotrope.....	59
Figure I. 44. Evolution du logarithme de la fréquence de sollicitation en fonction de l'inverse de la température de la relaxation ( $\alpha$ ), pour le PEEK APC2.....	60
Figure I. 45. Evolution du module réel ( $E'$ ) et la tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température pour le PEEK quasi-amorphe.....	61
Figure I. 46. Comparaison du comportement mécanique des différents matériaux étudiés. Fréquence de sollicitation 1Hz.....	62
Figure I. 47. Comparaison de la température de la relaxation $\alpha$ $T_\alpha$ pour les différents matériaux à base de PEEK. Fréquence de sollicitation 1Hz.....	62
Figure I. 48. Modes de vibration possibles dans un groupement d'atomes.....	64
Figure I. 49. Rapport des bandes d'absorptions $1305\text{ cm}^{-1}$ et $1280\text{ cm}^{-1}$ en fonction du taux de cristal (Chalmers 1998) ..	64
Figure I. 50. Spectre infrarouge pour les trois polymères non renforcés.....	65
Figure I. 51. Déconvolution des pics de bandes d'absorptions $1305\text{ cm}^{-1}$ et $1280\text{ cm}^{-1}$ (a) PEEK 450G, (b) PEEK 90Get (c) PEEK quasi-amorphe.....	66
Figure I. 52. Représentation schématique du principe de l'indentation Vickers.....	67
Figure I. 53. Exemple de trace d'indentation Vickers. PEEK 90CA30.....	68
Figure I. 54. Histogramme montrant les microduretés Vickers des matériaux étudiés.....	68
Figure I. 55. Vue Schématique du principe de rayage; (a) vue parallèle à la direction du déplacement de l'échantillon montrant la déformation plastique à la fin de la rayure, (b) coupe orthogonale à la direction de la rayure montrant les bourrelets latéraux dus à la déformation plastique (Eymard 2012).....	69
Figure I. 56. Micrographies optiques montrant un exemple des traces de rayures : (a) PEEK 450G et (b) PEEK 90CA30. Les flèches indiquent la direction du scratch.....	70
Figure I. 57. Micrographie obtenue par MEB, montrant des rayures à différentes forces normales (1, 3 et 5N) pour le PEEK 90G.....	70
Figure I. 58. Micrographies obtenue par MEB montrant les rayures à force normale 5 N : a) PEEK 90CA30 et b) PEEK 90GL30.....	71
Figure I. 59. Variation de la force tangentielle ( $F_t$ ) en fonction de la force normale ( $F_n$ ) appliquée et le distance du rayage.....	72
Figure I. 60. Exemple de topographies 3D et extraction de profils des rayures pour la matrice PEEK 450G à différentes forces normales : a) $F_n=0.5\text{ N}$ et b) $F_n=5\text{ N}$ . Les flèches représentent la direction du scratch.....	73
Figure I. 61. Evolution de la profondeur résiduelle en fonction de la force normale pour les matériaux à base de PEEK, les résines PEEK 90 et 450G et leurs composites.....	74
Figure I. 62. Evolution du taux de recouvrance ( $E_r$ ) en fonction de la force normale appliquée : a) résine PEEK 90G et ses composites et b) résine PEEK 450G et ses composites.....	75

<i>Figure I. 63. Comparaison du taux de recouvrance entre les matrices et leurs composites respectifs mêmes grades de matrice et même nature de fibre.....</i>	75
<i>Figure II. 1. Etat de surface après un traitement chimique acide sulfurique. (Schmidlin 2010).</i>	82
<i>Figure II. 2. Topographie de la surface d'un film LDPE traité avec différents gaz d'un plasma basse fréquences obtenues par l'analyse AFM (Sanchis 2008).</i>	84
<i>Figure II. 3. A) Etat de surface des composites carbone / époxy à partir de l'AFM en fonction du temps de traitement de surface par plasma: (a) sans traitement de surface; (b) après 30 s de traitement de surface par plasma. B) Etalement de la goutte d'eau: a) avant traitement, b) après traitement de surface par plasma pour un composite époxy/carbone. (Jin Kook Kim 2002).</i>	85
<i>Figure II. 4. Etat de surface de différents matériaux après traitement par laser. (Rotel 2000).</i>	87
<i>Figure II. 5. Rugosité d'un Polyéthylène, a) Sans traitement, b) Traitement avec un papier abrasif 320, c) Etat de surface après abrasion (Pinto 2008).</i>	89
<i>Figure II. 6. Contrainte de cisaillement en fonction de différents grades de papier abrasif pour deux colles différentes. Essai de cisaillement à simple recouvrement substrat PE. (Pinto 2008).</i>	89
<i>Figure II. 7. Micrographies MEB montrant l'état de surface avant et après traitement par sablage du PEEK ; a) Surface PEEK après polissage, b) Après traitement par sablage avec des particules d'oxyde d'aluminium (50µm) et c) Après traitement par sablage avec des particules d'oxyde d'aluminium (110µm). La barre d'échelle correspond à 100µm (Schmidlin 2010).</i>	90
<i>Figure II. 8. Micrographies obtenues par MEB de particules de différentes formes et natures ; a) bille de verre (63-106 µm), b) alumine anguleuse (106-125µm) et c)carbure de tungstène (212 µm). (Feng 1999)</i>	92
<i>Figure II. 9. Caractérisation du comportement ductile fragile par rapport à l'érosion.</i>	93
<i>Figure II. 10. Illustration schématique des différents mécanismes d'érosion possibles dans des matériaux non renforcés ; (a) micro-usinage à faible angle d'attaque, (b) écaillage par fatigue à faible vitesse et grand angle d'attaque (c) déformation plastique ou rupture fragile à grand angle d'attaque (d) micro-fusion surface à grand angle d'attaque et (e) macroscopique érosion (Stachowiak 1993)</i>	94
<i>Figure II. 11. La sableuse.</i>	98
<i>Figure II. 12. Représentation schématique du procédé de traitement par projection de particules.</i>	98
<i>Figure II. 13. Micrographies MEB montrant les différentes taille des particules : a) 50µm, b) 110µm et c) 250µm.</i>	100
<i>Figure II. 14. Exemple d'échantillons après traitement (PEEK 90CA30).</i>	101
<i>Figure II. 15. Micrographie MEB montrant l'état de surface avant et après traitement par sablage : a, b) PEEK 90G, c, d) PEEK 90CA30 et e, f) PEEK 90GL30. (Projection de particules pendant 45 secondes en utilisant une taille moyenne de particule de 250 µm).</i>	102
<i>Figure II. 16. Topomètre 3D.</i>	105
<i>Figure II. 17. Représentation schématique des zones mesurées en utilisant l'interférométrie optique. L'échelle n'est pas respectée.</i>	106
<i>Figure II. 18. Exemple de rebouchage des points aberrants. A) surface présentant des points non mesurés de couleur noire, et b) la même surface rebouchée.</i>	107

- Figure II. 19. Exemple de topographies 3D et extraction de profils anamorphosés 2D du PEEK 90CA30 : a) surface non traitée et b) surface traitée par sablage pendant 45 secondes en utilisant des particules de granulométries moyenne (250 $\mu$ m). Les lignes noires correspondent à l'endroit de l'extraction du profil. 108
- Figure II. 20. Topographies 3D de surface et graphes polaires montrant les directions de texturation de surface du PEEK 90CA30: (a, c) non traitée, (b, d) Traitée pendant 45 secondes, en utilisant des particules de taille moyenne de 250 $\mu$ m. 109
- Figure II. 21. Evolution du degré d'isotropie pour le PEEK 90CA30 en fonction des conditions du traitement. 110
- Figure II. 22. Topographies 3D de surface et graphes polaires montrant les directions de texturation de surface du PEEK APC-2: (a, c) non traitée, (b, d) Traitée pendant 5 secondes, en utilisant des particules de taille moyenne de 50 $\mu$ m. 110
- Figure II. 23. Représentation de quelques paramètres usuels sur un profil. 112
- Figure II. 24. Distribution des pics et des vallées selon le paramètre Skewness. 112
- Figure II. 25. Schématisation des profils selon le paramètre Kurtosis. 113
- Figure II. 26. Evolution du  $S_a$  ( $\mu$ m) en fonction du temps et la taille moyenne des particules pour (a) les matrices pures PEEK 90G et PEEK 450G et le PEEK amorphe, (b) PEEK 90CA30 et PEEK 450CA30, (c) PEEK 90GL30 et PEEK 450GL30 et (d) PEEK 90HMF40. 115
- Figure II. 27. Evolution du  $S_a$  ( $\mu$ m) en fonction de la taille moyenne des particules. Durée de traitement 5 secondes. 116
- Figure II. 28. Micrographies MEB montrant l'état de surface après traitement par sablage PEEK 90G, temps de projection 5 secondes et granulométrie moyenne des particules de 50 $\mu$ m (a) ; temps de projection 45 secondes et granulométrie moyenne des particules de 250 $\mu$ m (a) 117
- Figure II. 29. Représentation schématique de la séquence d'endommagement dans le cas de chocs répétés sur des cibles fragile (a) ou ductile (b) (Friedrich 1987). 117
- Figure II. 30. Abrasion au cours du traitement par sablage. Echelle non respectée. 118
- Figure II. 31. Micrographie optique montrant une coupe du composite PEEK 90HMF40. 118
- Figure II. 32. Micrographies obtenues par MEB des surfaces des composites traités pendant 45 secondes en utilisant une granulométrie moyenne de 250 $\mu$ m. a) PEEK 90CA30 et b) PEEK 90GL30. 119
- Figure II. 33. Comparaison schématique entre deux profils se caractérisant par un paramètre similaire d'amplitude mais une morphologie différente. 119
- Figure II. 34. Evolution du  $S_{ds}$  ( $1/mm^2$ ) en fonction du temps et la taille moyenne des particules pour (a) les matrices pures PEEK amorphe, PEEK 90G et PEEK 450G, (b) PEEK 90CA30 et PEEK 450CA30, (c) PEEK 90GL30 et PEEK 450GL30 et (d) PEEK 90HMF40. 121
- Figure II. 35. Micrographies obtenues par MEB des surfaces ; a) PEEK 90G et b) PEEK450G, après traitement durant 5 secondes et en utilisant les particules à 50  $\mu$ m de granulométrie moyenne. 121
- Figure II. 36. Evolution du  $S_{ds}$  ( $1/mm^2$ ) en fonction de la taille moyenne des particules. Durée de traitement 5 secondes. 122
- Figure II. 37. Topographies 3D de surfaces traitées de PEEK 90G durant 5 secondes avec des particules à granulométries moyennes différentes : a) 50 $\mu$ m et b) 250 $\mu$ m. Les cercles rouges montrent les impacts de particules de grandes tailles. a)  $S_a = 1.26 \mu$ m  $S_{ds} = 5758 1/mm^2$  et b)  $S_a = 2.99 \mu$ m  $S_{ds} = 4746 1/mm^2$ . 122

- Figure II. 38. Evolution du  $S_{sc}$  (1/mm) en fonction du temps et la taille moyenne des particules pour (a) les matrices pures PEEK amorphe, PEEK 90G et PEEK 450G, (b) PEEK 90CA30 et PEEK 450CA30, (c) PEEK 90GL30 et PEEK 450GL30 et (d) PEEK 90HMF40. 123
- Figure II. 39. Evolution du  $S_{sc}$  (1/mm) en fonction de la taille moyenne des particules. Durée de traitement 5 secondes. 124
- Figure II. 40. Exemple de corrélation entre les deux paramètres ( $R_a$ ) et ( $S_a$ ) dans les mêmes conditions de traitement pour PEEK 90G, PEEK 90CA30 et PEEK 90GL30. 125
- Figure II. 41. Evolution du Skewness en fonction des conditions du traitement. a) PEEK 90G et ses composites et b) PEEK 450G et ses composites. 125
- Figure II. 42. Evolution du Kurtosis on fonction des conditions du traitement. a) PEEK 90G et ses composites et b) PEEK 450G et ses composites. 126
- Figure II. 43. Pente moyenne des motifs d'un profil anamorphosé (PEEK 90CA30). Taille des particules 250  $\mu\text{m}$  durée de traitement 45 secondes. 127
- Figure II. 44. Evolution du  $(1/K_r)$  (sans unité) en fonction du temps et la taille moyenne des particules pour (a) les matrices pures PEEK amorphe, PEEK 90G et PEEK 450G, (b) PEEK 90CA30 et PEEK 450CA30, (c) PEEK 90GL30 et PEEK 450GL30 et (d) PEEK 90HMF40. 127
- Figure II. 45. Fabrication de composites (Mazumdar, 2001)(a) ; Microscopie optique montrant le 1er pli du PEEK APC-2/AS4, et la distribution non uniforme des fibres (b). 128
- Figure II. 46. Micrographies obtenues par MEB montrant l'état de surface du PEEK APC2/AS4 : surface non traitée (a), surfaces traitée pendant 45 secondes avec des particules 50 $\mu\text{m}$  de taille moyenne (b et c). 129
- Figure II. 47. Topographies 3D montrant l'état de surface du PEEK APC2 après traitement par sablage :a) surface non traitée, b, c) surface traitée pendant 20 secondes en utilisant des particules à taille moyenne de 50 et 250  $\mu\text{m}$  respectivement. Les figures de droites correspondent au zoom de la zone encadrée. 130
- Figure II. 48. Topographies montrant un exemple de séparation morphologique : a) Surface brute, b) surface d'ondulation et c) surface de microrugosité. PEEK APC2/AS4. Traitement 5 secondes Taille moyenne des particules 250 $\mu\text{m}$ . 131
- Figure II. 49. Evolution du parametres ( $S_a$ ) en fonction des conditions de traitement (durée de traitement et taille moyenne des particules) :a) surface brute et b) surface d'ondulation. PEEK APC2/AS4. 132
- Figure II. 50 Micrographie obtenue par MEB montrant l'hétérogénéité de surface du PEEK APC2/AS4 après traitement par sablage. Surface traitée durant 10 secondes avec des particules à 50 $\mu\text{m}$  de taille moyenne. 132
- Figure II. 51. Micrographie obtenue par MEB montrant la surface traitée du composite PEEK APC2/AS4. Traitement durant 10 secondes avec des particules de 250 $\mu\text{m}$  de taille moyenne. 133
- Figure II. 52. Evolution du paramètre ( $S_a$ ) en fonction des conditions de traitement (durée de traitement et taille moyenne des particules) surface de microrugosité. PEEK APC2/AS4. 133
- Figure II. 53. Evolution du paramètre ( $S_{ds}$ ) en fonction des conditions de traitement (durée de traitement et taille moyenne des particules) :a) surface brute, b) surface d'ondulation et c) surface de microrugosité. PEEK APC2/AS4. 134
- Figure II. 54. Evolution du paramètre ( $S_{sc}$ ) en fonction des conditions de traitement (durée de traitement et taille moyenne des particules) :a) surface brute, b) surface d'ondulation et c) surface de microrugosité. PEEK APC2/AS4. 135

Figure III. 1. Représentation schématique de l'équation de Young.	142
Figure III. 2. Exemple schématique du comportement d'une goutte sur un matériau solide : a) $\theta_m < 90^\circ$ matériau est hydrophile, b) $\theta_m > 90^\circ$ matériau est hydrophobe. Echelle non respectée.	142
Figure III. 3. Représentation schématique des tensions interfaciales entre les trois phases solide, liquide et gaz, d'une goutte déposée sur un substrat. a) modèle de Wenzel et b) modèle de Cassie Baxter.	144
Figure III. 4. Corrélation entre l'angle de contact mesuré et l'angle de contact calculé par le modèle de Kubiak et. al. dans le cas des surfaces anisotropes (Kubiak 2010).	144
Figure III. 5. Représentation des angles de contact d'avancée ( $\theta_a$ ) et de recule ( $\theta_r$ ) pour un liquide sur une surface solide hétérogène (de Gennes 1985).	145
Figure III. 6. Techniques de détermination des angles d'avancée et de recul : a) Micro seringue, b) pore dans le substrat, c) mouvement latéral dans la seringue ou le substrat et d) inclinaison du substrat (Johnson 1969).	145
Figure III. 7. Evolution de l'angle d'avancée ( $\theta_a$ ) et de recul ( $\theta_r$ ) en fonction de la rugosité de surface. (Dettre 1964)	146
Figure III. 8. Exemple d'étalement de gouttes d'eau avec des volumes différents $V_a < V_b$ .	146
Figure III. 9. Dispositif expérimental de mesure d'angle de contact.	150
Figure III. 10. Goutte d'eau pendue à l'aiguille de la seringue juste avant le dépôt sur la surface à caractériser.	150
Figure III. 11. Représentation schématique du principe de mesure d'angle de contact.	151
Figure III. 12. Mesure d'angle de contact apparent sur le PEEK90CA30: a) surface non traitée, b) surface traitée pendant 45 secondes en utilisant des particules de $250\mu\text{m}$ de granulométrie moyenne.	152
Figure III. 13. Evolution de l'angle de contact en fonction du temps d'exposition, pour le PEEK 90HMF40 : a) surface non traitée et b) surface traitée pendant 20 secondes en utilisant des particules à granulométrie moyenne de $110\mu\text{m}$ .	153
Figure III. 14. Evolution de l'angle de contact en fonction du temps de traitement pour tous les matériaux étudié.	155
Figure III. 15. Evolution de l'angle de contact en fonction de la taille moyenne des particules : (a) PEEK 90G, 90CA30 et 90GL30, (b) PEEK 450G, 450CA30 et 450GL30.	155
Figure III. 16. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction du paramètre ( $S_a$ ) : a et b) matériaux à base de résine PEEK 90G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement et c et d) matériaux à base de résine PEEK 450G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement.	158
Figure III. 17. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction du paramètre ( $S_{ds}$ ) : a et b) matériaux à base de résine PEEK 90G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement et c et d) matériaux à base de résine PEEK 450G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement.	159
Figure III. 18. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction du paramètre ( $S_{sc}$ ) : a et b) matériaux à base de résine PEEK 90G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement et c et d) matériaux à base de résine PEEK 450G à durée de traitement de 5 et 20 secondes respectivement.	160
Figure III. 19. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction : a) la moyenne arithmétique des hauteurs de surface ( $S_a$ ) et b) la densité des sommets ( $S_{ds}$ ), pour le composites PEEK APC-2/AS4.	161
Figure III. 20. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction de la pente moyenne des motifs de rugosité ( $1/K_r$ ) pour tous les matériaux injectés.	162
Figure III. 21. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction du nouveau facteur ( $S_r$ ) pour tous les matériaux injectés.	164

Figure III. 22. Corrélation entre la pente moyenne des motifs ( $1/K_r$ ) et le nouveau facteur proposé ( $S_r$ ), pour les matériaux à base de PEEK 90G, 450G et leurs composites. Durées de traitement de 5 à 45 secondes et taille moyenne des particules de 50 à 250 $\mu\text{m}$ .	165
Figure III. 23. Evolution de l'angle de contact apparent en fonction du nouveau facteur ( $S_r$ ) pour le composite APC-2/AS4.	165
Figure III. 24. Comparaison en les différentes matrices de l'angle de contact apparent et le taux de cristallinité.	166
Figure IV. 1. Les trois modes de ruptures fondamentaux.....	174
Figure IV. 2. Eprouvettes du test (a) double cantilever (DCB) et (b) TDCB. ....	175
Figure IV. 3. Principe du test de cisaillement à simple recouvrement. ....	175
Figure IV. 4. Profil de contraintes d'un joint collé sollicité en cisaillement par traction (Banea 2009).....	175
Figure IV. 5. Rupture dans les assemblages collés : cohésive (a) cohésive dans le substrat (b) adhésive (b) ou mixte (d) (Robert 2004).....	176
Figure IV. 6. Principe d'essai à simple recouvrement.....	178
Figure IV. 7. Caractérisation de l'adhésif à l'état liquide : (A) premier passage, (b) second passage. ....	180
Figure IV. 8. Evolution du module de Young ( $E'$ ) (a) et la tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) (b) en fonction de la température à différentes fréquences avec une vitesse de chauffe de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ pour : l'adhésif massique (colle 3M 9323 B/A).....	181
Figure IV. 9. a) Exemple de découpe d'éprouvettes destinées pour les essais de cisaillement à simple recouvrement (PEEK 90GL30), (b) éprouvette découpées ; 1) PEEK 90G, 2) PEEK 90GL30, 3) PEEK 90CA30, 4) PEEK 90HMF40 et 5) PEEK quasi - isotrope .....	182
Figure IV. 10. Dimensions des éprouvettes à simple recouvrement.....	182
Figure IV. 11. Diagramme schématique montrant les zones traitées par sablage avant collage. Echelle non respectée....	183
Figure IV. 12. Configurations de traitement et orientation du premier pli pour le composite PEEK APC-2/AS4. Echelle non respectée.....	184
Figure IV. 13. Montage de fabrication d'éprouvette de collage : a) avant nettoyage de la colle, (b) après nettoyage.....	184
Figure IV. 14. Eprouvtes destinées pour les essais mécaniques de collage : (a) Eprouvette après réticulation, (b) vue schématique de l'éprouvette et (c) éprouvette finale.....	185
Figure IV. 15. Dispositif expérimental pour la caractérisation mécanique des joints collés. ....	186
Figure IV. 16. Exemple de courbes contraintes de cisaillement en fonction du déplacement du (PEEK 90CA30) avant et après traitement.....	187
Figure IV. 17. Rupture d'éprouvette PEEK90G dans le substrat. ....	187
Figure IV. 18. Evolution de la contrainte de cisaillement à rupture en fonction de la granulométrie moyenne des particules pour deux temps de projection 5 et 45 secondes : (a) PEEK 90CA30, (b) PEEK 90GL30, et (c) PEEK 90HMF40. ....	189
Figure IV. 19. Evolution de la contrainte à rupture en fonction du paramètre morphologique $S_a$ densité des sommets pour deux temps de projection 5secondes et 45 secondes. a) PEEK 90CA30, b) PEEK 90GL30, et c) PEEK 90HMF40. ....	190

Figure IV. 20. Evolution de la contrainte à rupture en fonction du paramètre morphologique $S_{ds}$ densité des sommets pour deux temps de projection 5secondes et 45 secondes. a) PEEK 90CA30, b) PEEK 90GL30, et c) PEEK 90HMF40. ....	191
Figure IV. 21. Mouillage et accrochage mécanique de deux surfaces avec des densités de sommets différentes $S_{ds}$ (a) > $S_{ds}$ (b). ....	192
Figure IV. 22. Evolution de la contrainte à rupture en fonction du facteur $S_r$ pour deux temps de projection 5secondes et 45 secondes. a) PEEK 90CA30, b) PEEK 90GL30, et c) PEEK 90HMF40.....	193
Figure IV. 23. Modes de rupture dans un système d'assemblage par collage : a) rupture cohésive dans l'adhésif, b) rupture adhésive, c) rupture mixte et d) rupture cohésive dans le substrat. ....	194
Figure IV. 24. Faciès de rupture après essai de cisaillement à simple recouvrement pour le PEEK 90CA30 : a) surface non traitée et b) surface traitée pendant 45 secondes en utilisant des particules de granulométrie moyenne de 250 $\mu$ m. la barre d'échelle correspond à 2.5 mm. ....	195
Figure IV. 25. Micrographies optiques d'une coupe transversale perpendiculaire au sens de la sollicitation d'une éprouvette collée du PEEK 90HMF40. ....	196
Figure IV. 26. Micrographies MEB montrant les faciès de rupture du composite PEEK 90CA30 : a) Vue globale substrat/colle, b) coté colle et c) coté substrat. ....	196
Figure IV. 27. Micrographies MEB montrant les faciès de rupture du composite PEEK 90GL30 : a) Vue globale substrat/colle, b) coté colle et c) coté substrat. ....	197
Figure IV. 28. Exemple de courbe contrainte-déplacement de l'assemblage collé PEEK APC2/AS4, 1 <sup>er</sup> pli orienté à 45°, traitement pendant 5 secondes en utilisant des particules de taille de 50 $\mu$ m. ....	198
Figure IV. 29. Evolution de la contrainte maximale en fonction de la granulométrie moyenne des particules pour le PEEK-APC2, premier pli orienté à 90°. ....	199
Figure IV. 30. Faciès de rupture après essai de cisaillement à simple recouvrement du PEEK APC2/AS4 orienté à 90° au 1 <sup>er</sup> pli, traité pendant 5 secondes avec des particules de 50 $\mu$ m de taille moyenne. La barre d'échelle correspond à 2.5 mm. ....	199
Figure IV. 31. Faciès de rupture après essai de cisaillement à simple recouvrement du PEEK APC2/AS4 orienté à 45° au 1 <sup>er</sup> pli, traité pendant 5 secondes avec des particules de 50 $\mu$ m de taille moyenne. La barre d'échelle correspond à 2.5 mm. ....	200
Figure IV. 32. Evolution de la contrainte maximale en fonction de la granulométrie moyenne des particules pour le PEEK-APC2, premier pli orienté à 45°. ....	201
Figure IV. 33. Evolution de la fonction appliquée en fonction du temps. ....	204
Figure IV. 34. Début de chargement dans un essai de fatigue. ....	206
Figure IV. 35. Représentation schématique d'un cycle de fatigue elliptique dans le cas d'un matériau viscoélastique. ....	206
Figure IV. 36. Courbes de Wöhler du couple PEEK APC2-Epoxyde, en fonction de la taille moyenne des particules pour un temps de traitement de 5 secondes. ....	207
Figure IV. 37. Courbe de Wöhler du couple PEEK 90CA30-Epoxyde, pour un temps de traitement de 5 secondes. ....	208
Figure IV. 38. Exemple d'un cycle de fatigue N=200 sous chargement à 70%, PEEK APC2/AS4 traité pendant 5 secondes avec des particules de 250 $\mu$ m.....	209

<i>Figure IV. 39. Evolution de l'énergie dissipée en fonction du nombre de cycles. Du composite PEEK APC2/AS4 sous une sollicitation à 40% de la charge maximale. 6 éprouvettes pour chaque granulométrie moyenne sont présentées.....</i>	<i>210</i>
<i>Figure IV. 40. Evolution de l'énergie dissipée en fonction du nombre de cycles. Du composite PEEK 90CA30 sous une sollicitation à 50% de la charge maximale. ....</i>	<i>210</i>
<i>Figure IV. 41. Evolution de la raideur du système au cours des essais de fatigue en fonction de nombre de cycles pour le composite PEEK APC2/AS4 pour un chargement de 50% de la charge maximale à rupture. La taille moyenne des particules est variée de 50 à 250µm.....</i>	<i>212</i>
<i>Figure IV. 42. Thermogrammes DSC montrant la comparaison entre un joint de colle sollicité en fatigue (noir) et en monotone (rouge).....</i>	<i>213</i>
<i>Figure IV. 43. Représentation du cycle de vie des assemblages par collage sous une sollicitation en fatigue d'un joint à simple recouvrement. ....</i>	<i>214</i>
<i>Figure IV. 44. Micrographies obtenues par MEB d'un faciès de rupture du PEEK APC2/AS4, traité pendant 5 secondes avec des particules de granulométrie moyenne de 50 µm. taux de charge 40%. Rupture à 369600 cycles.....</i>	<i>214</i>
<i>Figure IV. 45. Faciès de rupture de l'assemblage collé PEEK APC2/AS4 : (a) surface traitée avec des particules à 50µm de granulométrie moyenne, taux de charge en fatigue 40% montrant une rupture mixte. (b) surface traitée avec des particules à 250 µm de granulométrie moyenne, taux de charge en fatigue 60 % montrant une rupture adhésive. La barre d'échelle correspond à 2.5mm.....</i>	<i>215</i>
<i>Figure IV. 46. Distribution en amplitude des événements EA pour des assemblages collés avec substrat PEEK APC2/AS4 (a) surface traitée avec des particules à 50µm de granulométrie moyenne, taux de charge en fatigue 40% montrant une rupture mixte. (b) surface traitée avec des particules à 250 µm de granulométrie moyenne, taux de charge en fatigue 60 % montrant une rupture adhésive, (b) et avec substrat en alliage d'aluminium (c) montrant une rupture quasi adhésive.....</i>	<i>216</i>

---

# Liste des tableaux

Tableau I. 1. Caractéristiques moléculaires de différents grades de PEEK Victrex®. ( $M_w$ est la masse molaire moyenne en poids et $M_n$ est la masse molaire moyenne en nombre. Ces deux paramètres sont déterminés par chromatographie par exclusion stérique).....	20
Tableau I. 2. Propriétés mécaniques des matrices PEEK.....	34
Tableau I. 3. Désignation des matériaux à base de PEEK.....	34
Tableau I. 4. Caractéristique des fibres.....	35
Tableau I. 5. Caractéristiques mécaniques des composites injectés à base de PEEK.....	35
Tableau I. 6. Evaluation de la transition vitreuse pour tous les matériaux.....	52
Tableau I. 7. Energie d'activation apparente de la relaxation( $\alpha$ ) des matériaux PEEK à base de résine 90G.....	57
Tableau I. 8. Energie d'activation apparente de la relaxation( $\alpha$ ) des matériaux PEEK à base de résine 450G.....	59
Tableau II. 1. Contrainte de cisaillement pour différents gaz utilisés (Comyn 1996). (Essai de cisaillement à simple recouvrement complexe acier/colle/PEEK/colle/acier). Colle époxy 120°C 90min.....	84
Tableau II. 2. Contrainte de cisaillement du joint de colle (époxyde) d'un PEEK APC2/AS-4 en fonction de différents traitements de surface.....	86
Tableau II. 3. Influence du traitement par laser sur le comportement de l'assemblage par collage du PEEK. (Laurens 1999).....	88
Tableau III. 1. Exemple de valeurs du coefficient de corrélation entre la morphologie et l'angle de contact apparent pour tous les matériaux Victrex® étudiés (durée de projection de particules fixée à 5 secondes).....	157
Tableau IV. 1. Caractéristiques de l'adhésif.....	179
Tableau IV. 2. Température de la relaxation $\alpha$ ( $T_\alpha$ ) en fonction des fréquences de sollicitation pour la colle 3M 9323 B/A. Les valeurs sont en (°C).....	181
Tableau IV. 3. Les forces et contraintes maximales correspondantes au taux de chargement.....	205
Tableau IV. 4. Récapitulatif des modes de rupture (RA) adhésive et mixte (RM).....	217



# Annexes



## ANNEXE I : PARAMETRES MORPHOLOGIQUES

Définition de quelques paramètres morphologiques

1) Paramètres morphologiques calculés à partir des topographies 3 dimensions :

ISO 25178		
Paramètres de hauteur		
Sq	μm	Hauteur quadratique moyenne de la surface
Ssk		Facteur d'asymétrie de la surface
Sku		Facteur d'aplatissement de la surface
Sp	μm	Hauteur maximale des saillies de la surface
Sv	μm	Hauteur maximale des creux de la surface
Sz	μm	Hauteur totale de la surface
Sa	μm	Hauteur arithmétique moyenne de la surface
Paramètres fonctionnels (généraux)		
Smr	%	Taux de portance surfacique
Smc	μm	Hauteur de taux de portance surfacique
Sxp	μm	Hauteur des pics extrêmes
Paramètres spatiaux		
Sal	mm	Longueur d'auto-corrélation de la surface
Str		Rapport texture-aspect de la surface
Std	°	Direction de la texture de la surface
Paramètres hybrides		
Sdq		Gradient quadratique moyen de la surface
Sdr	%	L'aire développée
Paramètres fonctionnels (Sk)		
Vm	mm <sup>3</sup> /mm <sup>2</sup>	Volume de matière de la surface

Vv	$\text{mm}^3/\text{mm}^2$	Volume de vide de la surface
Vmp	$\text{mm}^3/\text{mm}^2$	Volume de matière des pics de la surface
Vmc	$\text{mm}^3/\text{mm}^2$	Volume de matière du coeur de la surface
Vvc	$\text{mm}^3/\text{mm}^2$	Volume de vide du coeur de la surface
Vvv	$\text{mm}^3/\text{mm}^2$	Volume de vide des creux de la surface
Paramètres de fonction		
Spd	$1/\text{mm}^2$	Densité de pics de la surface
Spc	$1/\text{mm}$	Courbure moyenne arithmétique aux sommets de la surface
S10z	$\mu\text{m}$	Hauteur des dix points de la surface
S5p	$\mu\text{m}$	Hauteur des cinq points les plus hauts de la surface
S5v	$\mu\text{m}$	Hauteur des cinq points les plus bas de la surface
Sda	$\text{mm}^2$	Aire moyenne des creux
Sha	$\text{mm}^2$	Aire moyenne des saillies
Sdv	$\text{mm}^3$	Volume moyen des creux
Shv	$\text{mm}^3$	Volume moyen des saillies
EUR :15178N		
Paramètres d'amplitude		
Sa	$\mu\text{m}$	Ecart moyen arithmétique
Sq	$\mu\text{m}$	Ecart moyen quadratique
Sz	$\mu\text{m}$	Hauteur des dix points
Ssk		Skewness
Sku		Kurtosis
Sp	$\mu\text{m}$	Hauteur maximale des pics
Sv	$\mu\text{m}$	Profondeur maximale des vallées
St	$\mu\text{m}$	Hauteur totale
Paramètres spatiaux		

Str		Rapport d'aspect de la texture
Std	°	Directionnalité de la texture
Sal	mm	Longueur d'autocorrélation
Paramètres hybrides		
Sdq		Pente moyenne quadratique
Sds	1/mm <sup>2</sup>	Densité de sommets
Ssc	1/mm	Courbure moyenne des pics
Sdr	%	Aire développée
Sfd		Dimension fractale de la surface
Paramètres de surface et volume		
Smr	%	Ratio de matériau
Sdc	µm	Différence de hauteur
Paramètres fonctionnels		
Sk	µm	Profondeur de rugosité du cœur
Spk	µm	Hauteur réduite des pics
Svk	µm	Profondeur réduite des vallées
Sr1	%	Aire portante haute
Sr2	%	Aire portante basse
Spq		Rugosité moyenne des plateaux
Svq		Rugosité moyenne des vallées
Smq		Taux de portance à la transition plateau-vallée
Indices fonctionnels		
Sbi		Indice de surface portante
Sci		Indice de rétention de fluide du cœur
Svi		Indice de rétention de fluide des vallées
ISO 12781		

Paramètres de planéité		
FLTt	μm	Ecart de planéité pic à vallée
FLTp	μm	Ecart de planéité pic à référence
FLTv	μm	Ecart de planéité référence à vallée
FLTq	μm	Ecart de planéité moyen
Autres paramètres 3D		
Divers		
Smean	μm	Hauteur moyenne en absolu
Sdar	mm <sup>2</sup>	Surface développée
Spar	mm <sup>2</sup>	L'aire projetée
ASME B46.1		
Paramètres 3D		
St	μm	Hauteur totale de la surface
Sp	μm	Hauteur maximale des saillies de la surface
Sv	μm	Hauteur maximale des creux de la surface
Sq	μm	Hauteur quadratique moyenne de la surface
Sa	μm	Hauteur arithmétique moyenne de la surface
Ssk		Facteur d'asymétrie de la surface
Sku		Facteur d'aplatissement de la surface
SWt	μm	Hauteur d'ondulation de l'aire

## 2) Paramètres morphologiques calculés à partir des profils 2 dimensions :

ISO 4287

## Paramètres d'amplitude - Profil primaire

Pp       $\mu\text{m}$       Hauteur maximale des saillies du profil brut.Pv       $\mu\text{m}$       Profondeur maximale de creux du profil brut.Pz       $\mu\text{m}$       Hauteur maximale du profil brut.Pc       $\mu\text{m}$       Hauteur moyenne des éléments du profil brut.Pt       $\mu\text{m}$       Hauteur totale du profil brut.Pa       $\mu\text{m}$       Ecart moyen arithmétique du profil brut.Pq       $\mu\text{m}$       Ecart moyen quadratique (RMS) du profil brut.

Psk      Facteur d'asymétrie du profil brut.

Pku      Facteur d'aplatissement du profil brut

## Paramètres d'espacement - Profil primaire

PSm      mm      Largeur moyenne des éléments du profil brut.

Pdq      °      Pente quadratique moyenne du profil brut.

## Paramètres liés au taux de portance - Profil primaire

Pmr      %      Taux de longueur portante relatif du profil brut.

Pdc       $\mu\text{m}$       Différence de hauteur de coupe du profil brut.

## Paramètres liés aux pics - Profil primaire

PPc      1/mm      Comptage des pics du profil brut.

## Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Rp       $\mu\text{m}$       Hauteur maximale des saillies du profil de rugosité.Rv       $\mu\text{m}$       Profondeur maximale de creux du profil de rugosité.Rz       $\mu\text{m}$       Hauteur maximale du profil de rugosité.Rc       $\mu\text{m}$       Hauteur moyenne des éléments du profil de rugosité.Rt       $\mu\text{m}$       Hauteur totale du profil de rugosité.

Ra	μm	Ecart moyen arithmétique du profil de rugosité.
Rq	μm	Ecart moyen quadratique (RMS) du profil de rugosité.
Rsk		Facteur d'asymétrie du profil de rugosité.
Rku		Facteur d'aplatissement du profil de rugosité.
Paramètres d'espacement - Profil de rugosité		
RSm	mm	Largeur moyenne des éléments du profil de rugosité.
Rdq	°	Pente quadratique moyenne du profil de rugosité.
Paramètres liés au taux de portance - Profil de rugosité		
Rmr	%	Taux de longueur portante relatif du profil de rugosité.
Rdc	μm	Différence de hauteur de coupe du profil de rugosité.
Paramètres liés aux pics - Profil de rugosité		
RPC	1/mm	Comptage des pics du profil brut.
Paramètres d'amplitude - Profil d'ondulation		
Wp	μm	Hauteur maximale des saillies du profil d'ondulation.
Wv	μm	Profondeur maximale de creux du profil d'ondulation.
Wz	μm	Hauteur maximale du profil d'ondulation.
Wc	μm	Hauteur moyenne des éléments du profil d'ondulation.
Wt	μm	Hauteur totale du profil d'ondulation.
Wa	μm	Ecart moyen arithmétique du profil d'ondulation.
Wq	μm	Ecart moyen quadratique (RMS) du profil d'ondulation.
Wsk		Facteur d'asymétrie du profil d'ondulation.
Wku		Facteur d'aplatissement du profil d'ondulation.
Paramètres d'espacement - Profil d'ondulation		
WSm	mm	Largeur moyenne des éléments du profil d'ondulation.
Wdq	°	Pente quadratique moyenne du profil d'ondulation.
Paramètres liés au taux de portance - Profil d'ondulation		

Wmr	%	Taux de longueur portante relatif du profil d'ondulation.
Wdc	μm	Différence de hauteur de coupe du profil d'ondulation.
Paramètres liés aux pics - Profil d'ondulation		
WPc	1/mm	Comptage des pics du profil brut.
ISO 13565 / ISO 13565-2		
Rk	μm	Profondeur de rugosité de noyau.
Rpk	μm	Hauteur réduite des pics.
Rvk	μm	Profondeur réduite des creux.
Mr1	%	Taux de portance supérieur.
Mr2	%	Taux de portance inférieur.
A1		Surface des pics.
A2		Surface des creux.
Rpk*	μm	Hauteur des pics.
Rvk*	μm	Profondeur des creux.
ISO 13565-3 - Profil primaire		
Ppq	μm	Rugosité moyenne quadratique (RMS) de la région en plateau du profil brut.
Pvq	μm	Rugosité moyenne quadratique (RMS) de la région en creux du profil brut.
Pmq	%	Taux de portance au point de transition entre le plateau et le creux du profil brut.
ISO 13565-3 - Profil de rugosité		
Rpq	μm	Rugosité moyenne quadratique (RMS) de la région en plateau du profil de rugosité.
Rvq	μm	Rugosité moyenne quadratique (RMS) de la région en creux du profil de rugosité.
Rmq	%	Taux de portance au point de transition entre le plateau et le creux du profil de rugosité.

ISO 12085

Paramètres liés aux motifs de rugosité

R	μm	Profondeur moyenne des motifs de rugosité.
AR	mm	Pas moyen des motifs de rugosité.
Rx	μm	Profondeur maximale d'une irrégularité de profil.
Pt	μm	Hauteur totale du profil.
Kr		Pente moyenne de motifs de rugosité.
Nr		Nombre de motifs de rugosité.
SR	μm	Ecart-type sur les profondeurs de motifs de rugosité.
SAR	mm	Ecart-type sur les pas de motifs de rugosité.

Paramètres liés aux motifs d'ondulation

W	μm	Profondeur moyenne des motifs d'ondulation.
AW	mm	Pas moyen des motifs d'ondulation.
Wx	μm	Profondeur maximale d'ondulation.
Wte	μm	Profondeur totale d'ondulation.
Kw		Pente moyenne des motifs d'ondulation.
Nw		Nombre de motifs d'ondulation.
SW	μm	Ecart-type sur les profondeurs de motifs d'ondulation.
SAW	mm	Ecart-type sur les pas de motifs d'ondulation.

Autres paramètres de motif

Trc	%	Taux de portance microgéométrique.
HTrc	μm	Critère microgéométrique
Rke	μm	Rugosité de noyau sur profil d'enveloppe redressé.
Rpke	μm	Hauteur réduite des pics sur profil d'enveloppe redressé.
Rvke	μm	Profondeur réduite des vallées sur profil d'enveloppe redressé.

ISO 12780

Paramètres de rectitude

STRt	μm	Ecart de rectitude Pic à Vallée
STRp	μm	Ecart de rectitude Pic à Référence
STRv	μm	Ecart de rectitude Référence à Vallée
STRq	μm	Ecart de rectitude quadratique

ISO 12181

Paramètres de circularité

RONt	μm	Ecart-type d'indice de circularité Pic à Vallée
RONp	μm	Ecart-type d'indice de circularité Pic à Référence
RONv	μm	Ecart-type d'indice de circularité Référence à Vallée
RONq	μm	Ecart-type d'indice de circularité quadratique
LSRad	mm	Rayon du cercle des moindres carrés

Autres paramètres 2D

Paramètres calculés sur le profil primaire

PLq	mm	Longueur d'onde quadratique moyenne du profil brut.
Pda	°	Pente moyenne arithmétique sur le profil brut.
PLa	mm	Longueur d'onde moyenne arithmétique sur le profil brut.
PLo	%	Longueur développée du profil brut.
PzJIS	μm	Hauteur "des dix points" du profil brut.
P3z	μm	Profondeur de rugosité de base du profil brut.
Pmax	μm	
Ptm	μm	
Py	μm	
PH	μm	Hauteur suédoise sur le profil brut.
PHSC		High Spot Count sur le profil brut.
PD	1/mm	Densité de saillies sur le profil brut.

PS	mm	Espacement moyen des saillies locales sur le profil brut.
PVo	mm <sup>3</sup> /mm <sup>2</sup>	Volume de rétention de fluide, sur le profil brut.
Prms	μm	Ecart moyen quadratique (RMS) du profil brut.
PTp	%	Taux de portance sur le profil brut.
PHTp	μm	Hauteur de taux de portance sur le profil brut.
Pfd		Dimension fractale du profil brut.
Ppm	μm	Hauteur moyenne maximale des saillies du profil brut
Paramètres calculés sur le profil de rugosité		
RLq	mm	Longueur d'onde quadratique moyenne du profil de rugosité.
Rda	°	Pente moyenne arithmétique sur le profil de rugosité.
RLa	mm	Longueur d'onde moyenne arithmétique sur le profil de rugosité.
RLo	%	Longueur développée du profil de rugosité.
RzJIS	μm	Hauteur "des dix points" du profil de rugosité.
R3z	μm	Profondeur de rugosité de base du profil.
Rmax	μm	Hauteur pic-à-vallée maximale d'une longueur de base du profil de rugosité.
Rtm	μm	Profondeur maximale du profil de rugosité.
Ry	μm	Profondeur maximale du profil de rugosité.
RH	μm	Hauteur suédoise sur le profil de rugosité.
RHSC		High Spot Count sur le profil de rugosité.
RD	1/mm	Densité de saillies sur le profil de rugosité.
RS	mm	Espacement moyen des saillies locales sur le profil de rugosité.
RVo	mm <sup>3</sup> /mm <sup>2</sup>	Volume de rétention de fluide, sur le profil de rugosité.
Rrms	μm	Ecart moyen quadratique (RMS) du profil de rugosité.
RTp	%	Taux de portance sur le profil de rugosité.
RHTp	μm	Hauteur de taux de portance sur le profil de rugosité.

Rfd		Dimension fractale du profil de rugosité.
Rpm	μm	Hauteur moyenne maximale des saillies du profil de rugosité
Paramètres calculés sur le profil d'ondulation		
WLq	mm	Longueur d'onde quadratique moyenne du profil d'ondulation.
Wda	°	Pente moyenne arithmétique sur le profil d'ondulation.
WLa	mm	Longueur d'onde moyenne arithmétique sur le profil d'ondulation.
WLo	%	Longueur développée du profil d'ondulation.
WzJIS	μm	Hauteur "des dix points" du profil d'ondulation.
W3z	μm	Profondeur d'ondulation de base du profil
Wmax	μm	Hauteur pic-à-vallée maximale d'une longueur de base du profil d'ondulation.
Wtm	μm	Profondeur maximale du profil d'ondulation.
Wy	μm	Profondeur maximale du profil d'ondulation.
WH	μm	Hauteur suédoise sur le profil d'ondulation.
WHSC		High Spot Count sur le profil d'ondulation.
WD	1/mm	Densité de saillies sur le profil d'ondulation.
WS	mm	Espacement moyen des saillies locales sur le profil d'ondulation.
WVo	mm <sup>3</sup> /mm <sup>2</sup>	Volume de rétention de fluide, sur le profil d'ondulation.
Wrms	μm	Ecart moyen quadratique (RMS) du profil d'ondulation.
WTp	%	Taux de portance sur le profil d'ondulation.
WHTp	μm	Hauteur de taux de portance sur le profil d'ondulation.
Wfd		
Wpm	μm	Hauteur moyenne maximale des saillies du profil d'ondulation
ASME B46.1		
Paramètres 2D		

Rt	μm	Hauteur totale du profil de rugosité.
Rp	μm	Hauteur maximale des saillies du profil de rugosité.
Rv	μm	Profondeur maximale de creux du profil de rugosité.
Rz	μm	Hauteur moyenne maximale du profil de rugosité
Rpm	μm	Hauteur moyenne maximale des saillies du profil de rugosité
Rmax	μm	Profondeur maximale de creux du profil de rugosité
Ra	μm	Ecart moyen arithmétique du profil de rugosité.
Rq	μm	Ecart moyen quadratique (RMS) du profil de rugosité.
Rsk		Facteur d'asymétrie du profil de rugosité.
Rku		Facteur d'aplatissement du profil de rugosité.
tp	%	Taux de portance du profil
Htp	μm	Différence de hauteur portante
Pc	1/mm	Densité des saillies du profil brut
Rda	°	Pente moyenne arithmétique sur le profil de rugosité.
Rdq	°	Pente quadratique moyenne du profil de rugosité.
RSm	mm	Espacement moyen des irrégularités du profil de rugosité
Wt	μm	Hauteur totale du profil d'ondulation.

## ANNEXE II : EMISSION ACOUSTIQUE (EA)

L'émission acoustique (EA) est due au relâchement local d'énergie stockée sous forme d'énergie élastique (exemple : ouverture d'une fissure).

Les sources d'EA sont très diverses. L'émission acoustique peut ainsi être associée à la déformation plastique localisée ou non des alliages métalliques, à la création et la propagation de fissures, à la transformation de phase (transformation martensitique)...L'EA est la manifestation mécanique ou ultrasonore de micro-déplacements internes à un matériau.

D'une façon générale, les ondes de nature et de fréquence diverses, se propagent à l'intérieur du matériau, subissent d'éventuelles modifications, et atteignent finalement la surface de l'échantillon. La vibration de la surface est enregistrée, convertie en tension à l'aide d'un capteur piézoélectrique puis amplifiée. Une voie de détection du signal d'EA se compose donc d'un capteur placé en contact mécanique avec le matériau dans lequel se propage l'EA (utilisation d'un couplant à l'interface), et d'un amplificateur.

La technique d'émission acoustique est une technique très prometteuse à laquelle on accorde de plus en plus d'attention, que ce soit pour le suivi de "l'intégrité" de structures en service, ou pour l'étude des mécanismes de rupture. Il existe deux types d'émission acoustique : une émission continue due à un nombre très important de petits mécanismes très rapprochés dans le temps (déformation plastique des métaux par exemple), et une de type impulsif (par salves ou hits en anglais) de forte amplitude et de courte durée. Ces salves ont la forme de sinusoides amorties (Figure A.II.1).

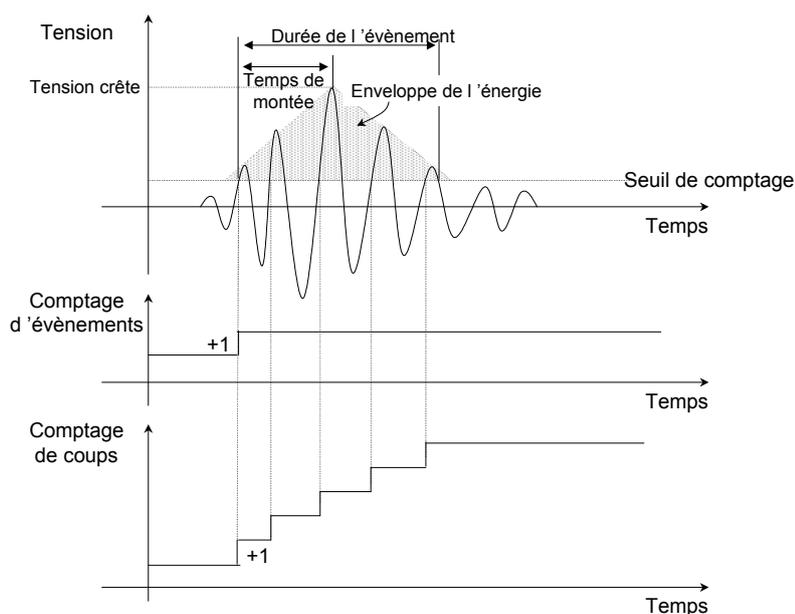


Figure A.II.1: Principaux paramètres d'une salve d'émission acoustique

Les sources d'EA peuvent être multiples. La plupart des études de l'EA dans les matériaux composites sous chargement statique ou dynamique, s'attachent à mesurer à suivre l'évolution en fonction du temps (comptage) ou à identifier des mécanismes (analyse des signatures acoustiques).

✦ Les méthodes de comptage

® Comptage cumulé de coups

Si on place un seuil sur le signal, on peut compter tous les dépassements de ce seuil et convertir en tension analogique l'information contenue dans ce compteur. On obtient alors une courbe toujours croissante dite "de coups cumulés". Ces mesures donnent une information utile pour détecter la présence d'émission acoustique et estimer l'activité acoustique. La mesure n'est en revanche pas de très bonne qualité parce que deux salves d'amplitude et de durée très différentes peuvent donner le même nombre de coups.

® Comptage cumulé d'évènements (ou de salves)

Le compteur est incrémenté à chaque nouvelle salve. L'information est de meilleure qualité que dans le cas précédent dans la mesure où il n'y a pas d'ambiguïté d'interprétation de la valeur issue de l'instrument de mesure.

✦ Mesures de paramètres

Grâce à l'acquisition et au stockage des informations, il est possible de mesurer et d'enregistrer, pour chaque salve, des paramètres tels que (Figure A.II. 1) :

- "l'heure d'arrivée" de la salve,
- le temps de montée,
- la durée de la salve,
- des paramètres externes (force, déplacement...).

L'identification du signal fait l'objet de nombreux travaux, dont le principal objectif est d'établir des corrélations entre modes d'endommagement et paramètres d'E.A. (Ceysson, 1996). Les grandeurs fréquemment utilisées (Figure A.II.1) peuvent être classées de la façon suivante :

Paramètres de forme. Ils permettent la caractérisation de l'enveloppe du signal : amplitude maximale, temps de montée (temps entre le début du signal et le point d'amplitude maximale).

Paramètres énergétiques. Ils permettent une analyse du "contenu énergétique" du signal. L'intégration du carré de l'amplitude du signal donne une valeur assimilable à l'énergie. L'intégration du carré de la tension efficace du signal est, quant à elle, directement liée à l'énergie.

Paramètres fréquentiels. Ils sont obtenus par transformée de Fourier du signal enregistré. Les différents paramètres sont ensuite corrélés avec les endommagements observés.

Dans les matériaux composites, les sources d'EA peuvent être multiples et les salves d'EA sont attribuées soit à des endommagements, soit aux mécanismes de friction associés (Tableau A.II.1).

<i>Mécanismes d'endommagement</i>	<i>Mécanismes de friction associés</i>
Rupture de fibres	Glissement relatif des fibres dans la matrice
Fissuration de la matrice	Frottements entre les surfaces de rupture de la matrice ou des fibres
Décohésion fibre – matrice	Friction entre surfaces délaminées
Délaminage	Frottement entre les surfaces endommagées

Tableau A.II.1 : Sources d'E.A. dans un matériau composite

Dans le cas de ces matériaux, les distributions d'amplitude ont été largement étudiées. Il faut par ailleurs noter que l'amplitude est un paramètre qui ne dépend pas du seuil choisi, à la différence du nombre de coups et de la durée de l'événement. L'apparition de salves d'amplitudes élevées est généralement indicatrice de l'extension critique de défauts (grandes fissures, ruptures de fibres par paquets...) (Figure A.II.2).

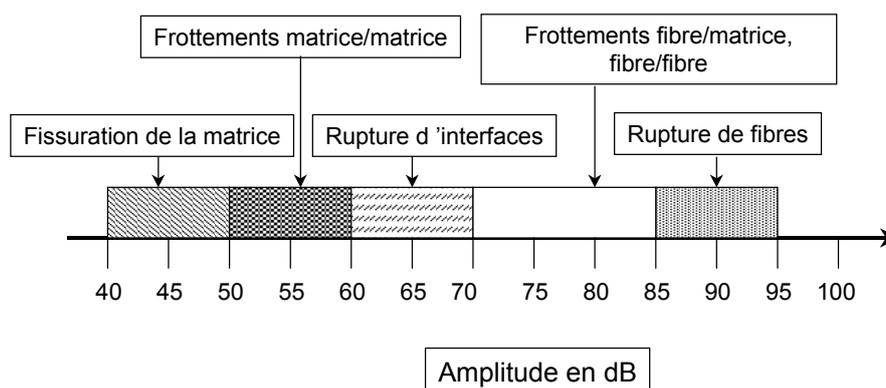


Figure A.II.2 : Attribution des plages d'amplitude aux différents types d'endommagement



## Liste des publications et conférences

1. R.OURAHMOUNE, M. SALVIA, T.G. MATHIA, B. BERTHEL , S. FOUVRY, N. MESRATI "Effect of sandblasting substrate treatment on single lap shear strength of adhesively bonded PEEK and its composites" 18 th International Conference on Composite Materials, Jeju island, Korea, 22 – 26th August 2011,
2. R.OURAHMOUNE, M. SALVIA, T.G. MATHIA, S. FOUVRY, N. MESRATI, "Structure influence of sandblasted PEEK and its composites on surface roughness and wettability", 4th International Conference on Structural Analysis of Advanced Materials, Bucharest, Romania, 7 th -10th September 2011, ISSN: 2247-8337.
3. R. OURAHMOUNE, M. SALVIA, T.G. MATHIA, S. FOUVRY, N. MESRATI, "Corrélations entre les paramètres morphologiques sur le comportement au mouillage et l'adhésion du PEEK et ses composites", participation orale au work-shop thématique de Groupement De Recherche (GDR) MECANO "Adhésion-collage-mouillage", CNRS INL, Ecole Centrale de Lyon 6-7 octobre 2011.
4. R.OURAHMOUNE, M. SALVIA, T.G. MATHIA, N. MESRATI, "Metrological Surface's Characteristics Morphology and Wettability of PEEK (PolyEtherEtherKetone) and its Composites for Aeronautical Applications in Relation to Arasive - Sandblasting - Manufacturing Process", 3rd International Conference on Surface Metrology, Annecy, France, 21th-23rd March 2012, ISBN: 978-2-9536168-3-5.
5. R. OURAHMOUNE, M. SALVIA, T.G. MATHIA, S. FOUVRY, N. MESRATI, "Surface morphology contribution in mastering of adhesive bonding strength of PEEK and its composites", DYNACOMP 2012 1st International Conference on Composite Dynamics, 22-24 Mai 2012 Arcachon, France.
6. R. OURAHMOUNE, M. SALVIA, T.G. MATHIA, N. MESRATI, "Surface Morphology and Wettability of Sandblasted PEEK and its Composites", accepted manuscript for Scanning, wiley, 2013.





**Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon**

Nom-Prénom	Corps grade	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
BEROUAL Abderrahmane	professeur	AMPERE	ECL
BURET François	professeur	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
NICOLAS Alain	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
SCORLETTI Gérard	professeur	AMPERE	ECL
SIMONET Pascal	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
VOLLAIRE Christian	professeur	AMPERE	ECL

**Nbre Ampère 9**

HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
---------------	-----------------------	---------	-----

**Nbre DER EEA 1**

GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	professeur	DER STMS	ECL

**Nbre DER STMS 2**

LOHEAC Jean-Pierre	maître de conférences	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	professeur émérite	ICJ	ECL
MARION Martine	professeur	ICJ	ECL
MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL

**Nbre ICJ 7**

CALLARD Anne-Ségolène	professeur	INL	ECL
CLOAREC Jean-Pierre	maître de conférences	INL	ECL
GAFFIOT Frédéric	professeur	INL	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférences	INL	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GENDRY Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
LETARTRE Xavier	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
O'CONNOR Ian	professeur	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	INL	ECL
ROBACH Yves	professeur	INL	ECL
SAINT-GIRONS Guillaume	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SEASSAL Christian	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL

SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
TARDY Jacques	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL

Nbre INL 18

CHEN Liming	professeur	LIRIS	ECL
DAVID Bertrand	professeur	LIRIS	ECL

Nbre LIRIS 2

BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BOGEY Christophe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur émérite	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT geneviève	professeur émérite	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	professeur	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GOROKHOVSKI Mikhail	professeur	LMFA	ECL
HENRY Daniel	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
LE RIBAUT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SHAO Liang	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

Nbre LMFA 23

BENAYOUN Stéphane	professeur	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférences	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	maître de conférences	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfried	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	past	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	professeur	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL
JUVE Denyse	ingénieur de recherche	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférences	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	maître de conférences	LTDS	ECL
SIDOROFF François	professeur	LTDS	ECL
SINOUE Jean-Jacques	professeur	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	professeur	LTDS	ECL

<i>THOUVEREZ Fabrice</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>TREHEUX Daniel</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>VINCENS Eric</i>	<i>maître de conférences</i>	LTDS	ECL

**Nbre LTDS 25**

<i>Total Hdr ECL</i>	91
----------------------	----



## AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Madame M. SALVIA

et les rapports de

Monsieur M-A. DJEHLAL  
Professeur - Laboratoire Sciences et Génie des Matériaux (LSGM) - Ecole Nationale Polytechnique  
10 avenue Hassen Badi El Harrach - Alger - Algérie

Monsieur F. JACQUEMIN  
Professeur - LUNAM - Université de Nantes - Ecole Centrale de Nantes  
Institut de recherche en Génie civil et Mécanique (GeM) - 37 boulevard du l'Université - BP 406  
44602 SAINT-NAZAIRE cedex

et

Monsieur M. WIECZOROWSKI  
Professeur - Division of Metrology and Measuring Systems - Institute of Mechanical Technology  
Poznan University of Technology - 61-138 Poznan - Pologne

**Monsieur OURAHMOUNE Reda El Hak**

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

**Ecole doctorale MATERIAUX**

Fait à Ecully, le 14 décembre 2012

P/Le directeur de l'E.C.L.  
La directrice des Etudes

